

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von O- sowie N- substituierten Alkinen in ihren Komplexen

## Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

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

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Christopher Timmermann, geb. am 27.09.1990 in Schwerin

Rostock, 25.02.2021



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2017 bis Juli 2020 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Abteilung für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

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

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Nicolai Burzlaff, Department Chemie und Pharmazie, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Jahr der Einreichung: 2021

Jahr der Verteidigung: 2021

## Erklärung

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

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

Rostock, den .....

Christopher Timmermann

## Danksagung

Zu Beginn möchte ich Prof. Dr. Wolfram W. Seidel für die Möglichkeit zur Forschung in einem bisher unbekannteren Thema innerhalb des Arbeitskreises meinen Dank aussprechen. Ich bin dankbar für das entgegengebrachte Vertrauen, die vielen interessanten Gespräche und Vorschläge, sowie für die Freiheit, eigene Ideen umzusetzen und diese in die Thematik einarbeiten zu können. Vielen Dank für die stetige Verfügbarkeit bei Problemen jeglicher Art und der daraus resultierenden positiv gebliebenen Motivation.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern des Arbeitskreises, sowohl den Aktuellen als auch den Ehemaligen, die für eine einmalige familiäre Arbeitsatmosphäre innerhalb des Instituts gesorgt haben. Den ehemaligen Mitarbeitern danke ich für die freundliche Aufnahme bereits zur Bachelorarbeit, für die Einarbeitung in den Laboralltag und die stetige Hilfsbereitschaft in allen möglichen Situationen. Dazu gehören Dr. Julia Jurrat, Dr. Kai Helmdach, Dr. Helge Lange, Dr. Elisa Erdmann und Dr. Stephan Ludwig. Besonders hervorzuheben ist meine Betreuerin sowohl in der Bachelor- als auch der Masterarbeit, Dr. Julia Jurrat. Durch Sympathie und Professionalität hat sie mich auf das eigenständige Arbeiten in der Grundlagenforschung vorbereitet. Es war mir eine Freude, sie bei ihrer Arbeit zu unterstützen.

Den aktuellen Mitgliedern Martin Stürminger, Mareike Hüttenschmidt, Felix Hilmer, Paula Thiem und Nils Pardemann wünsche ich für die Zukunft alles Gute und danke für die freundliche Zusammenarbeit und die offenen Ohren bei alltäglichen Problemen. Mareike sei für die Messung der SEC-Spektren und den Einsatz, diese überhaupt erst in unserem Arbeitskreis möglich zu machen, hervorgehoben.

Beim Thema Neuzugänge danke ich Sven Tiedemann, Dominik Wanitschke und Paula Thiem, die ihre Bachelorarbeit bei mir angefertigt und mir somit nützliche Ergebnisse erbracht haben. Ich hatte stets das Gefühl, sie erreicht und ihnen trotz der mehr oder wenigen erfolgreichen Themen einen guten Einblick in die Grundlagenforschung gegeben zu haben.

Dr. Jörg Harloff und Regina Brosin danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in den betreuten anorganischen Praktika und der Unterstützung in der Durchführung, sodass es für alle ein erinnerungswürdiges Erlebnis war, auch als ehemaliger Student im Praktikum.

Der analytischen Abteilung der Chemie gilt besonderer Dank, denn mit Hilfe ihrer Arbeit konnten die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen detailliert beschrieben werden. Bei Sonderwünschen und Fragen standen sie jederzeit zur Verfügung. Daher möchte ich mich zuerst bei den Mitgliedern der NMR-Abteilung Dr. Dirk Michalik und Heike Borgwaldt für die Vielzahl an verschiedenen Messungen und Sondermessungen wie der Tieftemperatur-NMR-Verfolgung bedanken. Auch den Mitgliedern aus der Abteilung der Röntgenstrukturanalytik

Dr. Alexander Villinger und Isabel Schicht sowie aus dem Arbeitskreis Köckerling Dr. Niels Ole Giltzau gilt mein Dank. Die zahlreichen ausgewerteten Kristallstrukturen wären ohne ihre ehrgeizige Arbeit nicht möglich gewesen. Weiterhin danke ich Torsten Rathsack für die Durchführung der Elementaranalyse und der massenspektrometrischen Abteilung des LIKAT's Dr. Christine Fischer und Sigrun Roßmeisl für die Vermessung verschiedenster Proben.

Der feinmechanischen Werkstatt mit Peter Kumm und Martin Riedel danke ich für die Hilfe bei handwerklichen Problemen und den Ideen, die den Laboralltag leichter gestaltet haben.

Nadja Kohlmann möchte ich als unsere Sekretärin für die nette Hilfsbereitschaft bei zahlreichen bürokratischen Fragen und Angelegenheiten danken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Freunden, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Studiums, für die großartige und unvergessliche Zeit bedanken und hoffe auf langwierige Freundschaften auch nach der Promotion. Meiner Familie möchte ich sowohl für die emotionale und finanzielle Unterstützung als auch für die Motivation danken. Ohne sie wäre das Studium und die damit verbundene Promotion nicht denkbar gewesen.

Zuletzt möchte ich meinem kleinen Zusel danken, die nun seit mehr als einem Jahr mein Leben ein großes Stück lebenswerter gestaltet hat und mich jederzeit in meinem Vorhaben unterstützt.

„Es besitzt einen penetranten, höchst unangenehmen Geruch; das Oeffnen eines Gefäßes mit Cyanallyl reicht hin, die Luft eines Zimmers mehrere Tage lang zu verpesten, weshalb alle Arbeiten mit demselben im Freien vorgenommen werden müssen. [...] Zu weiteren Versuchen hatte ich kein Material mehr und es war mir nicht möglich, neue Mengen Cyanallyl darzustellen, weil von allen Seiten aus der Nachbarschaft des Laboratoriums Klagen über Gestank einliefen.“

-W. Lieke 1859 über die Entdeckung der Isocyanide

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Koordinationschemie von Alkin-Liganden, welche *side-on* an den Wolfram-Präkursor  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Tp}^*$  = Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)-borat) koordinieren. Das Konzept der Donor-substituierten Alkine sollte um die Elemente der zweiten Periode, Stickstoff und Sauerstoff erweitert werden. Im ersten Teil konnten erfolgreich freie Alkine mit Sauerstoff in  $\alpha$ -Position hergestellt, koordiniert und mit Phosphor als zweiten Donor funktionalisiert werden. Erste Untersuchungen zeigten keinen Erfolg bei der Koordination des potentiell redoxaktiven Liganden, sowohl im  $\kappa^2$ -Modus als auch als *pendant-arm* Funktion, an ein weiteres Übergangsmetall. Im zweiten Abschnitt konnte eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften an einem durch eine Etherspaltung am koordinierten Alkin entstandenen Ketenyl-Komplex  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$  beobachtet werden. Besonders nach der Zugabe von Xylyl-Isocyanid konnte eine *migratory insertion* (MI) des koordinierten Isonitrils in die Wolfram-Ketenyl-Bindung entdeckt werden. Der entstandene Komplex wurde mit protischen Nucleophilen umgesetzt und es erfolgte ein Ringschluss zu einem Oxametallazyklus. Der Mechanismus konnte mit spektroskopischen Methoden und DFT-Rechnungen eindeutig aufgeklärt werden. Im dritten Themenblock wurden freie Alkine mit einem silyl-geschützten  $\beta$ -Sauerstoff-Donor synthetisiert und koordiniert. Nach der Funktionalisierung mit Phosphor als zweiten Donor wurde erneut versucht, bimetallische Komplexe zu generieren. Geplante Syntheserouten mit Propargylalkohol als verbrückenden Liganden blieben nach ersten Versuchen erfolglos, jedoch konnte die Reaktivität und die Eigenschaften des Alkins im Wolfram-Komplex genauer beschrieben werden. Im vierten und letzten Kapitel wurden Isocyanide ( $\text{XyNC}$ ,  $t\text{-BuNC}$ ) an einem Wolfram-Präkursor koordiniert und zwei Liganden mit Hilfe von Zink reduktiv gekuppelt. Das entstandene N,N-Donor-Alkin wurde mit  $\text{KO}t\text{-Bu}$  und  $\text{CuO}t\text{-Bu}$  zur Deprotonierung umgesetzt, um gleichzeitig Kupfer als weiteres Metall anzubieten. Im Fall von  $\text{XyNC}$  als eingesetztes Isonitril konnte eine Verbindung mit einer W-Cu Bindung isoliert werden, über die bis zu drei Isonitrile verbrückend binden. Die C,C-Dreifachbindung des Alkins wurde geöffnet. Der dinukleare Komplex konnte vollständig charakterisiert werden.

## Summary

The present thesis deals with the coordination chemistry of alkyne ligands which coordinate *side-on* to the tungsten precursor  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Tp}^*$  = hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)-borate). The concept of donor-substituted alkynes should be extended to include the second period elements, nitrogen and oxygen. In the first part, free alkynes were successfully produced with oxygen in  $\alpha$ -position, coordinated and functionalized with phosphorus as second donor. Initial studies showed no success in coordinating the potentially redox-active ligand, both in the  $\kappa^2$ -mode and as a pendant arm function, to another transition metal. In the second section a variety of interesting properties could be observed on the ketenyl complex  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$ , which was formed by ether cleavage on the coordinated alkyne. Especially after the addition of xylyl isocyanide, a migratory insertion (MI) of the coordinated isonitrile into the tungsten-ketenyl bond could be discovered. The resulting complex was treated with protic nucleophiles and a ring closure occurred to form an oxametallacycle. The mechanism could be clearly clarified with spectroscopic methods and DFT-calculations. In the third topic free alkynes were synthesized and coordinated with a silyl protected  $\beta$ -oxygen donor. After functionalization with phosphorus as a second donor, another attempt was made to generate bimetallic complexes. Planned synthetic pathways with propargylic alcohol as bridging ligand were unsuccessful after initial attempts, however the reactivity and the properties of the alkyne in the tungsten complex could be described in more detail. In the fourth and last chapter, isocyanides ( $\text{XyNC}$ ,  $t\text{-BuNC}$ ) were coordinated on a tungsten precursor and two ligands reductively coupled with the addition of zinc. The resulting N,N-donor alkyne was deprotonated with  $\text{KO}t\text{-Bu}$  and  $\text{CuO}t\text{-Bu}$  to simultaneously offer copper as another metal. In the example of  $\text{XyNC}$  as the isonitrile used, a compound with a W-Cu bond could be isolated, across which up to three isonitriles bind in a bridging manner. The C,C-triple bond of the alkyne was opened. The dinuclear complex could be completely characterized.

# Inhaltsverzeichnis

Erklärung.....	I
Danksagung .....	II
Zusammenfassung.....	IV
Summary.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	VIII
1 Einleitung .....	1
1.1 Stand der Forschung.....	4
1.1.1 Stickstoff-Donoren .....	4
1.1.2 Sauerstoff-Donoren .....	7
1.2 Zielsetzung .....	11
2 Koordinationschemie der $\alpha$ -O-substituierten Alkin-Komplexe .....	12
2.1 Synthese der $\alpha$ -O-substituierten Alkine .....	12
2.2 Darstellung und Eigenschaften der halogenierten Neutralkomplexe.....	15
2.3 Phosphorsubstitution am Alkin der Neutralkomplexe und Potential als redoxaktive Liganden.....	22
3 Eigenschaften und Reaktivität des W-Ketenyl-Komplexes.....	27
3.1 Stabilität von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$ als 16 VE-Verbindung .....	27
3.2 Reaktivität des Ketenyl-Liganden.....	32
3.3 <i>Migratory Insertion</i> am Ketenyl-Wolfram-Komplex .....	37
3.4 Redoxchemie der metallazyklischen Komplexe.....	53
4 Koordinationschemie der $\beta$ -O-substituierten Alkin-Komplexe .....	60
4.1 Synthese geschützter $\beta$ -O-substituierten Alkine und ihrer Komplexe .....	60
4.2 Darstellung polynuklearer Komplexe.....	70
5 Darstellung von N,N-Donor-substituierten Alkin-Komplexen .....	74
5.1 Reduktive Kupplung von Isocyaniden am Komplex.....	74
5.2 N,N-Donor-substituierte Alkine als potentielle Brückenliganden.....	82
6 Zusammenfassung .....	95

7 Anhang.....	101
7.1 Arbeitstechnik .....	101
7.2 Synthesvorschriften.....	103
7.3 Krystallographische Daten .....	137
7.4 Literaturverzeichnis.....	147
7.5 Lebenslauf .....	152

## Abkürzungsverzeichnis

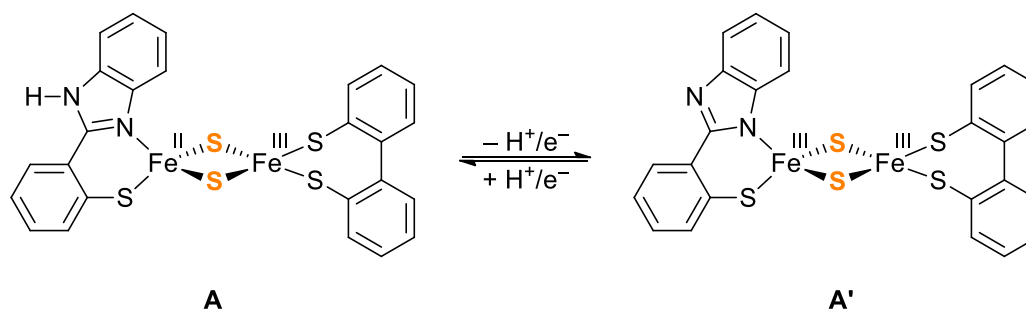
<b>Äq.</b>	Äquivalent	<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropylamid
<b>Ar</b>	Aryl	<b>LUMO</b>	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<b>ATR</b>	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (Substitution), Multipllett (NMR)
<b>ber.</b>	berechnet	<b>Me</b>	Methyl
<b>Bn</b>	Benzyl	<b>MHz</b>	Megahertz
<b>br</b>	<i>broad</i> (IR, NMR)	<b>MI</b>	<i>migratory insertion</i>
<b>COD</b>	Cyclooctadien	<b>MS</b>	Massenspektrometrie/-spektrum
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>NacNac</b>	1,3-Diketiminat
<b>Cp*</b>	Decamethylcyclopentadienyl	<b>NBO</b>	<i>natural bond orbital</i>
<b>CV</b>	Zyklovoltammetrie	<b><i>n</i>-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>δ</b>	Chemische Verschiebung (NMR)	<b>NMR</b>	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>d</b>	Dublett (NMR)	<b>Nu</b>	Nukleophil
<b>DC</b>	Dünnschichtchromatogramm	<b>o</b>	<i>ortho</i> (Substitution)
<b>DCM</b>	Dichlormethan	<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<b>DCE</b>	1,2-Dichlorethan	<b>p</b>	<i>para</i> (Substitution)
<b>dd</b>	Doppeldublett	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>DEPT</b>	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> (NMR)	<b>Phen</b>	Phenanthrolin
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie	<b>PE</b>	Petrolether
<b>DMAP</b>	4-Dimethylaminopyridin	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>DME</b>	1,2-Dimethoxyethan	<b>q</b>	Quartett (NMR)
<b>DMF</b>	Dimethylformamid	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>DPV</b>	<i>differential pulse voltammetry</i>	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>EA</b>	Elementaranalyse	<b>SEC</b>	Spektroelektrochemie
<b>ECE</b>	<i>electron transfer-chemical reaction-electron transfer</i>	<b>sep</b>	Septett (NMR)
<b>ECP</b>	<i>effective core potential</i>	<b>TBA</b>	Tetrabutylammonium
<b>ESI</b>	Elektrospray-Ionisation	<b>TBDPS</b>	<i>tertiär</i> -Butyldiphenylsilyl
<b>Et</b>	Ethyl	<b><i>t</i>-Bu</b>	<i>tertiär</i> -Butyl
<b><i>et al.</i></b>	<i>et alii/alliae</i> (und andere)	<b>TES</b>	Triethylsilyl
<b>ex.</b>	<i>excess</i> (Überschuss)	<b>theo.</b>	theoretisch
<b>Fc</b>	Ferrocen	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>gef.</b>	gefunden	<b>TMEDA</b>	Tetramethylethylendiamin
<b>GGW</b>	Gleichgewicht	<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>HMDS</b>	Hexamethyldisilazan	<b>Tol</b>	Toluol
<b>HMBC</b>	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> (NMR)	<b>Tp'</b>	Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
<b>HOMO</b>	<i>highest occupied molecular orbital</i>	<b>Tp*</b>	Hydridotris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)borat
<b>HSQC</b>	<i>heteronuclear single quantum correlation</i> (NMR)	<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>IM</b>	Intermediat	<b>VE</b>	Valenzelektron
<b><i>i</i>-Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl	<b>vs</b>	<i>very strong</i> (IR)
<b>IR</b>	Infrarot	<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
<b>J</b>	Kopplungskonstante (NMR)	<b>Xy</b>	2,6-Dimethylphenyl (Xylyl)

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz Hz	Megahertz Hertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d h min	Tag Stunde Minute	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$ $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

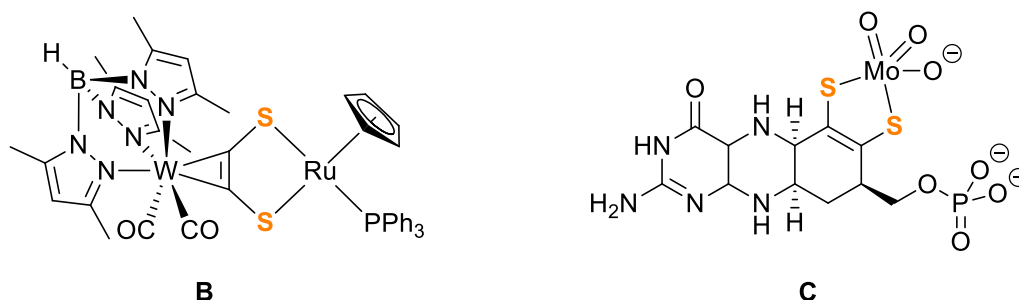
## 1 Einleitung

Die Wechselwirkung und elektronische Kommunikation zwischen Übergangmetallzentren, verknüpft über einen Linker innerhalb eines polynuklearen Komplexes, ist in der Organometall- und Komplexchemie ein aktuelles und viel diskutiertes Forschungsthema. Prominente Beispiele aus dem Bereich der Bioanorganik sind eisenhaltige clusterbasierte Ferredoxine, deren Fe-Zentralatome über verbrückende Thiolen-Einheiten miteinander verknüpft sind. Durch dieses Bindungsmotiv können die Metalle redoxaktiv miteinander wechselwirken und so verschiedenste Reaktionen in Organismen katalysieren. Ferredoxine sind in den Mitochondrien des menschlichen Körpers, Chloroplasten von Pflanzen und Bakterien zu finden.<sup>[1-7]</sup> Sie wirken als Elektronenüberträger innerhalb von biologischen Redoxreaktionen. Als Beispiel sei eine Modellstruktur des 2004 entdeckten Proteins mitoNEET abgebildet, welches sich in der äußeren Membran von Mitochondrien befindet und einen protonengekoppelten Elektronentransfer zeigt.<sup>[8-11]</sup>



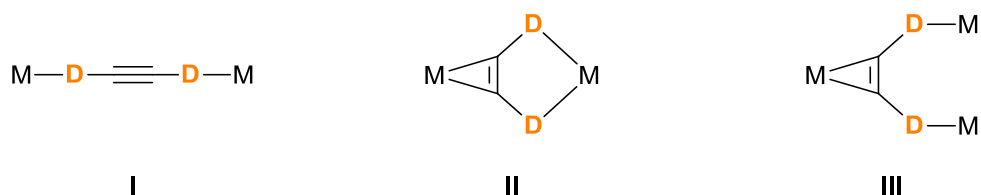
**Schema 1:** Protonengekoppelter Elektronentransfer an einer Modellstruktur des Proteins mitoNEET.

Die Kooperativität zwischen Metallen kann häufig als Beziehung zwischen einem redoxaktiven Liganden, der ein Übergangsmetall im Rückgrat besitzt, und einem weiteren Metall definiert werden. Dabei können wie in der Verbindung **A** in Schema 1 gemischtvalente Verbindungen auftreten. Die Verknüpfung zweier oder mehrerer Metallzentren sollte über einen möglichst kleinen konjugativen Liganden erfolgen, um eine starke Wechselwirkung zu gewährleisten. Kandidaten für diese Art von Liganden sind Donor-substituierte Alkine, die das Hauptthema der vorliegenden Arbeit bilden. Im Arbeitskreis SEIDEL wurde 2005 Acetylendithiolat als Brückenligand veröffentlicht, der eine Alkin-Koordination an ein Wolframzentrum auf der einen Seite und auf der anderen Seite eine chelatartige Koordination über zwei Schwefelatome an ein Ruthenium zeigt (Abbildung 1, links).<sup>[12]</sup> Die Bindung über Schwefelatome an ein Metallzentrum ist neben den Ferredoxinen aus einem anderen Beispiel der Natur, dem Molybdän-Cofaktor, bekannt, welches in verschiedenen Enzymen biochemische Reaktionen katalysiert.<sup>[13,14]</sup> Der in der folgenden Abbildung dargestellte Koordinationsmodus des Alkins in Verbindung **B** lässt sich als  $\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'$ -Bindungsmodus beschreiben.



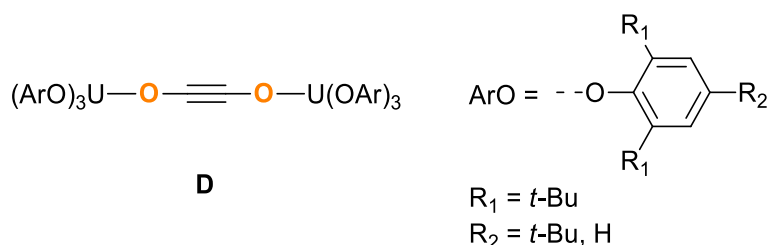
**Abbildung 1:** Acetylendithiolat als verbrückender Ligand in einem dinuklearen Komplex **B** und Molybdän-Cofaktor **C** als Koordinationsverbindung aus Molybdopterin und einem Molybdän-Oxid.

Dieser ermöglicht einen sehr kurzen Metall-Metall-Abstand, der beispielsweise unter den Abstand zweier Eisenzentren mit 5.1 Å im Berliner Blau reichen kann.<sup>[15]</sup> Durch die über den ungesättigten planaren Chelating des Brückenliganden delokalisierte Elektronendichte entsteht eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren und eröffnet so interessante Redox Eigenschaften im polynuklearen Komplex. Die möglichen Koordinationsmodi, die ein  $\alpha$ -Donor-substituiertes Alkin eingehen kann, sind in Abbildung 2 dargestellt.



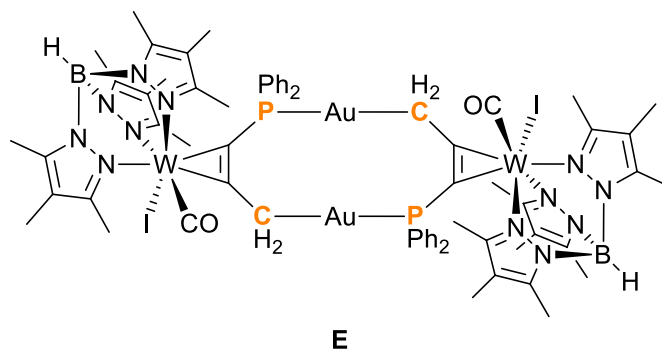
**Abbildung 2:** Mögliche Bindungsmodi für  $\alpha$ -Donor-substituierte Alkine mit zwei oder drei Übergangsmetallen.

Bei **I** handelt es sich um eine *end-on* Koordination der Donoratome des Alkins. Die ungesättigte CC-Bindung ist koordinativ nicht relevant. Als Beispiel für den Bindungsmodus **I** sei folgend der von CLOKE und ARNOLD isolierte dinukleare Uran-Komplex **D** gezeigt.<sup>[16]</sup> Durch Einwirkung von CO-Druck auf  $U(OAr)_3$  kam es zu einer C-C-Bindungsknüpfung zwischen zwei CO-Molekülen, die über den Sauerstoff an jeweils ein Uranzentrum koordinieren.



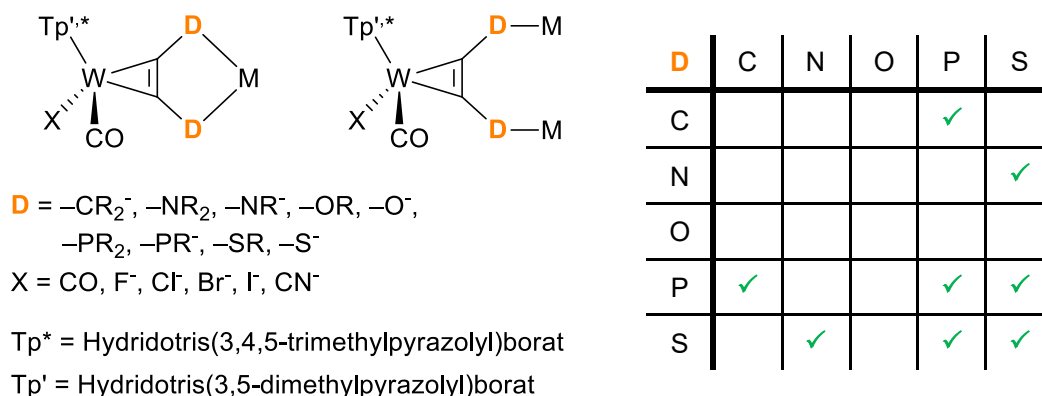
**Abbildung 3:** Beispiel von CLOKE und ARNOLD für ein *end-on* koordiniertes Donor-substituiertes Alkin.

Der Koordinationsmodus **III** konnte unter anderem in der Dissertationsarbeit von LANGE beobachtet werden, in welcher als verbrückender Ligand ein P,C-substituiertes Alkin zum Einsatz kam und Gold durch Zugabe von *n*-BuLi und  $(Me_2S)AuCl$  über jeweils ein Donoratom eines Komplexes koordiniert wurde.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 4:** Beispiel von LANGE für den Bindungsmodus III eines Donor-substituierten Alkins.

In den letzten Jahren wurde die Chemie rund um die Wolfram-Alkin-Komplexe und ihrem Potential als redoxaktive Liganden tiefergehend untersucht und erweitert. Eine Möglichkeit, die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe zu modifizieren, ist neben der Änderung der Ligandensphäre am Metallzentrum selbst, die Einführung neuer Donoratome am Alkin in symmetrischen oder unsymmetrischen Kombinationen. In Abbildung 5 sind die bisher synthetisierten und die potentiell möglichen Donoratomkombinationen der  $\alpha$ -substituierten Alkine, koordiniert an einem Wolfram-Präkursor, tabellarisch dargestellt.



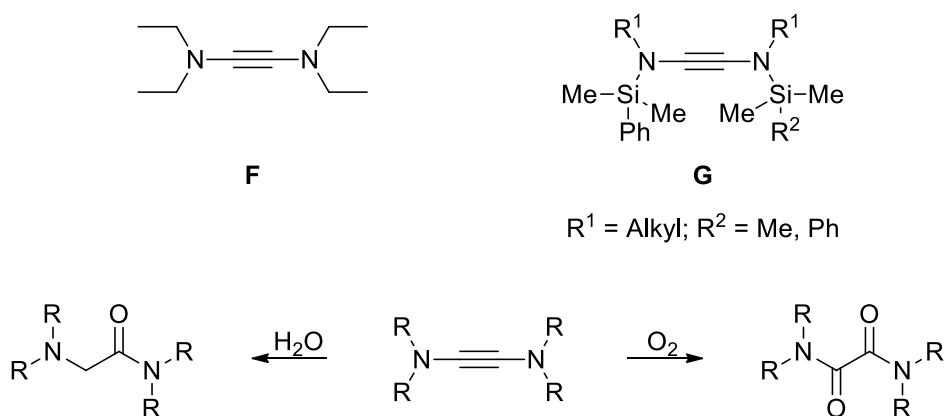
**Abbildung 5:** Mögliche Kombinationen aus Donoren der zweiten und dritten Periode am Alkin eines Wolfram-Präkursors mit variabler Ligandensphäre. Rechts sind tabellarisch die bisher erfolgreich isolierten Donorkombinationen in polynuklearen Komplexen gezeigt.

Im Arbeitskreis SEIDEL gelang es, polynukleare Komplexe zu isolieren und sie auf ihre elektrochemischen Eigenschaften bezüglich der Metall-Metall-Kooperativität über den Brückenliganden zu untersuchen.<sup>[18–22]</sup> Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufgabe, die Lücken der Tabelle in Abbildung 5 zu füllen. Das Konzept der Wolfram-Alkin-Komplexe soll um die Donoren der zweiten Periode, Stickstoff und Sauerstoff erweitert werden. Donor-Alkin-Komplexe beschränken sich nicht nur auf Wolfram als Metallzentrum. In den vergangenen Jahren konnten verschiedenste Alkin-Komplexe mit unter anderem Molybdän<sup>[23,24]</sup> und Niob<sup>[25]</sup> als Metallzentrum hergestellt werden. Wolfram hat neben dem Kostenfaktor gegenüber den meisten Übergangsmetallen den Vorteil, sehr stabile *side-on* Koordinationen des Alkins auszubilden und so eine gute Handhabung zu gewährleisten.

## 1.1 Stand der Forschung

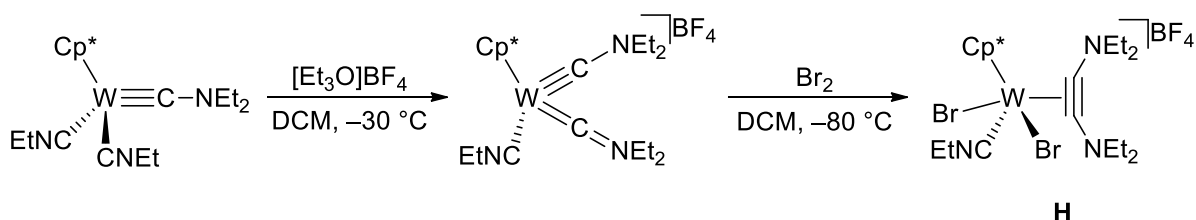
### 1.1.1 Stickstoff-Donoren

Freie N,N-Donor-substituierte Alkine sind in der Literatur meist als tertiäre Amine zu finden. Bis(diethylamino)acetylen **F** von VIEHE ist eines der ersten isolierten Bis(amino)acetylene und konnte durch Zugabe von Lithiumdiethylamid zu einer Lösung von 1,1-Dichloro-2-fluoroethylen bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewonnen werden.<sup>[26]</sup> Neben Alkylgruppen am Stickstoff ist es möglich, auch Si-Schutzgruppen einzuführen. **G** konnte durch Reaktion eines Isocyanides mit Lithiumdimethylphenylsilan in Anwesenheit eines Trialkylchlorosilans isoliert werden.<sup>[27]</sup> Die Alkine sind gegenüber Sauerstoff und Wasser nicht stabil, denn sie zeigen Additionsreaktionen an die C,C-Dreifachbindung.<sup>[28,29]</sup>



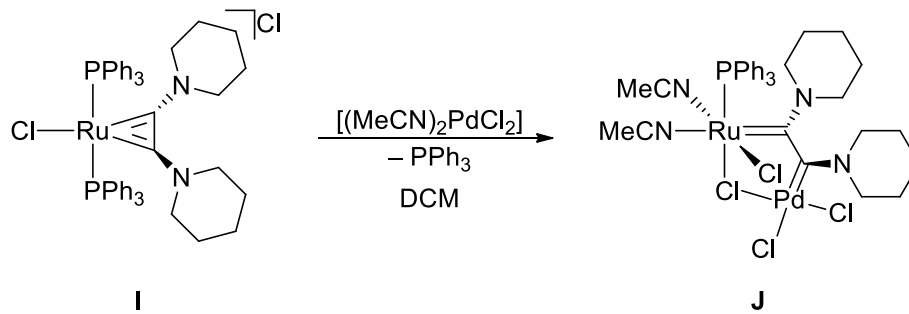
**Schema 2:** Ausgewählte Beispiele für tertiäre Bis(amino)acetylene und ihre Reaktivität mit Wasser und Sauerstoff.

Ein koordiniertes Bis(diethylamino)acetylen kann durch eine Kupplung von Carbin-Liganden am Metalltemplat erhalten werden. FILIPPOU isolierte einen Wolfram-Komplex **H**, an dem durch die oxidative Addition von Brom eine reduktive Kupplung ausgelöst wurde. Zuvor wurde zur Bildung der zweiten Carbins der Komplex mit einem Meerweinsalz umgesetzt, welches den Stickstoff eines Isonitril-Liganden alkyliert.<sup>[30]</sup>



**Schema 3:** Synthese eines *side-on* koordinierten Bis(diethylamino)acetylen durch reduktive Kupplung zweier Aminocarbine.

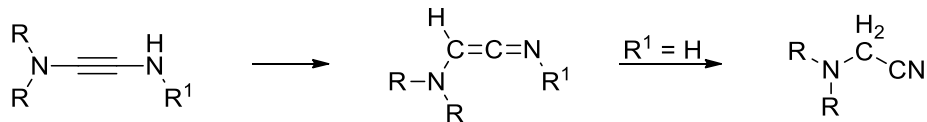
Der Arbeitsgruppe TAMM gelang es, freies Bis(piperidino)acetylen herzustellen und durch die Substitution von PPh<sub>3</sub> an [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zu koordinieren. Es wurde versucht, über die Stickstoffatome eine Koordination zu einem weiteren Metall zu erhalten, indem zu **I** der Komplex [(MeCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] zugegeben wurde.



**Schema 4:** Reaktion des *side-on* koordinierten tertiären Bis(amino)acetylen mit einem Pd-Präkursor nach TAMM.

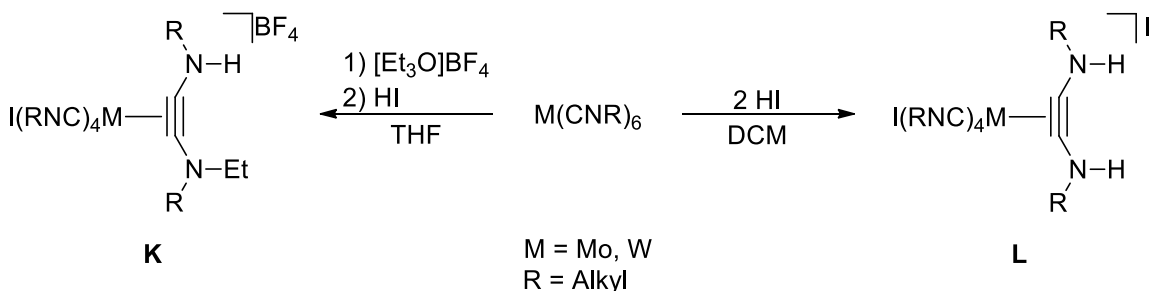
Der  $\kappa^2$ -Bindungsmodus **II** aus der Abbildung 2 wurde erwartet, jedoch bindet lediglich nur ein C-Atom des Alkins und die Stickstoffatome sind aufgrund der geringen Nucleophilie nicht an einer koordinativen Bindungsbildung beteiligt.<sup>[31,32]</sup>

Daher sind für den Aufbau polynuklearer Komplexe, deren Zentren über den Stickstoff des Alkins miteinander verknüpft werden sollen, nucleophilere N-Donoren von Interesse. Dazu können sekundäre Aminoacetylene eingesetzt werden, die koordiniert an einem Komplex deprotoniert werden könnten und so den nucleophilen Charakter des Stickstoffs durch die verbleibende negative Ladung deutlich erhöhen. Freie sekundäre Bis(amino)alkine sind nicht zugänglich, da sie durch eine Wanderung des am Amin gebundenen H-Atoms entlang der Dreifachbindung intrinsisch instabil sind.<sup>[28,29]</sup>



**Schema 5:** Intramolekulare Protonenwanderung in einem sekundären (primär, wenn  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) Aminoacetylen.

Dennoch sind sie *side-on* koordiniert als Liganden in Metallkomplexen zu finden. So konnte die Arbeitsgruppe um FILIPPOU Komplexe mit sekundären Bis(amino)acetylenen und Molybdän oder Wolfram als Metallzentren isolieren. Je nach Wahl des am Stickstoff eines Isonitrils angreifenden Elektrophils konnten sowohl ein (**K**) als auch zwei (**L**) sekundäre Stickstoff-Donoren am Alkin erhalten werden. Die Kupplung zweier Isonitrile erfolgte reaktiv durch die Oxidation des Metalls.<sup>[33,34]</sup>

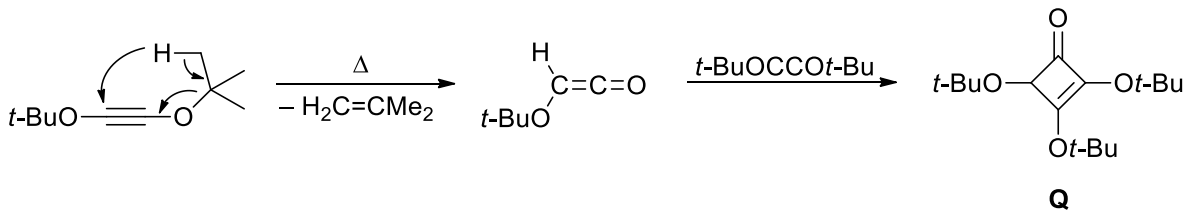


**Schema 6:** Synthese *side-on* koordinierter Bis(amino)acetylene an einem Wolfram- oder Molybdänzentrum mit variabler Anzahl an sekundären Stickstoff-Donoren.



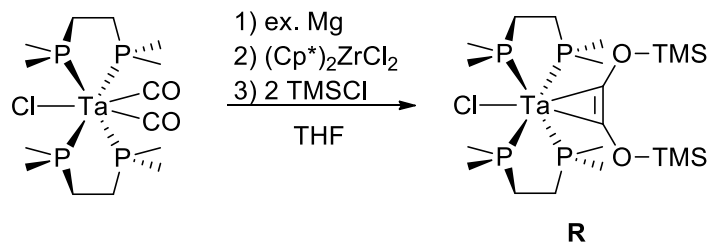
### 1.1.2 Sauerstoff-Donoren

In der Literatur deutlich weniger bekannt ist die Koordinationschemie von Alkinen mit Sauerstoff-Donoren in  $\alpha$ -Position. Ein Grund ist unter anderem die schwere Zugänglichkeit freier Sauerstoff-Alkine. Ähnlich wie die zuvor genannten freien Aminoacetylene zeigen sie eine mangelnde Stabilität unter Standardbedingungen. Bis(alkoxy)acetylene sind nur bei tiefen Temperaturen stabil.<sup>[29,39]</sup>



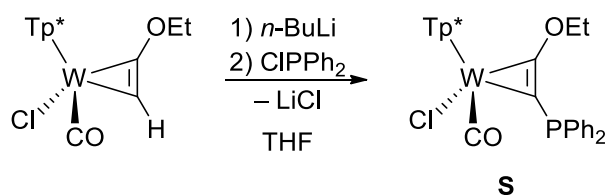
**Schema 10:** Thermische Instabilität eines Bis(organooxy)acetylen.

Das dargestellte Beispiel von SERRATOSA zeigt eine Protonenwanderung in Bis(*tert*-butoxy)acetylen, die die Bildung eines Ketens und Abspaltung einer *t*-Bu-Gruppe zur Folge hat. Das Keten addiert an ein weiteres sich in der Lösung befindliches Alkin und bildet das zyklische Keton **Q**. In der Metallorganik werden daher solche Alkine durch reduktive Kupplung zweier CO-Liganden am Metallzentrum dargestellt, wie der bereits erwähnte dinukleare Uran-Komplex **D** zeigt. Auf diese Weise gelang es LIPPARD, an einem Tantal-Komplex ein *side-on* koordiniertes Bis(trimethylsilyloxy)acetylen herzustellen.<sup>[40]</sup>



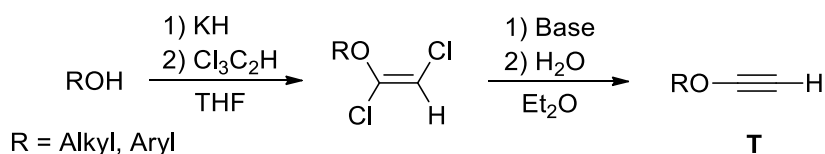
**Schema 11:** Reduktive Kupplung zweier CO-Liganden zur Bildung eines *side-on* koordinierten Bis(trimethylsilyloxy)acetylen.

Die Synthese von freien Alkinen, die nur einen Sauerstoff in  $\alpha$ -Position besitzen, ist eine weitere Möglichkeit, Komplexe mit einem koordinierten  $\alpha$ -Sauerstoff-Alkin herzustellen. Acetylene dieser Art sind wie die Bis(alkoxy)acetylene thermisch instabil, eignen sich jedoch deutlich besser für die Handhabung im Labor. In meiner Masterarbeit wurde gezeigt, dass das kommerziell erhältliche Ethoxyacetylen an den Wolfram-Präkursor  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  koordiniert werden konnte.<sup>[38]</sup> Durch einen Halogenid/CO Austausch mit anschließender Deprotonierung wurde angelehnt an die Syntheseroute von HELMDACH durch Zugabe von  $\text{ClPPh}_2$  ein *side-on* koordiniertes Alkin hergestellt, das als Donorkombination Sauerstoff und Phosphor in  $\alpha$ -Position besitzt.<sup>[41]</sup>



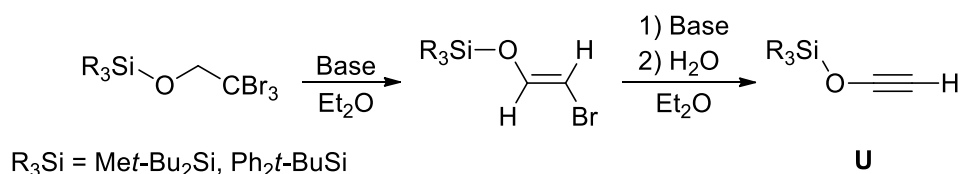
**Schema 12:** Synthese eines *side-on* koordinierten Alkins mit O,P-Donoren in  $\alpha$ -Position.

Weitere Acetylene mit einem  $\alpha$ -Sauerstoffatom sind auf präparativem Wege zugänglich. Dabei variiert die Schutzgruppe am Sauerstoff. Neben Alkylgruppen wie im zuvor dargestellten Beispiel besteht die Möglichkeit, auch Arylfunktionen einzuführen.<sup>[42,43]</sup> Dazu wird von einem Alkoholat ausgegangen, welches durch Umsetzung mit Trichlorethylen das dargestellte Alken in Schema 13 bildet. In der nächsten Synthesestufe wird zuerst eine starke Base und im Anschluss Wasser zugegeben, um das Alkin **T** mit einem terminalen Wasserstoff zu erhalten.



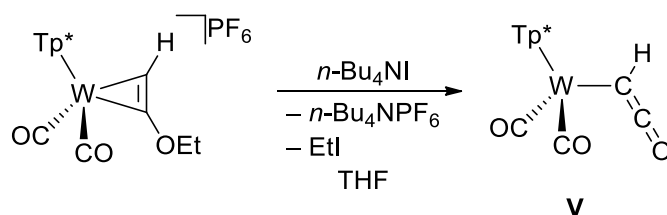
**Schema 13:** Syntheseroute für ein freies Sauerstoff-Alkin mit einem terminalen Proton und variablen Rest R.

Der Erhalt eines terminalen Protons dient der in Schema 12 dargestellten Strategie, weitere Donoren am koordinierten Alkin einzuführen. Andere organische Reste eignen sich nicht in dieser Position. Silylgruppen können ausgehend von silyliertem Tribromethanol am Sauerstoff des Alkins erhalten werden.<sup>[44,45]</sup>



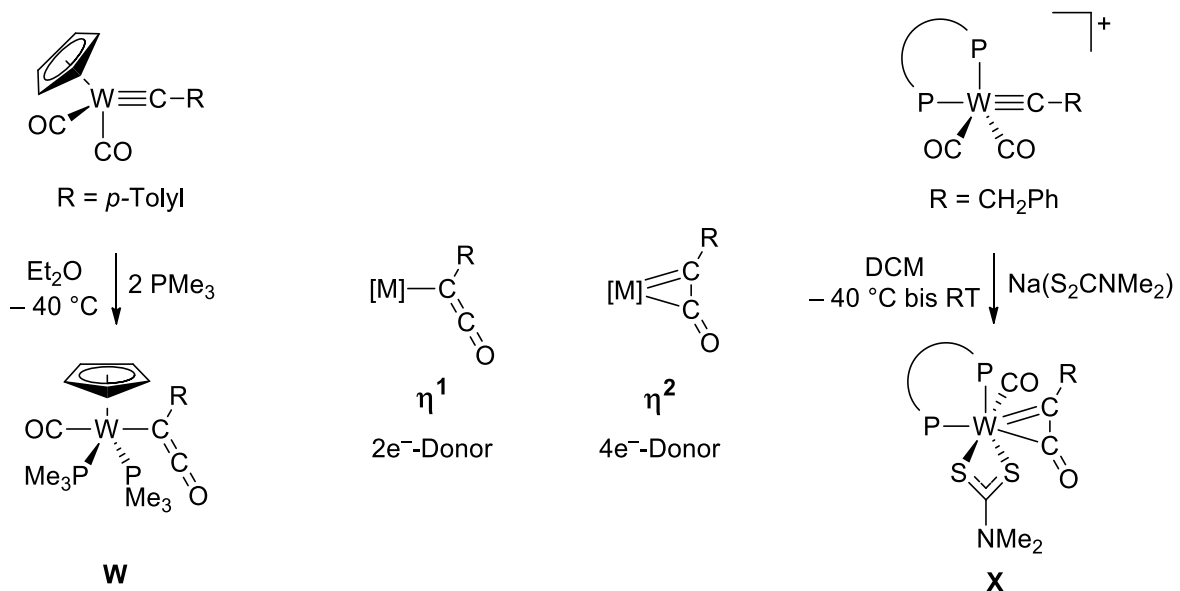
**Schema 14:** Darstellung silylierter Sauerstoff-Alkine.

Auf dem Syntheseweg zum Komplex **S** (Schema 12) wurde beim Versuch eines CO/I<sup>-</sup>-Austauschs eine Verbindung isoliert, die sich als  $\eta^1$ -Ketenyl-Komplex beschreiben lässt. Die Reaktion mit I<sup>-</sup> führte bevorzugt zu einer Etherspaltung.<sup>[38]</sup>



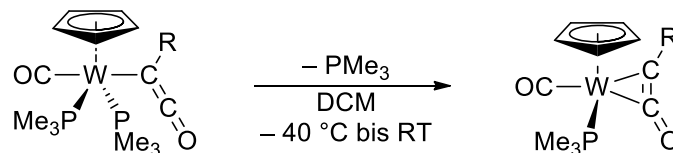
**Schema 15:** Synthese eines  $\eta^1$ -Ketenyl-Komplexes durch Etherspaltung am koordinierten Alkin.

Dem Komplex sollte in dieser Arbeit mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Als formaler 16 VE-Komplex zeigt die Verbindung eine erstaunliche Stabilität. In der Literatur ist kein *end-on* Ketenyl-Komplex bekannt, bei dem am koordinierten C-Atom des Liganden lediglich nur ein Wasserstoffatom zu finden ist. TEMPLETON stellte dazu bereits theoretische Betrachtungen an, um die Reaktivität und Eigenschaften eines solchen Komplexes vorauszusagen.<sup>[46]</sup>



**Schema 16** Klassifikation literaturbekannter Ketenyl-Wolfram-Komplexe nach der Haptizität des Ketenyl-Liganden. (Links Beispiel von KREIBL, Rechts von TEMPLETON).

In der Regel werden Ketenyl-Liganden durch die Wanderung eines Carbonyls entlang einer Metall-Carbin-Bindung hergestellt und können dabei sowohl als  $2e^-$ -Donor  $\eta^1$ - oder als  $4e^-$ -Donor  $\eta^2$ -koordiniert vorliegen.<sup>[47]</sup> KREIBL beobachtete die Bildung eines  $\eta^1$ -Ketenyl-Liganden bei der Umsetzung eines Carbin-Komplexes mit monodentaten Phosphanliganden (Schema 16, links).<sup>[48]</sup> Das Beispiel von TEMPLETON zeigt die Reaktion mit Dimethyldithiocarbamat, welches CO in einem Carbin-Komplex verdrängt.<sup>[49]</sup> Dabei bildet sich ein  $\eta^2$ -Ketenyl-Ligand (Schema 16, rechts).



**Schema 17:** Temperaturabhängige Haptizität des Ketenyl-Liganden.

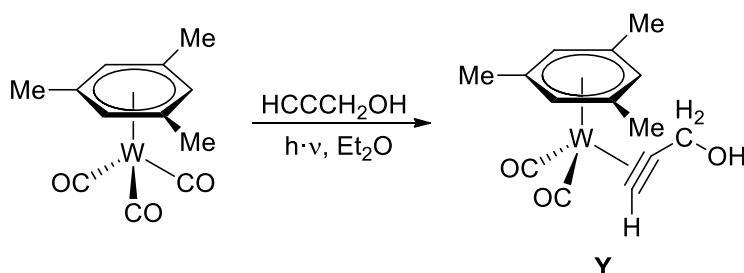
Der entstandene  $\eta^1$ -Ketenyl-Komplex **W** von KREIBL ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Wird die Verbindung auf RT erwärmt, kommt es zum Verlust eines Trimethylphosphins und der Ketenyl-Ligand lagert sich zu einer  $\eta^2$ -Verbindung um.

Eine Alternative zu den  $\alpha$ -O-substituierten Alkinen stellen die Propargylalkohole mit Sauerstoff in  $\beta$ -Position dar. Ein großer Vorteil ist die leichte Zugänglichkeit und hohe Stabilität dieser Acetylene.



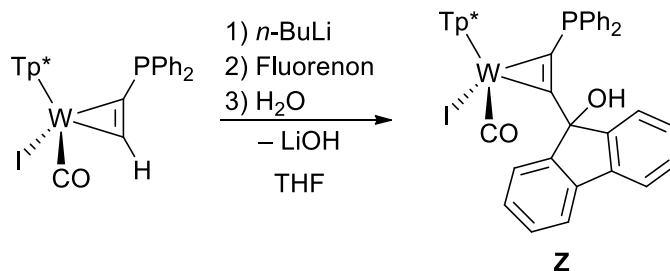
**Abbildung 6:** Vergleich eines verbrückenden Alkins mit Sauerstoff in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position im dinuklearen Komplex.

Der Einschub einer Methylengruppe lässt bei geringerer Ringspannung eine schwächere elektronische Kommunikation zwischen den Metallen eines dinuklearen Komplexes zu. Die  $sp^3$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs in  $\alpha$ -Position verhindert eine Delokalisation der Elektronendichte über das gesamte Alkin als Brückenligand. Potentielle polynukleare Komplexe sind dennoch möglich. Eine *side-on* Koordination an einen Wolfram-Präkursor konnte die Arbeitsgruppe um KRIVYKH beobachten.<sup>[50]</sup>



**Schema 18:** *Side-on* Koordination eines Propargylalkohols durch Bestrahlung mit UV-Licht.

Die alkoholische Funktion kann durch geeignete Schutzgruppen gegenüber Deprotonierungsreagenzien geschützt werden, um die Einführung eines Phosphans nach Schema 12 zu ermöglichen.<sup>[51–53]</sup> LANGE konnte einen  $\beta$ -Sauerstoff-Donor am Komplex durch Deprotonierung eines bereits koordinierten Acetylens und anschließender Zugabe eines Ketons gewinnen.<sup>[54]</sup>



**Schema 19:** Einführung eines  $\beta$ -Sauerstoffs am bereits koordinierten Alkin durch Reaktion mit einem Keton.

## 1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, basierend auf dem bisherigen Stand der Forschung zur Synthese von  $\alpha$ -Donor-substituierten Alkin-Komplexen, die Reihe der Donoren um die Elemente der zweiten Periode, Stickstoff und Sauerstoff sowohl in  $\alpha$ - als auch in  $\beta$ -Position zu erweitern und näher zu untersuchen. Die Aufgabenstellung umfasste folgende Bereiche:

- 1.) Die Erweiterung des Synthesekonzeptes für  $\alpha$ -Sauerstoff Donoren in Wolfram-Alkin-Komplexen mit benachbarter Phosphan-Substitution am Alkin
- 2.) Untersuchungen zu den Eigenschaften und der Reaktivität des Ketenyl-Liganden in der Verbindung  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$
- 3.) Möglichkeit zur Entwicklung eines Konzeptes für Sauerstoff-Donoren in  $\beta$ -Position und deren Einsatz als Brückenliganden am Beispiel von Propargylalkohol
- 4.) Die Darstellung eines Alkins am Komplex mit zwei sekundären Aminofunktionen in  $\alpha$ -Position über die Kupplung von koordinierten Isocyaniden

Synthetisierte Alkin-Komplexe sollten in ihren redoxchemischen Eigenschaften, Reaktivitäten und der Möglichkeit zur Bildung mehrkerniger Komplexe sowohl untereinander, als auch mit den bereits bekannten Donor-Alkin-Komplexen des Wolframs verglichen werden. Ob der aus der eigens angefertigten Masterarbeit synthetisierte O,P-Alkin-Komplex **S** als potentieller Ligand für die Katalyse einsetzbar ist, sollte weiter untersucht werden. Zusätzlich sollte das zugrunde liegende Konzept mit redoxaktiven Phosphan und einer *pendant-arm* Sauerstoff-Gruppe um andere Ethergruppen und Alkine mit Sauerstoff in  $\beta$ -Position erweitert werden.

Neben der Entwicklung neuer Syntheserouten zur Einführung weiterer Donorkombinationen am Wolfram-Alkin-Komplex sollten die Eigenschaften und die Stabilität des isolierten 16-VE Ketenyl-Komplexes **V** weiter untersucht werden. Da der Ketenyl-Ligand als Prototyp seiner Klasse aufgefasst werden kann, war die Reaktivität des Liganden von großem Interesse.

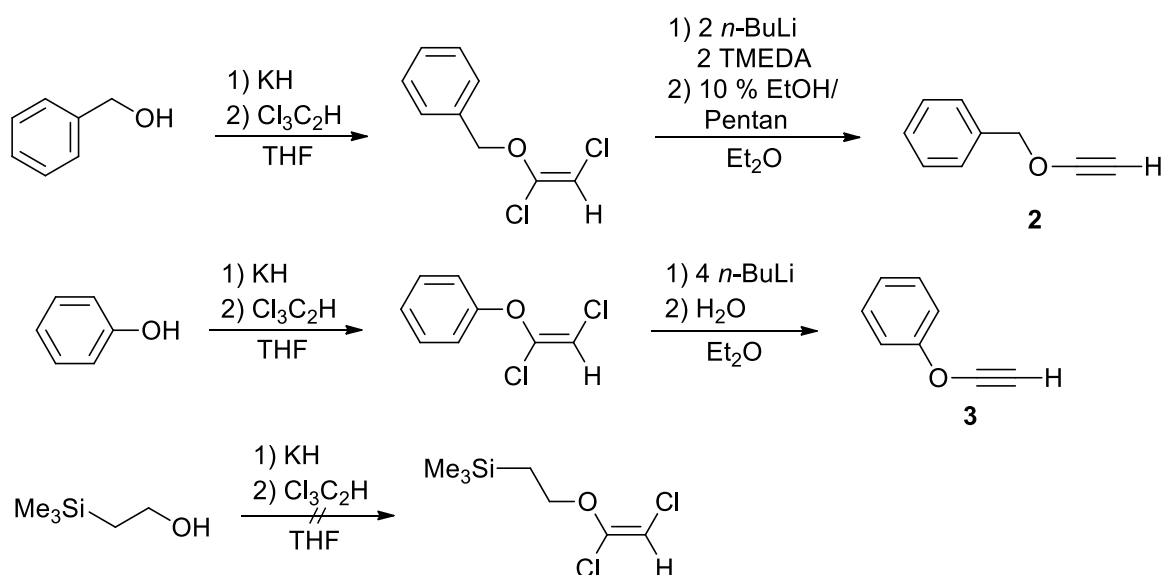
Sollte eine reduktive Kupplung von koordinierten Isocyaniden erfolgreich durchgeführt werden, galt es im Fall von sekundären Aminogruppen im Alkin, diese zu deprotonieren und den Brückenliganden zugänglich für die Koordination an ein weiteres Metall zu machen.

Sowohl einkernige als auch die gewünschten mehrkernigen Verbindungen galt es vollständig mit den möglichen Analysemethoden zu charakterisieren. Für die Aufklärung der molekularen Strukturen sollten sowohl die NMR-Spektroskopie sowie multinukleare NMR-Techniken als auch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angewendet werden. Mechanistische und auch strukturelle Studien sollten mit Hilfe von DFT-Rechnungen untermauert werden, um einen besseren Einblick in die jeweiligen zu untersuchenden Vorgänge zu geben.

## 2 Koordinationschemie der $\alpha$ -O-substituierten Alkin-Komplexe

### 2.1 Synthese der $\alpha$ -O-substituierten Alkine

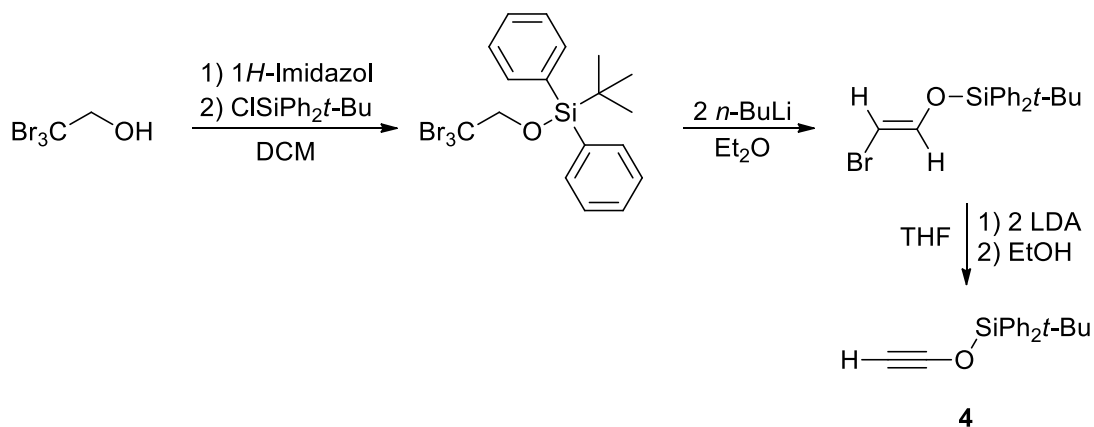
Das Konzept, Ethylethynylether (**1**) mit Phosphan Substitution als potentiellen Brückenliganden einzusetzen, konnte bisher nicht erfolgreich realisiert werden. Spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen hatten gezeigt, dass der  $\alpha$ -O-Donor nicht als *pendant-arm* Funktion an ein weiteres Metallzentrum von ausgewählten Präkursoren koordinieren konnte. Um das Konzept der  $\alpha$ -O-Alkin-Komplexe zu erweitern und mögliche Alternativen zu **1** zu erhalten, sollten neue Acetylene mit anderen Schutzgruppen über die Syntheserouten von DANHEISER und HASHMI hergestellt werden (Schema 20).<sup>[42,43]</sup> Während Ethoxyacetylen käuflich erwerblich und für eine gewisse Zeit stabil ist, müssen andere  $\alpha$ -O-Alkine für Folgereaktionen frisch hergestellt und direkt umgesetzt werden.



**Schema 20:** Synthese der  $\alpha$ -O-substituierten Alkine **2** und **3**.

Ethynylbenzylether (**2**) und Ethynylphenylether (**3**) wurden aus dem Alkylalkohol beziehungsweise Phenol synthetisiert. Letztere wurden als THF-Lösung in eine Suspension von KH in THF tropfenweise zugegeben, um ein Alkoholat zu erhalten. Nach Rühren über Nacht, war ein weißer, schaumiger Rückstand zu erkennen, der im Anschluss bei ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit Trichlorethylen umgesetzt wurde. Wegen des elektronenziehenden Charakters der Halogene ist die nukleophile Substitution am  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom möglich. Die so entstandenen Alkene konnten durch säulenchromatographische Reinigung erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Die farblosen Öle besitzen einen charakteristischen Geruch und sind zur Lagerung bei  $8\text{ }^\circ\text{C}$  geeignet. Die Verbindungen konnten im Vergleich mit den Literaturwerten eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Reaktionen hatten eine Ausbeute von im Durchschnitt 80 %. Die Wahl der Schutzgruppen fiel auf bereits bekannte Vertreter, denn Benzylgruppen sind am Beispiel eines Schwefel-Donors durch

Reduktion mit  $\text{KC}_8$  entferntbar.<sup>[55]</sup> Ethyl-TMS-Gruppen können bei milderer Bedingungen selektiv mit Fluoriden entfernt werden.<sup>[56]</sup> Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute aus Schema 20 ebenso auf 2-(Trimethylsilyl)ethanol übertragen. Zwar reagierte die Verbindung mit  $\text{KH}$ , jedoch konnten nach der Zugabe von Trichlorethylen lediglich nicht weiter analysierte Nebenprodukte, die laut NMR-Studien keine TMS-Gruppe trugen, gefunden werden. Die Reaktion zum Alken mit genannter Schutzgruppe blieb erfolglos. Trotz alledem konnten die Alkine **2** und **3** nach Zugabe von  $n\text{-BuLi}$  zu den Alkenen (bei **2** nur mit Hilfe von TMEDA) synthetisiert werden. Die gelben Lösungen wurden nach der Reaktion von ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  auf ca.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Temperatur wurde für 2 h gehalten und anschließend mit Wasser oder einer Mischung aus EtOH und Pentan gequenchet. Das Zwischenprodukt, welches als lithiierte Spezies vorlag, wurde dabei protoniert. Da die Alkine einer schnellen Zersetzung unterliegen, wurden in der Reaktionslösung befindliche Nebenprodukte zügig mit Wasser extrahiert und alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer bis ca. 700 mbar ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) entfernt. Die zurückgebliebenen gelblichen Öle wurden direkt für Folgereaktionen eingesetzt. Zusätzlich zu den Alkinen **2** und **3** wurde **4** mit einer Silylgruppe am Sauerstoff synthetisiert (Schema 21).<sup>[44,45]</sup> Die *tert*-Butyldiphenylsilylgruppe zeichnet sich durch die milde selektive Abspaltung durch Fluoride und hohe Stabilität gegenüber Wasser und säulenchromatographischer Reinigung aus. Verbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Silylgruppen sind weniger stabil und damit nicht ausreichend langlebig.



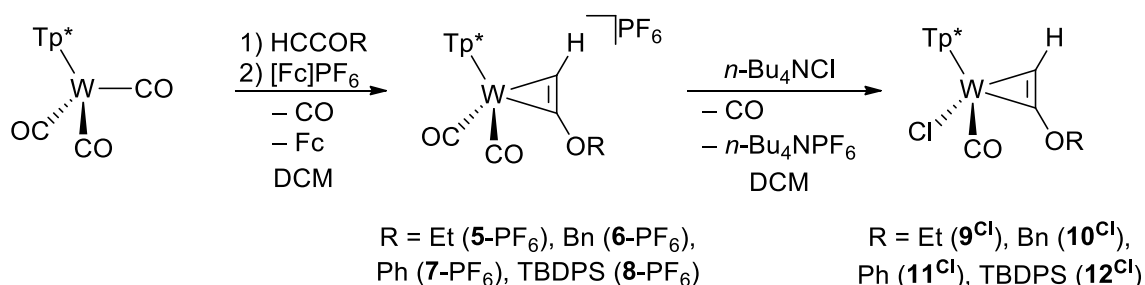
**Schema 21:** Synthese des silylgeschützten  $\alpha$ -O-substituierten Alkins **4**.

Als Edukt wurde Tribromethanol genutzt, welches zuerst mit *tert*-Butyl(chloro)diphenylsilan in Anwesenheit von 1*H*-Imidazol bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt wurde. Der durch Säulenchromatographie isolierte silylgeschützte Alkohol wurde im Anschluss bei ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten  $n\text{-BuLi}$  umgesetzt, um das Alken zu generieren. Nebenprodukte wurden mit Wasser extrahiert. Die über  $\text{KCO}_3$  getrocknete organische Phase wurde säulenchromatographisch gereinigt und anschließend am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Alken wurde mit einer Ausbeute von 48 % als weißer Feststoff erhalten und konnte, verglichen mit den Literaturwerten, eindeutig

NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>[44,45]</sup> Wie auch bei den anderen Alkenen ist hier eine Lagerung bei 8 °C möglich. Für die Synthese von **4** wurde eine LDA-Lösung in THF frisch hergestellt. Das Alken wurde langsam zugetropft. Nach 1 h wurde auf ca. –80 °C gekühlt und EtOH zum quenchen der Lösung zugegeben. Ein gelbes charakteristisch riechendes Öl blieb nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan zurück. Eine Auswertung NMR-spektroskopischer Daten war bei den Alkinen **2-4** nicht möglich, da sie während der Messungen bereits einer Zersetzung unterlagen. Die frisch synthetisierten Alkine wurden daher ausgehend von einer 50 %igen Reinheit direkt für Folgereaktionen eingesetzt.

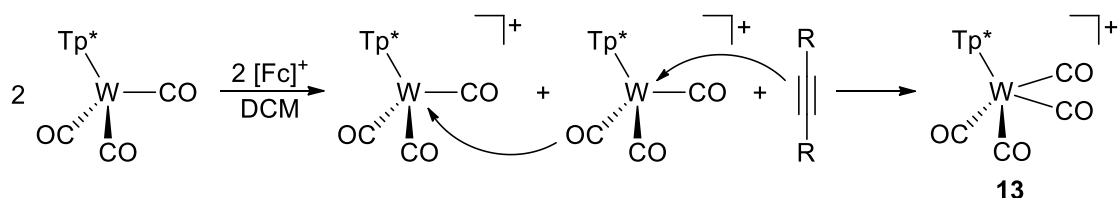
## 2.2 Darstellung und Eigenschaften der halogenierten Neutralkomplexe

Die Synthese von *side-on* Alkin-Komplexen der freien Alkine **2-4** sollte auf dem gleichen Reaktionspfad wie die Koordination von Ethylethynylether (**1**) erfolgen.<sup>[38]</sup> Eine generelle Syntheseroute ist in Schema 22 abgebildet. Die Bildung eines Neutralkomplexes ist notwendig, um in späteren Reaktionen das terminale H-Atom deprotonieren und weitere Donoren am Alkin einführen zu können. Als Präkursor wurde der im Arbeitskreis nach Literatursynthesen hergestellte Komplex  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  verwendet.<sup>[57-59]</sup> Die Verbindung wurde in Anwesenheit des Alkins bei 0 °C mit  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  oxidiert.<sup>[60]</sup> Durch den Verlust eines Elektrons ist die  $\pi$ -Rückbindung zu den Carbonyl-Liganden geschwächt. Der entstehende 16 VE-Komplex kann nun ein CO als  $2e^-$ -Donor gegen ein Alkin im Sinne eines  $4e^-$ -Donors substituieren. Durch den Ligandenaustausch erreicht die Verbindung eine stabile 18 VE-Konfiguration in Form eines kationischen Komplexes.



**Schema 22:** Syntheseroute zum Neutralkomplex mit Chlorid und dem  $\alpha$ -O-substituierten Alkin.

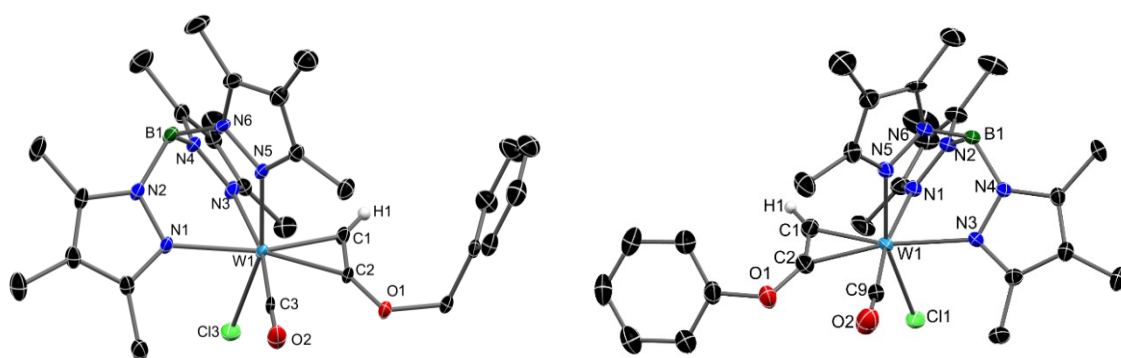
Die Zugabe von  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  muss portionsweise (über 1 h) und nach der Zugabe des Alkins erfolgen, da ansonsten  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_4]^+$  (**13**) entsteht. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Alkine kann während der Reaktion freiwerdendes CO besser an den Komplex koordinieren, bevor ein Carbonyl gegen ein Alkin substituiert wird (Schema 23). Um die Nebenreaktion möglichst zu unterdrücken, ist ein langsames Zugeben des Oxidationsmittels bei 0 °C und eine gute Reinheit des Alkins notwendig. Das erhaltene kationische Zwischenprodukt wurde durch Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  vom Großteil des entstandenen Ferrocens befreit.



**Schema 23:** Bildung von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_4]^+$  (**13**) bei zu schneller Zugabe von  $[\text{Fc}]^+$  oder einer unteräquivalenten Einwaage des zu koordinierenden Alkins.

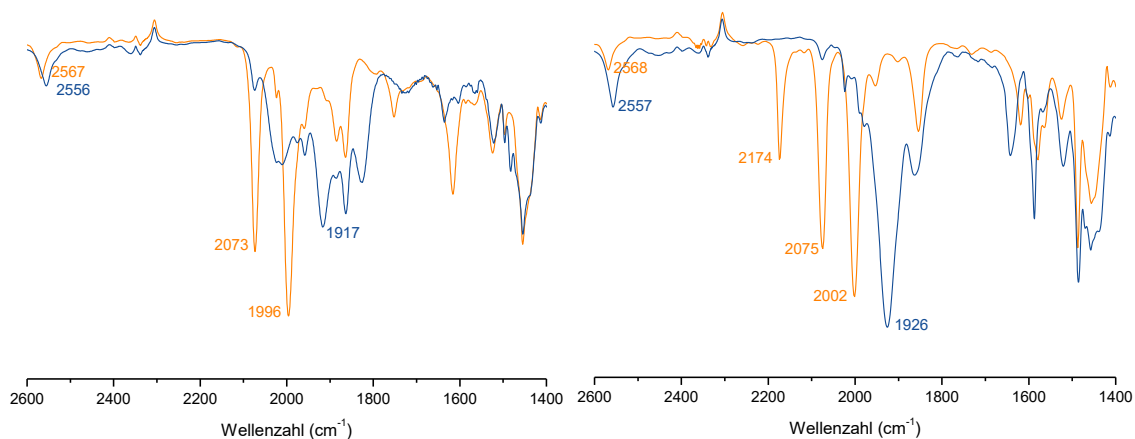
Im Anschluss wurde der Rückstand mit  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  umgesetzt, um den gewünschten Neutralkomplex zu generieren. Bis auf den Komplex **12**<sup>Cl</sup> konnten alle Verbindungen nach Schema 22 erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Warum das silylierte Alkin **4** keine

Koordination an dem Präkursor einging, lässt sich an verschiedenen Sachverhalten begründen. Das eingesetzte Alkin konnte nur in einer Reinheit von etwa 60 % erhalten werden. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wurde zum Teil das Alken als Edukt der Alkinsynthese ausfindig gemacht. Da es sich hauptsächlich um ein Produkt/Edukt-Gemisch handelte, sollte sich dennoch der gewünschte Komplex in geringen Mengen bilden. Ein aufgenommenes IR-Spektrum der Reaktion zeigte Wolframtetracarbonyl **13** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2113, 2036, 1942 \text{ cm}^{-1}$ ) als einziges Produkt. Demnach wird vermutet, dass es aufgrund der sterisch zu anspruchsvollen *tert*-Butyldiphenylsilylgruppe nicht möglich war, eine Koordination des Alkins an das Wolframzentrum hervorzurufen. Die oxidierte Spezies reagierte mit sich selbst zum kationischen Komplex **13** (Schema 23).



**Abbildung 7:** Molekülstrukturen der Verbindungen **10<sup>Cl</sup>** (links) und **11<sup>Cl</sup>** (rechts) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Verbindungen **10<sup>Cl</sup>** und **11<sup>Cl</sup>** konnten nach erfolgreicher säulenchromatographischer Reinigung als Einkristalle durch Überschichten einer DCM-Lösung des Produktes mit Pentan erhalten werden. Die Ausbeute bei **10<sup>Cl</sup>** ist mit 7 % deutlich kleiner als die von **11<sup>Cl</sup>** mit 49 %. Die Ursache für die große Differenz scheint in der Reaktion zur Bildung der Neutralkomplexe nach Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl zu liegen.



**Abbildung 8:** Links: IR-Spektren vom Rohprodukt von **10<sup>Cl</sup>** (blau) 1 h nach Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl und Edukt **6**-PF<sub>6</sub> (orange) in DCM. Rechts: IR-Spektren vom Rohprodukt von **11<sup>Cl</sup>** (blau) nach Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (ÜN rühren) und Edukt **7**-PF<sub>6</sub> (orange) in DCM.

Die IR-Spektren der Reaktionsverfolgung sind in Abbildung 8 gezeigt. Zu sehen ist, dass nach vollständig abgelaufener Reaktion im rechten Rohproduktspektrum von **11<sup>Cl</sup>** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1926 \text{ cm}^{-1}$ ) viel eindeutiger ein Produkt zu identifizieren ist als im dargestellten linken Spektrum von **10<sup>Cl</sup>** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1917 \text{ cm}^{-1}$ ). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Alkin **2** mit einer Bn-Gruppe möglicherweise eher einer Zersetzung als **3** mit einer Ph-Gruppe unterliegt und es deshalb zu ungewünschten Nebenreaktionen kommt. Aufgrund der Zugabe eines Überschusses der Alkine ist im Spektrum des Zwischenproduktes **7-PF<sub>6</sub>** die noch vorhandene intensive Bande des freien Alkins **3** ( $\tilde{\nu}_{\text{CC}} = 2174 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen und zeigt somit eine bessere Stabilität gegenüber **2**.

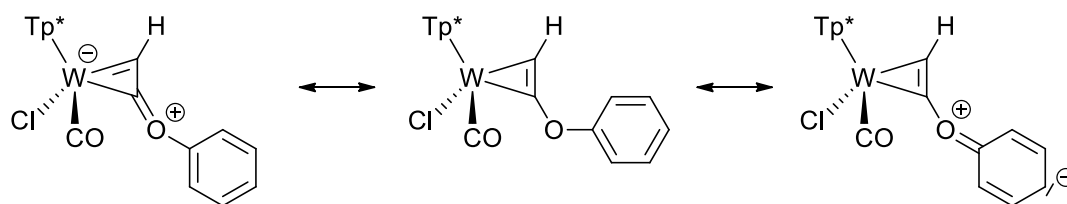
Die Neutralverbindungen **9<sup>Cl</sup>**-**11<sup>Cl</sup>** wurden miteinander verglichen, um spektroskopische und strukturelle Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Schutzgruppen am Sauerstoff aufzudecken. Der Vergleich ausgewählter Bindungslängen- und Winkel der Kristallstrukturen ist in Tabelle 1 gelistet.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **9<sup>Cl</sup>**-**11<sup>Cl</sup>**.

	<b>9<sup>Cl</sup></b> (OEt)	<b>10<sup>Cl</sup></b> (OBn)	<b>11<sup>Cl</sup></b> (OPh)
W1-C1	<b>2.041(5)</b>	<b>2.025(4)</b>	<b>2.026(4)</b>
W1-C2	<b>2.057(5)</b>	<b>2.044(4)</b>	<b>2.018(5)</b>
C1-C2	1.274(7)	1.303(5)	1.260(7)
C2-O1	<b>1.320(6)</b>	<b>1.327(4)</b>	<b>1.357(6)</b>
O1-Et/Bn/Ph	<b>1.486(6)</b>	<b>1.480(4)</b>	<b>1.406(6)</b>
W1-C5/C3/C9	1.963(5)	1.947(4)	1.957(5)
C5/C3/C9-O2	1.121(6)	1.160(5)	1.138(6)
W1-C11/Cl3	2.4390(11)	2.4265(10)	2.4295(11)
W1-N3/N1	2.246(3)	2.251(3)	2.247(3)
W1-C2-O1	<b>147.3(4)</b>	<b>144.8(3)</b>	<b>144.0(4)</b>

Auffallend ist, dass mit stärkerem arylischen Charakter der Schutzgruppe die durchschnittliche Bindungslänge zwischen Alkin und Metallzentrum kürzer wird. Die Ursache könnte im Wechselspiel aus +M und -I-Effekt des Sauerstoffatoms liegen. Der +M-Effekt in den Phenolsubstituenten konkurriert mit dem in das Metall, was die  $\pi$ -Rückbindung möglicherweise stärkt. Gleichzeitig wird die Bindungslänge C2-O1 größer und der Winkel W1-C2-O1 kleiner. Ein sterischer Effekt kann ausgeschlossen werden, denn der O-substituierte Teil des Alkins steht in *trans* Stellung zum Tp\*-Liganden (siehe Abbildung 7). Die im Schema 24 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen, welche je nach Schutzgruppe mehr oder weniger

unterschiedlich nach Lewis gewichtet sind, könnten die strukturellen und spektroskopischen Unterschiede erklären. Das Wechselspiel der elektronischen Effekte ist ebenso in der Bindung O1-Et/Bn/Ph zu erkennen, denn mit höherem arylischen Charakter wird diese kürzer.



**Schema 24:** Mesomere Grenzstrukturen der Verbindung **11<sup>Cl</sup>**.

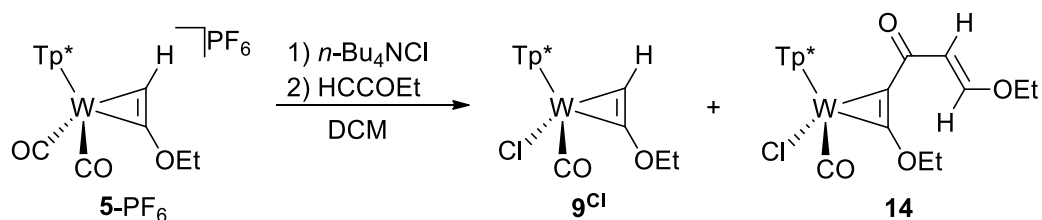
Um die beobachteten Eigenschaften detaillierter zu beschreiben, wurden die spektroskopischen Daten der Verbindungen **9<sup>Cl</sup>**-**11<sup>Cl</sup>** miteinander verglichen (Tabelle 2). Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie, IR- und NMR-Spektroskopie konnten direkte Informationen über die elektronische Situation am Wolframzentrum gewonnen werden.

**Tabelle 2:**  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen der W-gebundenen C-Atome, Energien der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum in THF und  $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$ -Redoxpotentiale in DCM (0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  der Verbindungen **9<sup>Cl</sup>**-**11<sup>Cl</sup>**.

	<b>9<sup>Cl</sup></b> (OEt)	<b>6<sup>Cl</sup></b> (OBn)	<b>11<sup>Cl</sup></b> (OPh)
W-CO (ppm)	230.4	230.2	230.2
W-C-O (ppm)	216.5	216.5	214.7
W-C-H (ppm)	175.6	176.0	177.3
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1920	1921	1926
E ( $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$ ) (V)	-0.03	-0.02	0.00

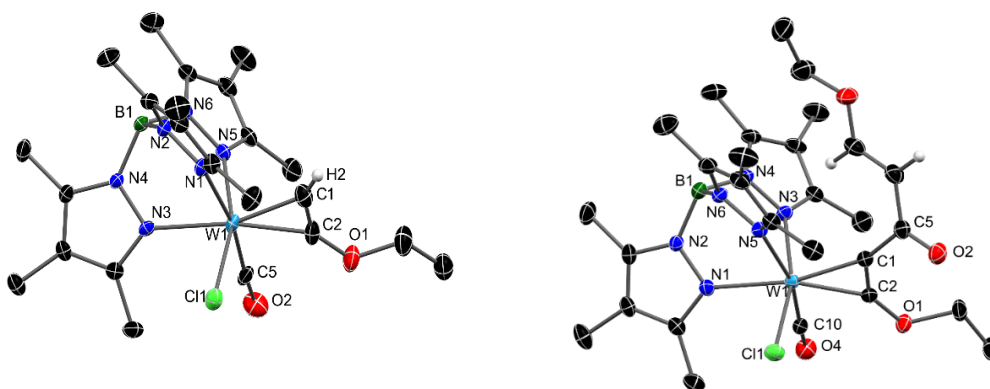
Während die Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der einzelnen Verbindungen kaum Unterschiede zeigen, lässt sich in den Energien den CO-Valenzen und in der Lage der Redoxpotentiale der Wolframzentren ein minimaler Trend erkennen. In Übereinstimmung mit den zuvor genannten strukturellen Eigenschaften wird mit höherem arylischen Charakter die Elektronendichte am Metall geringfügig niedriger. Sowohl das Redoxpotential  $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$  als auch die Bindungsordnung des Carbonyl-Liganden erhöht sich.

Bei der erneuten Synthese des Neutralkomplexes **9<sup>Cl</sup>** konnte das Nebenprodukt **14** isoliert werden, welches durch Wandern des frei werdenden CO-Liganden zum Alkin und eine anschließende Addition eines weiteren Alkins gebildet wurde. Vermutet wird, dass es zur Entstehung von **14** nur kommt, wenn ein großer Überschuss des Alkins eingesetzt wird.



**Schema 25:** Bildung der Nebenproduktes **14** aus der Reaktion zu **9<sup>Cl</sup>**.

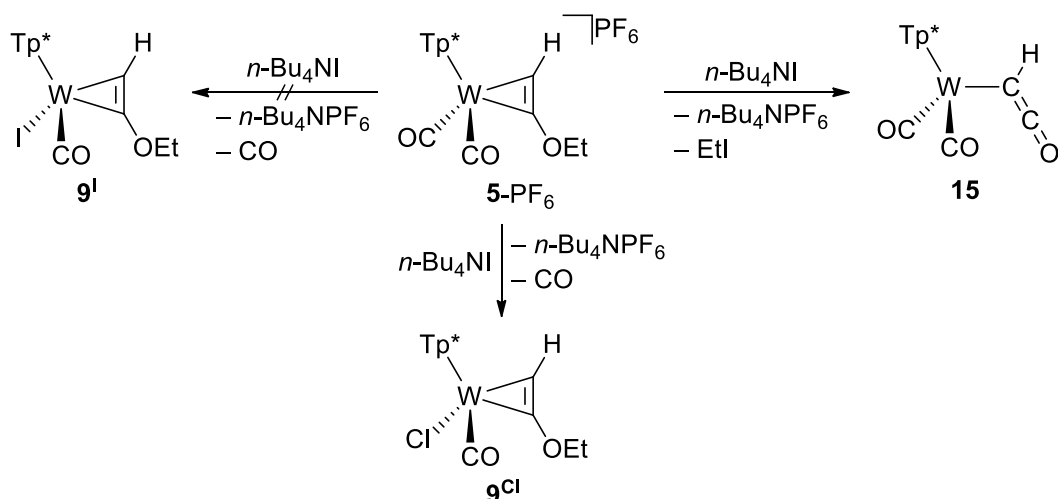
Die Reaktion wurde wiederholt, um das Nebenprodukt vollständig charakterisieren zu können. Mit einer Ausbeute von 3 % war der Anteil im Vergleich zum Produkt **9<sup>Cl</sup>** (35 %) gering. Durch Isolierung des kationischen Zwischenproduktes **5-PF<sub>6</sub>** kann die Nebenreaktion unterdrückt werden. Charakteristisch für **14** ist die im IR-Spektrum deutlich erkennbare Schwingung der Doppelbindung der Ketogruppe ( $\tilde{\nu}_{C=O} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ). In Abbildung 9 ist die molekulare Struktur von **14** im Vergleich zur bereits synthetisierten Verbindung **9<sup>Cl</sup>** dargestellt.



**Abbildung 9:** Molekülstrukturen der Verbindungen **9<sup>Cl</sup>** (links) und **14** (rechts) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme der Alkin- und Alken-H's wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Zu sehen ist, dass, nicht wie erwartet, der sterisch größere Rest von **14** *trans* zum  $\text{Tp}^*$ -Liganden steht, sondern *cis* in der Tasche des  $\text{Tp}^*$ -Liganden sitzt. Es wird vermutet, dass nach der Substitution von CO gegen  $\text{Cl}^-$  der frei werdende Carbonyl-Ligand an die terminale Position des Alkins wandert und im Anschluss als Kohlenstoffmonoxid freigesetzt wird. Ist jedoch noch freies Alkin in der Lösung zugegen, so wird, durch die Addition eines zweiten Alkins, der ehemalige CO-Ligand als Ketogruppe funktionalisiert.

In Vorarbeiten zum Thema der  $\alpha$ -O-substituierten Alkin-Komplexe konnte beobachtet werden, dass das kationische Zwischenprodukt **5-PF<sub>6</sub>** mit koordiniertem Ethylethynylether (**1**) in Gegenwart von Iodid nicht zum Komplex **9<sup>I</sup>** reagierte.



**Schema 26:** Reaktivität von **5-PF<sub>6</sub>** mit *n*-Bu<sub>4</sub>NI in DCM.

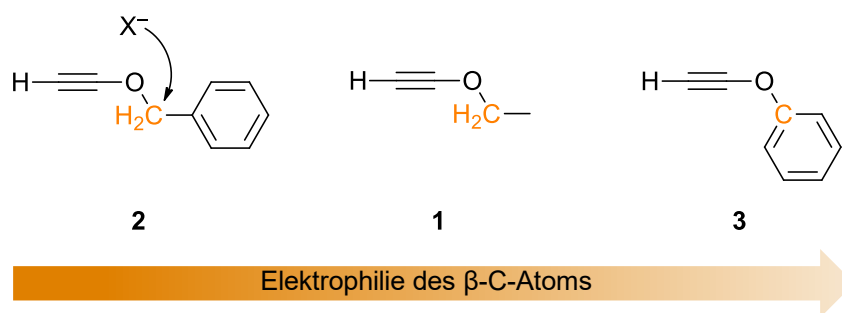
Die Synthese in DCM führte zum Chlorid-Komplex **9<sup>Cl</sup>**. Die Chlorid-Abstraktion aus DCM in Gegenwart von Halogeniden höherer Perioden konnte bereits im AK SEIDEL beobachtet werden.<sup>[61]</sup> Als Hauptprodukt wurde jedoch der Komplex **15** mit einem  $\eta^1$ -Ketenyl-Liganden isoliert. Das Iodid ist in der Lage, die Ethergruppe zu spalten und so den stabilen 16 VE-Komplex zu generieren. Die Verbindung konnte säulenchromatographisch gereinigt und vollständig charakterisiert werden. Die Reaktivität und Eigenschaften des Komplexes **15** werden im Kapitel 3 thematisiert.

Aufgrund dieser Erkenntnis stellte sich die Frage, ob eine ähnliche Reaktivität mit anderen Halogeniden und den verschiedenen Komplexen **5-7-PF<sub>6</sub>** gefunden werden kann. Dazu wurden die Verbindungen **X-PF<sub>6</sub>** zusätzlich mit F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> als *n*-Bu<sub>4</sub>N-Salze umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Neben den entstandenen und tabellierten Produkten ist ein Trend hinsichtlich der Bildung des Ketenyl-Liganden ersichtlich.

**Tabelle 3:** Übersicht über die Reaktivität der einzelnen kationischen Komplexe (links) mit verschiedenen Halogeniden in THF (Ausnahme Cl<sup>-</sup> in DCM). Ausgegraut sind Verbindungen, die entweder eine zu geringe Ausbeute besaßen oder aufgrund von vielen Nebenprodukten nicht isoliert wurden.

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
<b>5-PF<sub>6</sub></b> (OEt)	<b>9<sup>F</sup></b>	<b>9<sup>Cl</sup></b>	<b>9<sup>Br</sup></b>	<b>15</b>
<b>6-PF<sub>6</sub></b> (OBn)	<b>10<sup>F</sup></b>	<b>10<sup>Cl</sup></b>	<b>10<sup>Br</sup>/15</b>	<b>15</b>
<b>7-PF<sub>6</sub></b> (OPh)	–	<b>11<sup>Cl</sup></b>	<b>11<sup>Br</sup></b>	<b>11<sup>I</sup></b>

Da der O-gebundene Kohlenstoff der Schutzgruppe für die Spaltung vom Halogenid nukleophil angegriffen wird, spielen Art der Gruppe und elektronenziehende Effekte eine wichtige Rolle. Durch den mesomeren Effekt des Aromaten in der Benzylgruppe kann das verknüpfende C-Atom am leichtesten von Halogeniden angegriffen werden (Schema 27).



**Schema 27:** Die  $\alpha$ -O-substituierten Alkine geordnet nach Elektrophilie des O-bindenden Kohlenstoffs der Schutzgruppe.

Die Bildung des Ketenyl-Komplexes setzte bei **6**-PF<sub>6</sub> teilweise schon beim Einsatz von Bromid ein, während die Etherspaltung bei Verbindung **5**-PF<sub>6</sub> nur durch Zugabe von Iodid erfolgte (siehe Tabelle 3). **7**-PF<sub>6</sub> geht keine Spaltung des Ethers ein, denn das O-gebundene C-Atom sitzt im Ring des Aromaten und ist für einen nukleophilen Angriff nicht attraktiv genug. Jedoch konnte von der Gruppe **11**<sup>X</sup> (OPh) neben der Chlorid-Verbindung kein weiterer Komplex mit einem Halogenid in einer akzeptablen Reinheit isoliert werden. Nicht weiter untersuchte Nebenreaktionen scheinen Vorrang vor der CO/X-Substitution zu besitzen. In der Verbindungsklasse **10**<sup>X</sup> konnte der Fluorid-Komplex mit einer Ausbeute von 9 % erhalten werden. Bei **9**<sup>X</sup> gelang es, alle Halogenid-Komplexe bis auf die Iodid-Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren.

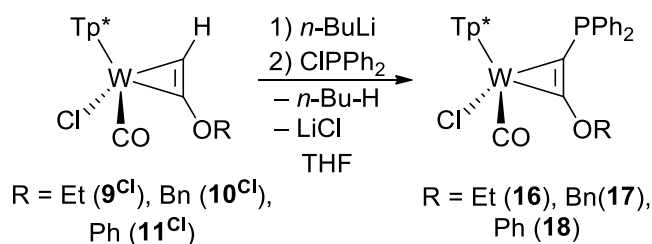
**Tabelle 4:** Energien der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum in THF und W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup>-Redoxpotentiale in DCM (0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) vs. Fc/Fc<sup>+</sup> der Verbindungen **9**<sup>F-Br</sup>.

	<b>9</b> <sup>F</sup>	<b>9</b> <sup>Cl</sup>	<b>9</b> <sup>Br</sup>
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	1901	1920	1925
E (W <sup>II</sup> /W <sup>III</sup> ) (V)	-0.19	-0.03	-0.01

Die Komplexe **9**<sup>F-Br</sup> wurden zykovoltammographisch vermessen und mit Hilfe der IR-Bande der CO-Valenzschwingung in eine spektrochemische Reihe eingeordnet (Tabelle 4). Der Komplex **9**<sup>F</sup> besitzt sowohl die niedrigste Wellenzahl als auch das geringste Redoxpotential. Aufgrund des kleinen Ionenradius des Fluorids und kurzen M-F-Bindung ist die  $\pi$ -Donorwirkung offenbar dominant. F<sup>-</sup> ist schlechter polarisierbar als die anderen Halogenide, was dazu führt, dass mehr e<sup>-</sup>-Dichte am Metallzentrum verbleibt. Daher ist **9**<sup>F</sup> am leichtesten zu oxidieren und zeigt im Vergleich der Redoxpotentiale die größte Differenz zum nächstgrößeren Halogenid.

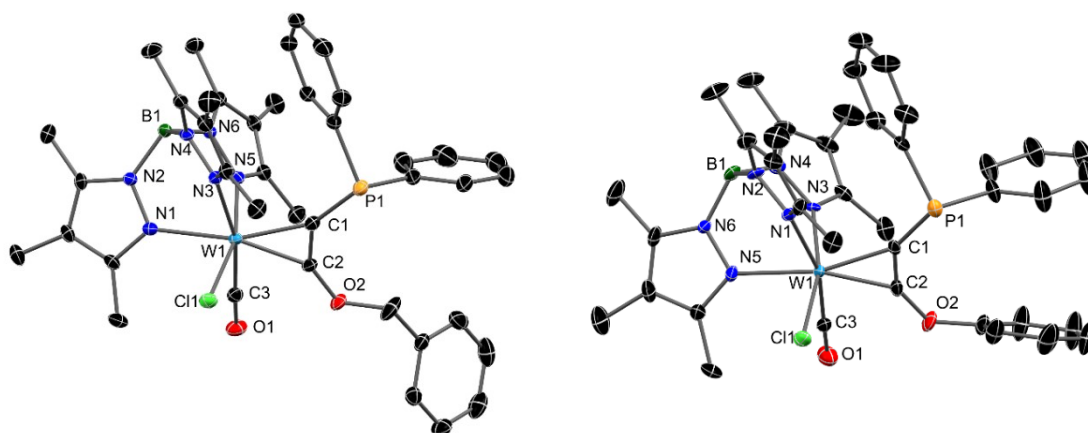
## 2.3 Phosphorsubstitution am Alkin der Neutralkomplexe und Potential als redoxaktive Liganden

Im vorangegangenen Kapitel wurde eine Reihe unterschiedlicher Neutralkomplexe mit koordinierten  $\alpha$ -Sauerstoff-Alkinen erhalten. Sie sind alle Kandidaten für die Substitution des terminalen Wasserstoffatoms des Alkins durch einen Phosphanylrest. Das folgende Schema generiert einen redoxaktiven Liganden, der über zwei Donoratome (O,P) verfügt.



**Schema 28:** Syntheseroute zum Phosphan-substituierten O-Alkin-Komplex.

Die Reaktion ist an die von HELMDACH entwickelte Synthesestrategie angelehnt, welche bereits zur Synthese von **16** genutzt wurde (Schema 28).<sup>[41]</sup> Damit eine Vergleichbarkeit besteht, wurden die Chlorid-Derivate **10<sup>Cl</sup>** und **11<sup>Cl</sup>** für die Substitution verwendet. Die Lösungen der chlorierten Komplexe erfuhren nach Zugabe von *n*-BuLi bei ca.  $-80$  °C einen Farbumschlag zu einer nahezu schwarzen Lösung. Nach der Zugabe von ClPPh<sub>2</sub> wechselte die Farbe zu türkis. Die Rohprodukte wurden mittels Säulenchromatographie (Eluent: **17** = THF:PE / 1:1; **18** = DCM) gereinigt. Es konnten Kristalle gezüchtet und röntgenstrukturanalytisch vermessen werden (Abbildung 10). Mit 23 % Ausbeute des Komplexes **17** wurden pro Ansatz nur wenige mg erhalten. Die Synthese von **10<sup>Cl</sup>** als Vorstufe verlief mit 7 % ebenfalls schlecht. Dagegen konnte von **18** mit einer Ausbeute von 31 % (Vorstufe 49 %) eine ausreichende Menge für weitere Untersuchungen gewonnen werden.

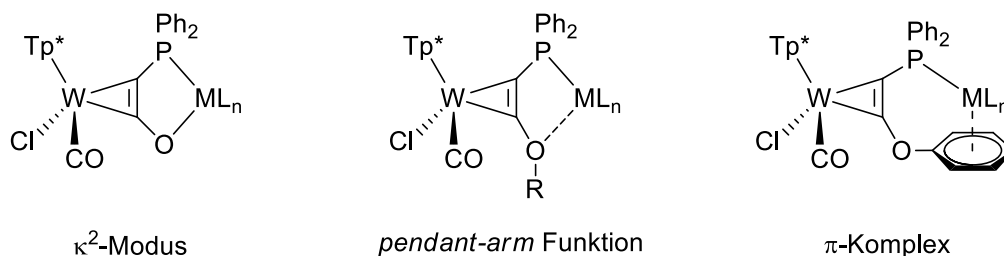


**Abbildung 10:** Molekülstrukturen der Verbindungen **17** (links) und **18** (rechts) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Da die Ausbeute von **17** gekoppelt an der erhaltenden Menge von **10<sup>Cl</sup>** aus der Vorstufe sehr gering ist, wurde versucht, aus **10<sup>F</sup>** einen P-substituierten Komplex mit einem möglicherweise besseren Reaktionsverlauf herzustellen. Es wurde beobachtet, dass während der Deprotonierung des Alkins die charakteristische sehr dunkelviolette bis schwarze Farbe nicht auftrat. Dennoch wurde ClPPh<sub>2</sub> zugegeben. Ein darauffolgendes <sup>31</sup>P NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte eine Vielzahl an Phosphorsignalen und kein definiertes Hauptprodukt. Es wird vermutet, dass das koordinierte Fluorid negative Eigenschaften auf die Stabilisierung der deprotonierten Zwischenstufe hat. Eine genauere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

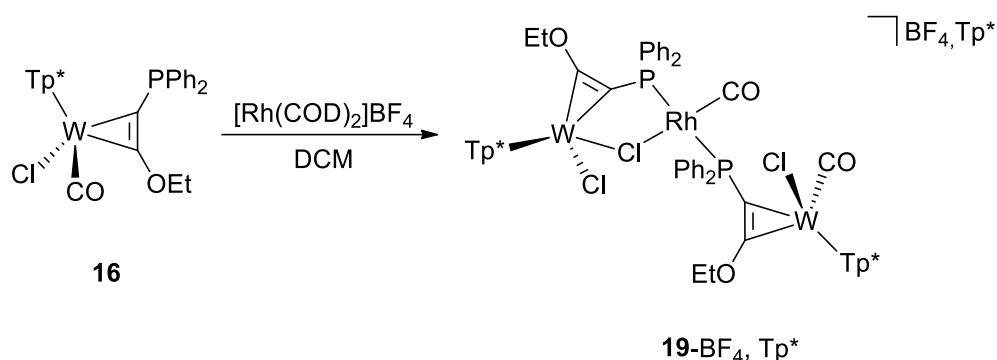
Werden die synthetisierten O,P-Donor-Alkin-Komplexe **16-18** miteinander verglichen, fallen neben der bereits unter Kapitel 2.2 diskutierten Verschiebung der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ : **16** = 1920 cm<sup>-1</sup>, **17** = 1925 cm<sup>-1</sup>, **18** = 1929 cm<sup>-1</sup>) kaum spektroskopische Unterschiede auf.

Die Verbindungen **16-18** sollten als potentielle redoxaktive Liganden mit weiteren Komplexen umgesetzt werden. Für eine chelatartige Koordination sind drei Alternativen denkbar: Die Entfernung der Schutzgruppe, um so zu einem  $\kappa^2$ -Koordinationsmodus zu gelangen, den Sauerstoff mitsamt Schutzgruppe als *pendant-arm* Funktion einzusetzen oder im Fall von **18** die Koordination über Phosphor und den Phenylring am Sauerstoff als  $\pi$ -Donor zu ermöglichen.



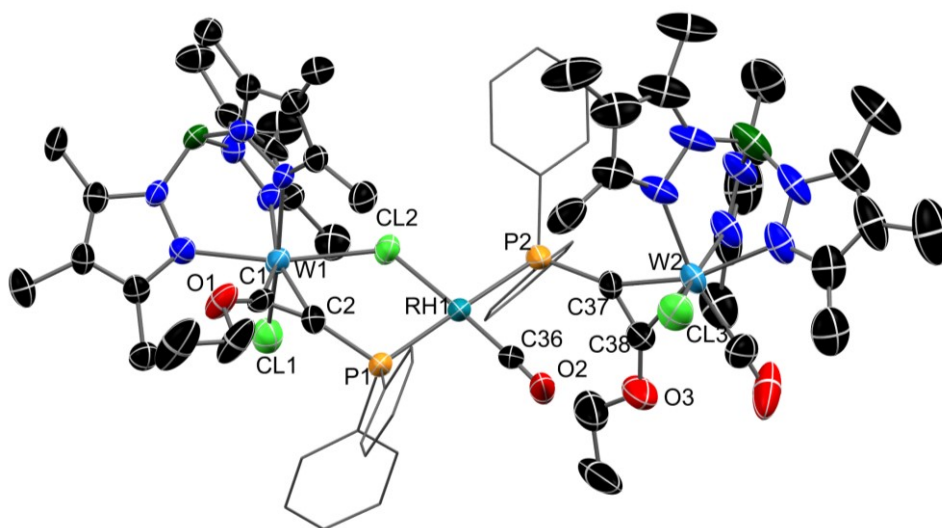
**Abbildung 11:** Darstellung der möglichen Koordinationsmodi der O,P-substituierten Alkin-Komplexe.

Es konnte bereits im Festkörper gezeigt werden, dass die Koordination von **16** am Beispiel von [Pd(COD)Cl<sub>2</sub>] nicht funktionierte.<sup>[38]</sup> Es bildete sich ein vierkerniger Komplex, bei dem **16** lediglich über den Phosphor koordiniert und zwei Pd-Zentren über zwei Chloride miteinander verknüpft sind. Die vierte Koordinationsstelle am Pd ist durch ein weiteres Chlorid besetzt. Eine Aussage über den Koordinationsmodus von **16** in Lösung konnte nicht getroffen werden. Um die Problematik genauer zu untersuchen wurde [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> als weiterer Präkursor eingesetzt. Beim Freisetzen eines COD's sollte eine Koordination des Sauerstoffs durch die zweite frei werdende Koordinationsstelle erreicht werden.



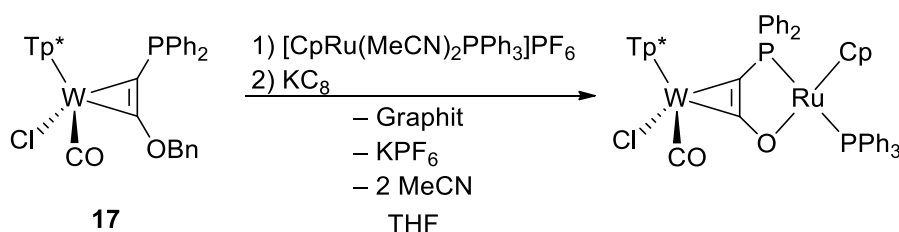
**Schema 29:** Reaktion von **16** mit dem Präkursor  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  zum trinuklearen Komplex **19-BF<sub>4</sub>, Tp\***.

Nach erfolgter Synthese entstand der dreikernige Komplex **19-BF<sub>4</sub>, Tp\***. Ein Wolframzentrum besitzt ein zusätzliches Chlorid, welches vermutlich aus dem Lösungsmittel DCM abstrahiert wurde. Die Gesamtladung des kationischen trinuklearen Komplexes lässt sich mit +2 beziffern. Das Rhodium fängt das freierdende CO des mit einem weiteren Chlorid substituierten W-Komplexes ab und bildet so seine quadratisch planare Umgebung aus. Das zusätzliche Halogenid ist  $\mu$ -verbrückend zum Rhodium, während der zweite W-Komplex lediglich über den Phosphor koordiniert. Die Ursache für die Gegenwart eines  $\text{Tp}^*$ -Liganden als zweites Gegenion bleibt unbekannt, denn die Reaktion selbst verlief sehr uneindeutig. Dennoch konnten Kristalle, aus denen eine nicht finalisierte Röntgenstruktur erhalten wurde, gezüchtet werden. Ein während der Reaktion aufgenommenes IR-Spektrum von **19-BF<sub>4</sub>, Tp\*** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO/Rh}} = 2005 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{\text{CO/W}} = 1915 \text{ cm}^{-1}$ ) beweist die Gegenwart des trinuklearen Komplexes als Hauptprodukt in Lösung.



**Abbildung 12:** Nicht finalisierte molekulare Struktur von **19-BF<sub>4</sub>, Tp\*** im Kristall. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Anionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die Phenyl-Ringe am Phosphor wurden als Wireframe dargestellt.

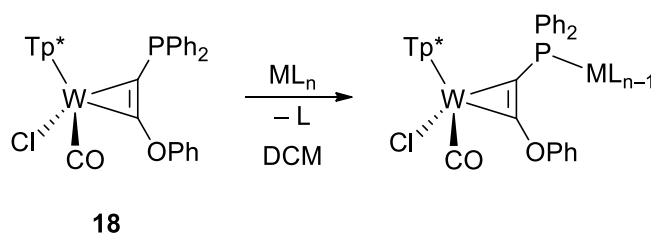
**16** scheint als redoxaktiver Ligand ungeeignet. Aus diesem Grund sollten die anderen O,P-substituierten Alkin-Komplexe **17** (OBn) und **18** (OPh) herangezogen werden. **17** schien ein potentieller Kandidat zu sein, denn im AK SEIDEL existieren bereits langjährige Erfahrungen mit Benzylgruppen am Schwefel, die durch  $\text{KC}_8$  reaktiv entfernt werden können.<sup>[55]</sup> In äquivalenter Reaktion sollte untersucht werden, ob die reduktive Entfernung auch beim Sauerstoff beobachtet werden kann.



**Schema 30:** Geplante Synthese eines dinuklearen Komplexes über die reduktive Entfernung der Bn-Gruppe.

Aufgrund der sehr geringen Ausbeute von **17** konnten nur wenige Versuche durchgeführt werden. Verbindung **17** und der Präkursor  $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  wurden in THF gelöst, auf ca.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. In die noch kalte Lösung erfolgte die Zugabe von  $\text{KC}_8$ . Es war ein Farbumschlag von grün zu dunkelviolett zu beobachten. Die Lösung wurde für zwei Tage gerührt und nahm eine grüne Farbe an. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent konnten vier gelbliche Fraktionen aufgefangen werden. Alle Fraktionen wurden  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden keine Dubletts gefunden, die charakteristisch für die Kopplung der Phosphor-Atome in der Zielverbindung wären. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionsprodukte aus der Lösung nicht stabil gegenüber der Säulenchromatographie waren. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung konnte keine Änderung der CO-Valenzschwingung beobachtet werden. Ob der Grund eine unzureichende Schutzgruppenabspaltung durch Kaliumgraphit war, bleibt ungeklärt.

Als letztes wurde untersucht, ob die Ph-Gruppe am Sauerstoff von **18** als  $\pi$ -Donor an ein weiteres Metallzentrum koordinieren kann. Dazu wurden verschiedenste Ru- oder Rh-Komplexe wie  $[\text{RuCl}_2(\text{MeCN})_4]$  und  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  eingesetzt. Die Zugabe erfolgte stets in DCM bei Raumtemperatur. In allen Versuchen konnte keine Koordination über die Ph-Gruppe beobachtet werden.



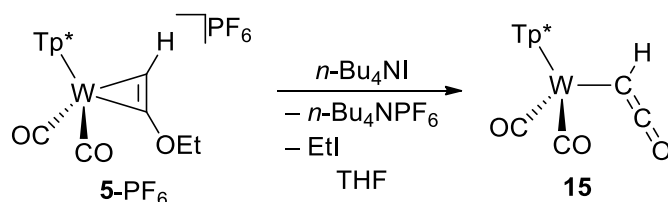
**Schema 31:** Allgemeine Darstellung der vermuteten Reaktion von **18** mit den eingesetzten Präkursoren.

Ein Wechsel auf das höher siedende Lösungsmittel THF und Erhitzen unter Rückfluss zeigten keine sichtbare Änderung. Es konnte stets eine Koordination über den Phosphor, wie in Schema 31 abgebildet, an das weitere Metall durch IR- und NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Eine durch die Koordination der Phenolgruppe erwartete Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale wurde im NMR-Spektrum nicht gefunden. Eine abschließende Kristallisation möglicher Produkte blieb erfolglos. Es konnte kein geeigneter Präkursor gefunden werden, bei dem eine Koordination als  $\pi$ -Donor über den Phenolgruppe von **18** erfolgte.

### 3 Eigenschaften und Reaktivität des W-Ketenyl-Komplexes

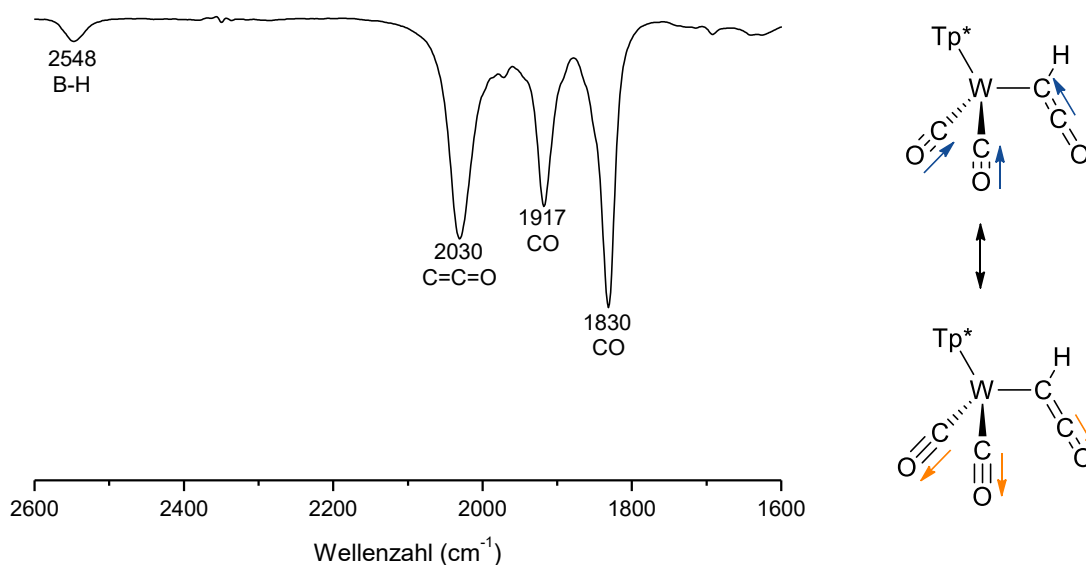
#### 3.1 Stabilität von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$ als 16 VE-Verbindung

Wie bereits unter 2.2 erwähnt, kommt es bei der Reaktion von **5**-PF<sub>6</sub> mit *n*-Bu<sub>4</sub>NI in DCM zur Entstehung des Ketenyl-Komplexes **15**. Damit die Verbindung näher untersucht werden konnte, sollte zunächst die Ausbeute optimiert werden. Dazu wurde das Rohprodukt von **5**-PF<sub>6</sub> durch Überschichten einer Lösung in DCM mit Et<sub>2</sub>O isoliert. Der grünliche Rückstand wurde in THF aufgenommen und nach der Zugabe *n*-Bu<sub>4</sub>NI mehrere Stunden bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. **15** konnte dann durch säulenchromatographische Reinigung mit DCM als Eluent als grünes Produkt mit einer Ausbeute von bis zu 43 % erhalten werden.



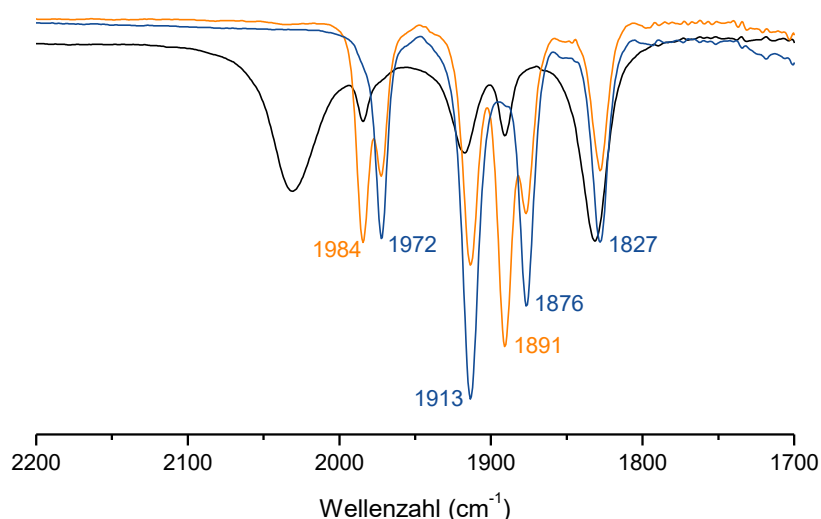
**Schema 32:** Optimierte Synthese des Komplexes **15**.

Ketenyl-Liganden entstehen in der Regel durch eine intramolekulare Wanderung eines CO-Liganden in einem Carbin-Komplex.<sup>[48,49]</sup> Vorteil der in Schema 32 dargestellten Syntheseroute ist nicht nur, dass der  $\eta^1$ -Ketenyl-Komplex mit 16 VE an Luft und bei RT stabil ist, sondern auch, dass der Ligand als HCCO-Ketenyl an einem Wolfram-Komplex ohne einen Rest am bindenden C-Atom den Prototyp eines Ketenyl-Liganden darstellt. Daher wird in diesem Kapitel intensiv auf die Eigenschaften und Reaktivität des Komplexes eingegangen.



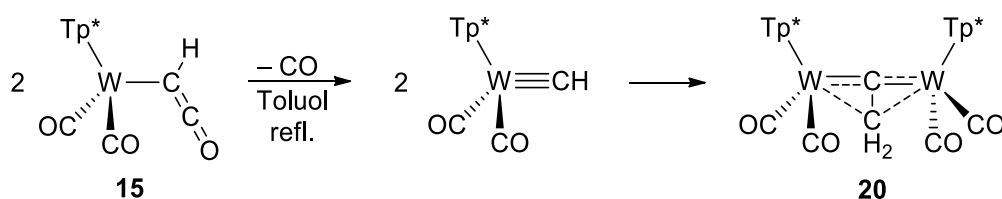
**Abbildung 13:** IR-Spektrum von **15** in THF. Rechts: Streckschwingung des Ketenyl-Liganden in Kombination mit der symmetrischen Schwingung der Carbonyle aus der Frequenzanalyse von **15**.

In Abbildung 13 ist das IR-Spektrum der Verbindung **15** zu sehen. Bei der Schwingung mit der höchsten Frequenz handelt es sich im Vergleich mit Literatur-Werten um die Ketenyl-Valenzschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CCO}} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[47,62]</sup> Diese ist, abgeleitet aus der Frequenzanalyse auf B3LYP/6-31g(d,p)/ECP W(60)-Level, mit der symmetrischen Schwingung der CO-Liganden stark gekoppelt. In der Abbildung 14 sind neben den Banden der Verbindung **15** zwei neue kleine Banden zu beobachten ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1984, 1891 \text{ cm}^{-1}$ ), welche in Lösung mit der Zeit intensiver wurden. Der Komplex **15** schien in Lösung bei RT nicht stabil zu sein. Deshalb wurde die Verbindung in Toluol gelöst und für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, um das Zerfallsprodukt in Substanz zu isolieren. Die grüne Lösung nahm während der Reaktion eine braune Farbe an. Durch Säulenchromatographie konnte ein Komplex **20** isoliert werden, dessen IR-Spektrum sich mit vier CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1972, 1913, 1876, 1827 \text{ cm}^{-1}$ ) sowohl von dem Spektrum der reinen Verbindung **15**, als auch von dem Spektrum aufgenommen nach mehreren Stunden Rühren in THF unterscheidet.



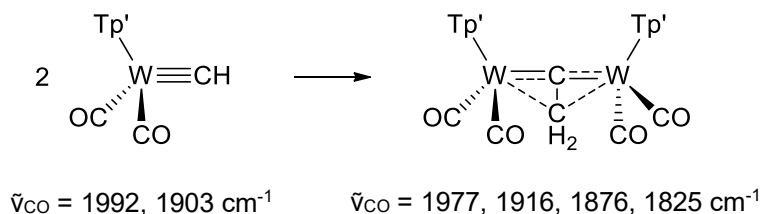
**Abbildung 14:** IR-Spektren von **15** nach einigen Stunden in THF (schwarz), **15** nach 3h Erhitzen in Toluol (orange) und isoliertes Produkt **20** nach 6h Erhitzen in Toluol (blau).

Das orangene Spektrum in Abbildung 14 deutet auf ein Intermediat ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1984 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1891 \text{ cm}^{-1}$ ) der Reaktion hin. Ein durch Röntgenstrukturanalytik gefundenes Strukturmotiv von **20** ist in Schema 33 dargestellt. Die erhaltenen Daten erlaubten keine vollständige Strukturlösung.



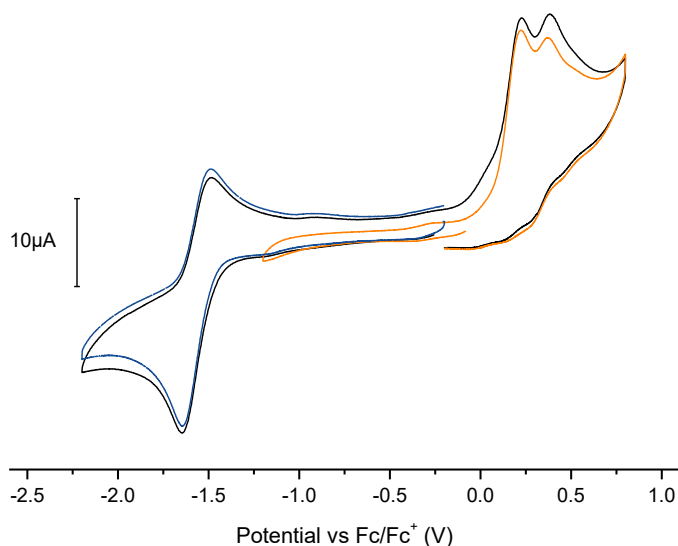
**Schema 33:** Zersetzung von **15** über ein Carbin zum dimerisierten Produkt **20**.

Der dinukleare Komplex bildet sich nicht nur in Lösung unter Wärmezufuhr, sondern auch bei einer mehrmonatigen Lagerung unter Licht. Die Idee zur Bildung eines Intermediates in Form eines Carbins rührt aus der IR-spektroskopischen Auswertung und dem Vergleich mit den Daten von TEMPLETON her. Die von der Arbeitsgruppe detektierten CO-Banden einer Dimerisation decken sich annähernd mit denen aus dem Reaktionsverlauf der Abbildung 14.<sup>[63]</sup>



**Schema 34:** Synthese eines dimerisierten Carbins nach TEMPLETON mit den dazugehörigen CO-Banden im IR-Spektrum (links in Hexan, rechts als KBr Pressling).

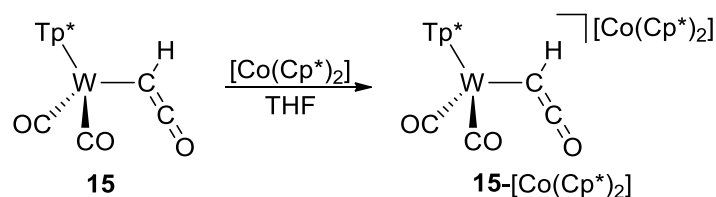
Das bei der Reaktion gebildete Carbin dimerisiert bei Raumtemperatur in Lösung. Dank des Strukturvorschlags und der Reaktionsverfolgung ließ sich eine Reaktion wie in Schema 33 dargestellt, formulieren. Der Ketenyl-Komplex **15** verliert in Lösung einen CO-Liganden. Es bildet sich folglich das Carbin. Als Intermediat reagiert es weiter und dimerisiert unter Bildung der Verbindung **20**, deren Metallzentren über ein Isomer eines Alkins verbrückt sind. Ein aufgenommenes <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt bei 1.28 ppm die CH<sub>2</sub>-Gruppe. Die  $\mu$ -verbrückenden C-Atome konnten nach mehreren Untersuchungen im <sup>13</sup>C NMR nicht detektiert werden.



**Abbildung 15:** Zyklovoltammogramm der Verbindung **15** in einer 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DCM-Lösung mit verschiedenen Scanbereichen.

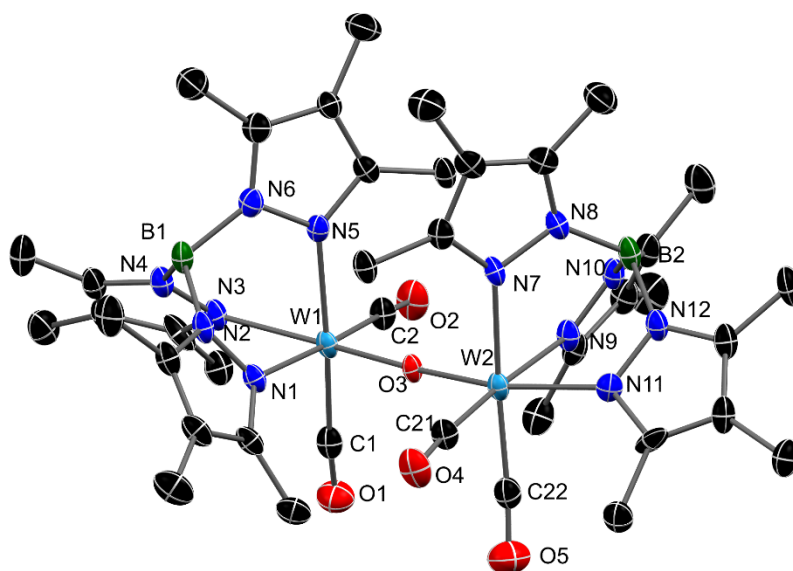
Um den 16 VE-Charakter von **15** näher zu untersuchen, wurde ein CV-Spektrum aufgenommen. Ein reversibles Redoxereignis W<sup>II</sup>/W<sup>I</sup> ist bei einem Potential von -1.56 V sowie zwei irreversible Oxidationsprozesse bei 0.23 V und 0.38 V zu beobachten. Das vergleichsweise niedrige Potential zeigt, dass das Metallzentrum elektronenreicher ist, als die formale Valenzelektronenzahl 16 zunächst vermuten lässt.

Die Reduzierbarkeit des Ketenyl-Komplexes **15** sollte in einer Reaktion mit Decamethylcobaltocen  $[\text{Co}(\text{Cp}^*)_2]$ , angelehnt an die Reduktion von  $\text{W}^{\text{IV}}$ -Alkin-Komplexen, bestätigt werden.<sup>[64]</sup>



**Schema 35:** Postulierte Reduktion von **15** mit  $[\text{Co}(\text{Cp}^*)_2]$ .

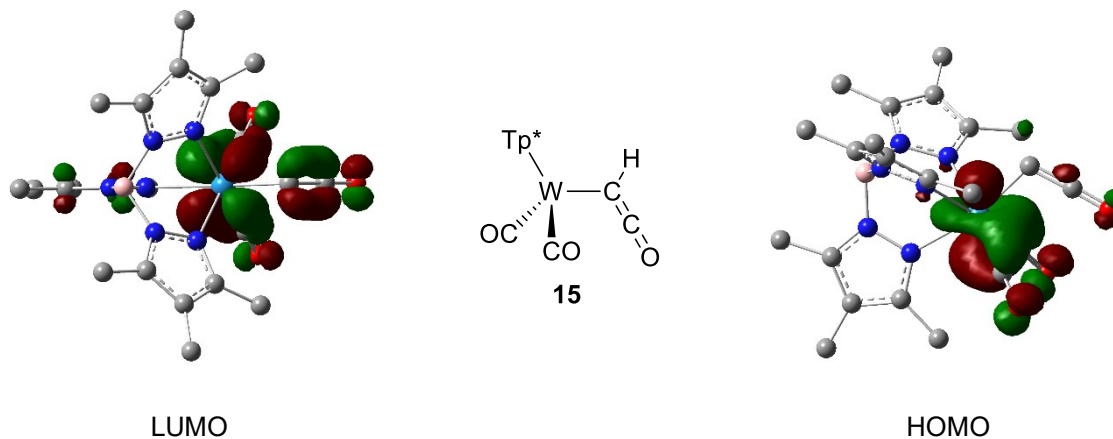
Die Zugabe des Reduktionsmittels erfolgte als THF-Lösung. Im Anschluss wurde unter Rückfluss erhitzt und eine IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte nach erfolgter Reaktion das Fehlen einer Ketenyl-Schwingung und somit den Verlust eines Ketenyl-Liganden. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung wurde eine orangene Fraktion entnommen. Kristalle wurden bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  im Tiefkühlschrank aus einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten (Abbildung 16). Die dargestellte Molekülstruktur zeigt nicht das erwartete Produkt aus Schema 35, sondern den dinuklearen Komplex **21**. Durch den Kontakt mit Luftsauerstoff wurde ein  $\text{O}^{2-}$  als verbrückender Ligand eingeführt, welcher zwei Wolframzentren miteinander verbindet.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur der Verbindung **21** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

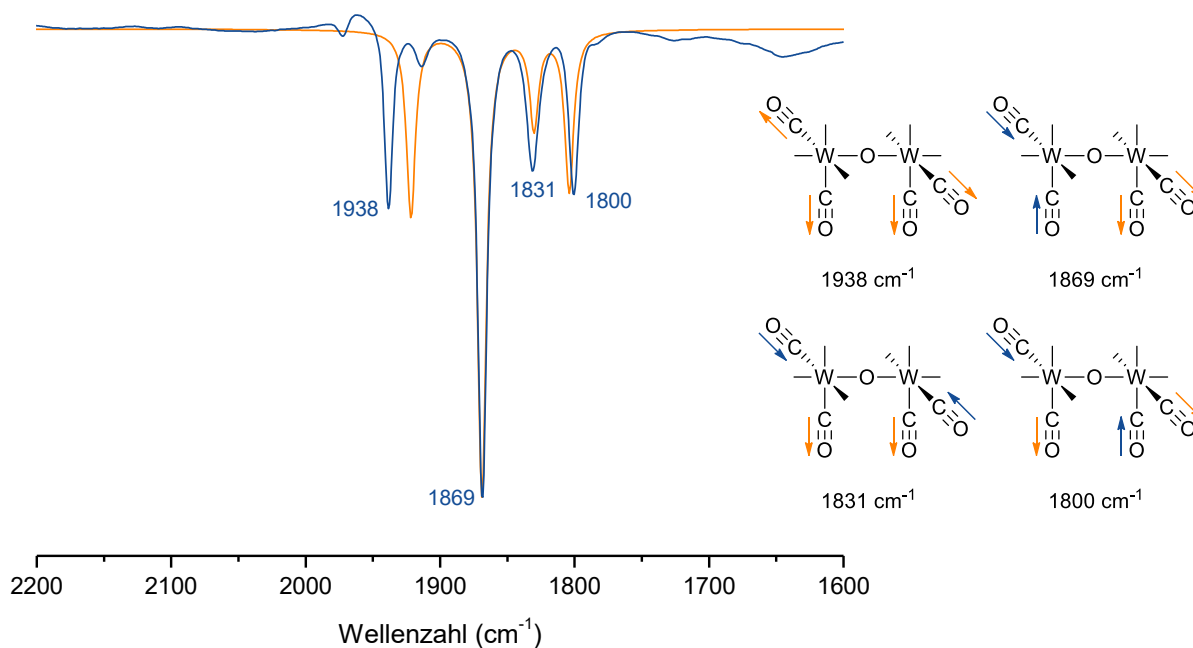
Anhand der Ligandensphäre ist davon auszugehen, dass die Verbindung **21** zwei  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentren beinhaltet. Die  $\text{W1-O3}$  Bindung hat eine Länge von  $1.887(4)\text{ \AA}$ . Die *trans*- $\text{W1-N3}$ -Bindung ist mit  $2.190(3)\text{ \AA}$  kürzer als die  $\text{W1-N1}$  ( $2.227(4)\text{ \AA}$ ) und  $\text{W1-N5}$  ( $2.223(5)\text{ \AA}$ ) Bindungen. Das spiegelt den geringen *trans*-Effekt des Oxid-Liganden im Vergleich zu CO wider. Eine DFT-Rechnung des Komplexes **15** auf B3LYP/6-31g(d,p)/ECP W(60)-Level ergab, dass das LUMO

als Akzeptor-Orbital das  $e^-$  des Reduktionsmittels  $[\text{Co}(\text{Cp}^*)_2]$  aufnimmt. Bei dem LUMO handelt es sich um ein antibindendes Orbital der W-Ketenyl-Bindung. Die Aufnahme des Elektrons hat somit zur Folge, dass die Metall-C-Bindung geschwächt wird und es so zur Abspaltung des Liganden kommt.



**Abbildung 17:** Darstellung des LUMO und HOMO der Verbindung **15**.

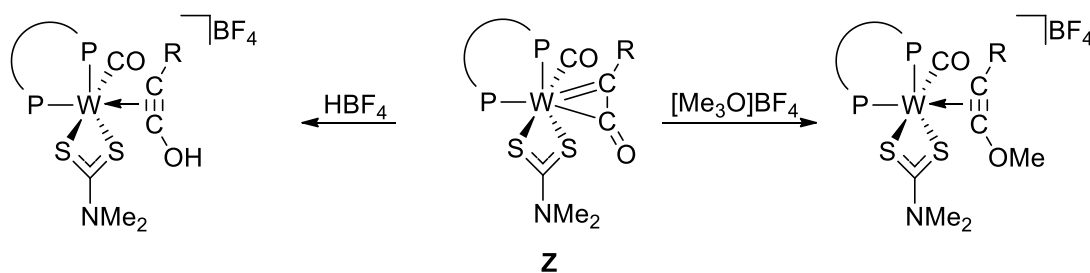
Durch die Nähe der Metallzentren im oxid-verbrückten Dimer **21** sind wie bei **20** neue Kombinationsmöglichkeiten in den Schwingungsmodi der CO-Liganden vorhanden. Es sind insgesamt vier CO-Banden im IR-Spektrum zu beobachten. Eine Frequenzanalyse lieferte die in Abbildung 18 dargestellten Streckschwingungen und Kombinationsmodi der CO-Banden von **21**. Die energetisch höchst liegende Bande ist der symmetrischen CO-Schwingung des Komplexes zuzuordnen. Die größte Dipolmomentänderung des Gesamtmoleküls tritt bei der Schwingung bei  $1869\text{ cm}^{-1}$  auf, was sich in der Intensität der Bande widerspiegelt.



**Abbildung 18:** IR-Spektren von **21** in THF (blau) und theoretisch berechnet (orange). Rechts: Berechnete Schwingungsmodi zugeordnet zu den beobachteten CO-Banden der Verbindung **21**.

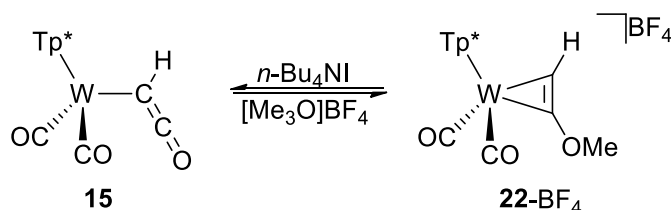
### 3.2 Reaktivität des Ketenyl-Liganden

Nach den Untersuchungen von TEMPLETON war eine Reaktivität bezüglich Protonensäuren und Meerweinsalzen an dem  $\eta^2$ -Ketenyl-Komplex **Z** aus Kapitel 1.1.2 zu beobachten (Schema 36).<sup>[49]</sup> Durch Zugabe der Reagenzien konnte der  $\eta^2$ -Ketenyl-Ligand am Sauerstoff protoniert oder alkyliert werden. Es bildete sich jeweils ein kationischer Komplex mit einem *side-on* koordinierten Alkin.



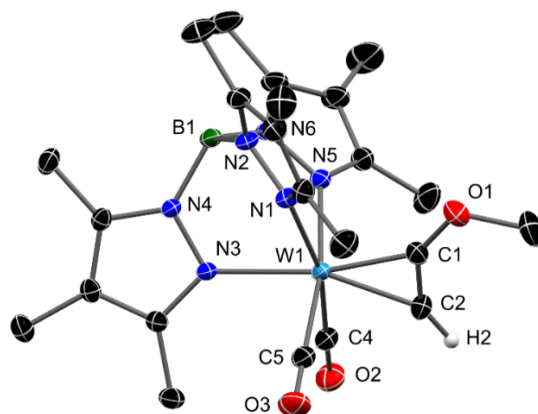
**Schema 36:** Elektrophiler Angriff am Sauerstoff des  $\eta^2$ -Ketenyl-Liganden nach TEMPLETON.

Ob der Sauerstoff des  $\eta^1$ -Ketenyl-Liganden von **15**, wie in Schema 36 dargestellt, elektrophil angegriffen werden kann, sollte untersucht werden. Dazu wurde der Ketenyl-Komplex mit dem Meerweinsalz  $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$  in DCM umgesetzt. Es erfolgte eine Farbänderung von grün zu intensivem blaugrün. Die im IR-Spektrum beobachteten CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2075, 1997 \text{ cm}^{-1}$ ) sind dem des kationischen Alkin-Komplexes **5**- $\text{PF}_6$  ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2074, 1997 \text{ cm}^{-1}$ ) sehr ähnlich.



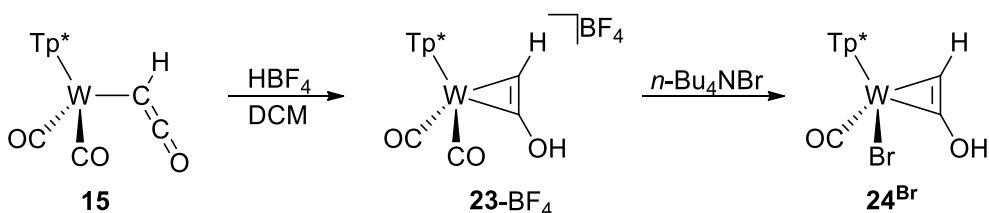
**Schema 37:** Reversible Reaktion zum *side-on* koordinierten Alkin-Komplex **22-BF<sub>4</sub>**.

Durch Überschichten einer Lösung des Rohproduktes in DCM mit  $\text{Et}_2\text{O}$  konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 19). Die erhaltene Molekülstruktur zeigt, dass die Alkylierung des Sauerstoffs des  $\eta^1$ -Ketenyl-Liganden ebenfalls möglich ist. Die Reaktion ist reversibel, denn nach der Zugabe von  $n\text{-Bu}_4\text{NI}$  zu **22-BF<sub>4</sub>** in THF wurde erneut durch Spaltung des Alkinethers der Ketenyl-Komplex **15** gewonnen. Mit Hilfe des gezeigten elektrophilen Angriffs könnten neue potentielle Schutzgruppen am Sauerstoff eines bereits koordinierten Alkins eingeführt werden.



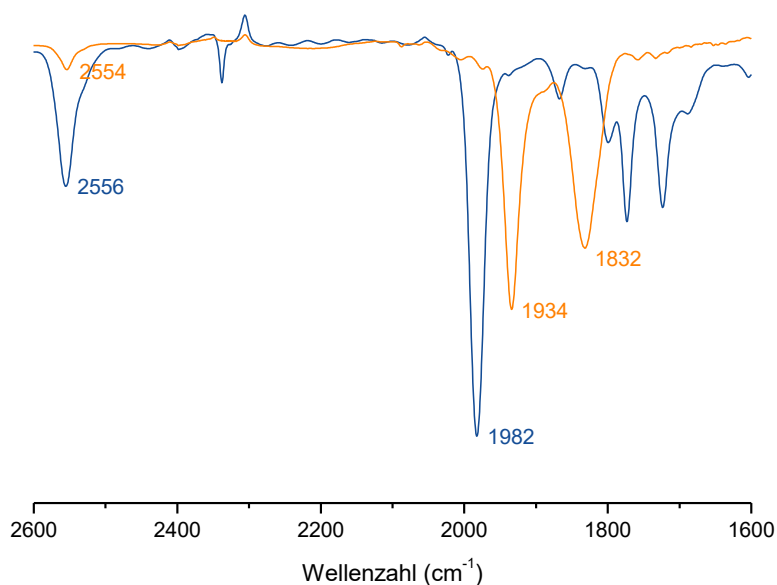
**Abbildung 19:** Molekülstruktur der Verbindung **22**-PF<sub>6</sub> im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Darauffolgend sollte die Reaktivität gegenüber Protonensäuren und möglichen Silylgruppen untersucht werden. Als Erstes wird die Protonierung des Ketenyl-Liganden durch HBF<sub>4</sub> in einer Et<sub>2</sub>O-Lösung diskutiert. Die Säure wurde zu einer DCM-Lösung von **15** bei 0 °C zugegeben. Die Farbe änderte sich von grün nach dunkelgrün. Nach einem aufgenommenen IR-Spektrum waren zwei CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2071, 1991 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten, die eine charakteristische Verschiebung für kationische Komplexe ähnlich wie **22**-BF<sub>4</sub> zeigten. Jedoch ist der entstehende Komplex deutlich instabiler, denn zeitversetzte Messungen, während die Probe in der IR-Zelle verblieb, zeigten eine Zersetzung. Da bei einer CO-Streckschwingung von  $2071 \text{ cm}^{-1}$  CO-Verlust wahrscheinlich ist, wurde direkt nach der Zugabe der Säure *n*-Bu<sub>4</sub>NBr zugegeben, um den Neutralkomplex **24**<sup>Br</sup> herzustellen.



**Schema 38:** Protonierung des Ketenyl-Liganden mit HBF<sub>4</sub> und anschließender Synthese der Verbindung **24**<sup>Br</sup>.

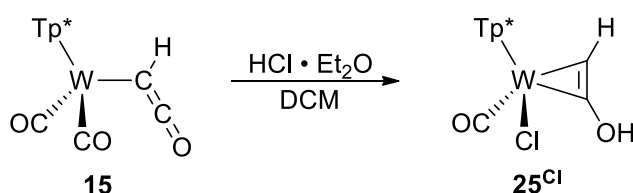
Jedoch zeigt eine IR-Messung direkt nach Zugabe des Salzes erneut zwei CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1934, 1832 \text{ cm}^{-1}$ ), die aber zu deutlich geringeren Wellenzahlen im Vergleich zu **23**-BF<sub>4</sub> verschoben sind. Es wird vermutet, dass ein neutraler Komplex entstand, der im Gegensatz zu **24**<sup>Br</sup> noch zwei CO-Liganden beinhaltet. Zur Isolierung des Produktes wurde eine Säulenchromatographie mit THF/PE 1:2 als Eluentengemisch durchgeführt. Dabei wurde eine rote Fraktion gewonnen, deren IR-Spektrum im Vergleich zum Spektrum des Rohproduktes in Abbildung 20 dargestellt ist.



**Abbildung 20:** IR-Spektren aus der in Schema 38 dargestellten Reaktion in DCM nach der Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NBr (orange) und isolierte Fraktion nach Säulenchromatographie (blau).

Zu erkennen ist, dass das Verhältnis der BH-Bande bei 2556 cm<sup>-1</sup> zur CO-Bande bei 1982 cm<sup>-1</sup> in der isolierten Fraktion deutlich kleiner ist, als im Spektrum des Rohproduktes. Es ist davon auszugehen, dass ein Produkt ohne CO-Liganden isoliert wurde anstatt der gewünschten Verbindung **24<sup>Br</sup>**. Gezüchtete Kristalle zeigten in der Röntgenstrukturanalyse, dass ein Wolfram-Komplex mit drei Halogenid-Liganden synthetisiert wurde. Die Kristalle waren aber zu verwachsen und verzwilligt, sodass eine weitere strukturelle Aufklärung nicht möglich war.

Als alternative Protonenquelle wurde die Mineralsäure HCl eingesetzt, welche den Vorteil hat, dass sie das notwendige Halogenid zur Bildung des Neutralkomplexes beinhaltet. Eine Zugabe einer weiteren Halogenid-Quelle ist somit nicht notwendig.

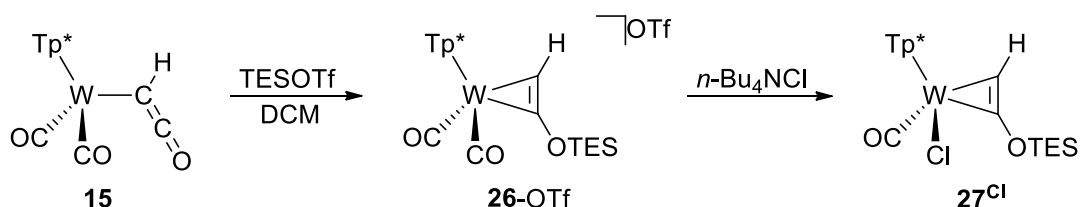


**Schema 39:** Protonierung des Ketenyl-Liganden mit HCl und CO/Halogenid-Substitution.

Nach der Zugabe der Säure wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Das Rohprodukt zeigte ähnliche Signale ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1921, 1829 \text{ cm}^{-1}$ ) wie das aus Schema 38. Es schien erneut ein Neutralkomplex mit zwei CO-Liganden entstanden zu sein. Nach anschließender Säulenchromatographie wurde wieder ein Komplex ohne Banden im CO-Bereich des IR-Spektrums isoliert. Der Versuch der Lösung einer Kristallstruktur ergab, dass erneut Halogenide am Komplex koordiniert und keine CO-Liganden mehr vorhanden waren. Da

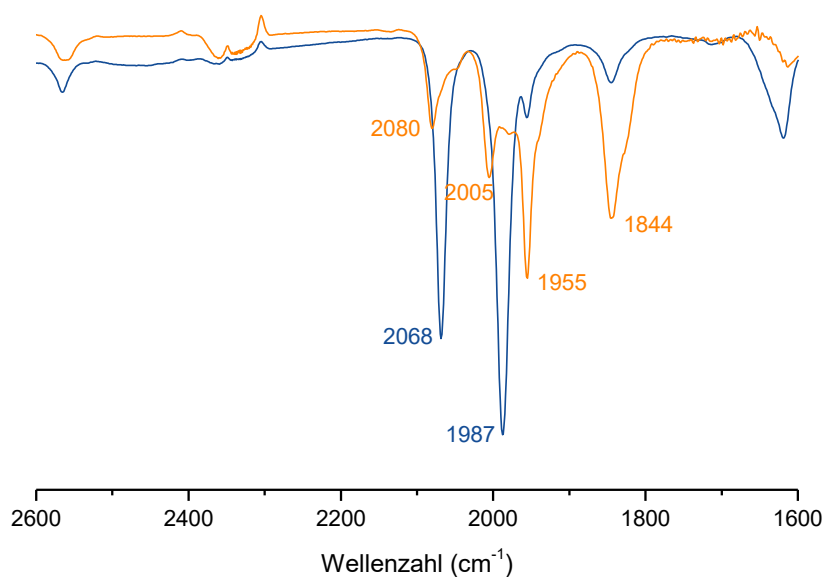
aufgrund der Carbonyl-Signale von **23**-BF<sub>4</sub> ausgegangen werden kann (siehe Schema 38), dass die Protonierung des Ketenyl-Liganden und somit die Reaktion zum kationischen Komplex funktioniert, scheint die Problematik in der Bildung des Neutralkomplexes zu liegen.

Um auszuschließen, dass die alkoholische Funktion des *side-on* koordinierten Alkins im kationischen Zwischenprodukt die Ursache ist, sollte ein Silan eingesetzt werden, um ein silylgeschütztes koordiniertes  $\alpha$ -Sauerstoff-Alkin zu erhalten. Silylgeschützte Ethergruppen sind bekannt dafür, dass sie einer Zersetzung in Anwesenheit von Wasser unterliegen. Daher wurde im Vergleich zu der TMS-Gruppe die stabilere Triethylsilylgruppe (TES) ausgewählt, welche in organischen Verbindungen sowohl einer Reaktion mit Wasser als auch der Säulenchromatographie standhalten kann.<sup>[65]</sup> Nach der Reaktion mit TES-Triflat sollte direkt durch Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl der Neutralkomplex **27**<sup>Cl</sup> hergestellt werden.



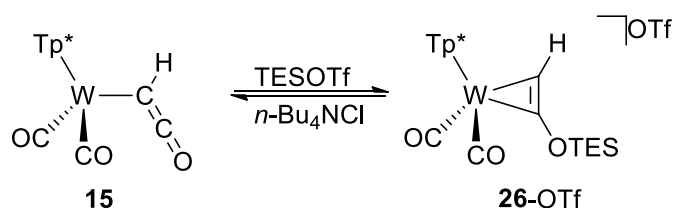
**Schema 40:** Silylierung des Ketenyl-Liganden mit TESOTf und anschließender Bildung des Neutralkomplexes **27**<sup>Cl</sup>.

Nach der Zugabe des TES-Triflates wurde die Reaktionslösung intensiv grün. Eine IR-spektroskopische Messung, dargestellt in Abbildung 21, zeigt Banden einer kationischen Verbindung ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2068, 1987 \text{ cm}^{-1}$ ). Wie erwartet schien die TES-Gruppe am koordinierten Alkin ausreichend stabil zu sein.



**Abbildung 21:** IR-Spektren in DCM nach der Zugabe von TESOTf (blau) und nach 10 min in der IR-Zelle (orange).

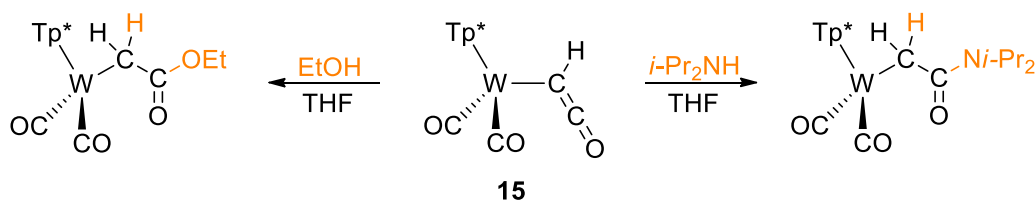
Jedoch konnte nach zehnmütigem Verbleiben in der IR-Zelle festgestellt werden, dass die Verbindung unter atmosphärischen Bedingungen nicht stabil ist. Es wurde im Anschluss  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  zur Lösung zugegeben, um schnellstmöglich **27<sup>Cl</sup>** zu synthetisieren. Es erfolgte eine erneute IR-spektroskopische Messung und es war zu beobachten, dass nicht der Neutralkomplex **27<sup>Cl</sup>**, sondern der Ketenyl-Komplex **15** entstand. Die Beobachtung lässt den Rückschluss zu, dass  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  in der Lage ist, den mit TES geschützten Ether zu spalten und so eine Rückreaktion zum Edukt hervorzurufen.



**Schema 41:** Reversible Synthese von **26-OTf**.

Änderungen in den Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittel oder im zugeführten Halogenid, führten zu keiner Möglichkeit, einen Neutralkomplex zu isolieren, der ein *side-on* koordiniertes Alkin mit TES-Schutzgruppe beinhaltet.

Organische Ketene der Form  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  sind in der Lage, Additionsreaktionen mit protischen Nukleophilen einzugehen.<sup>[66]</sup> Die Reaktivität galt es am Ketenyl-Komplex **15** zu untersuchen. Dazu wurde die Verbindung mit EtOH und  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  in THF umgesetzt.

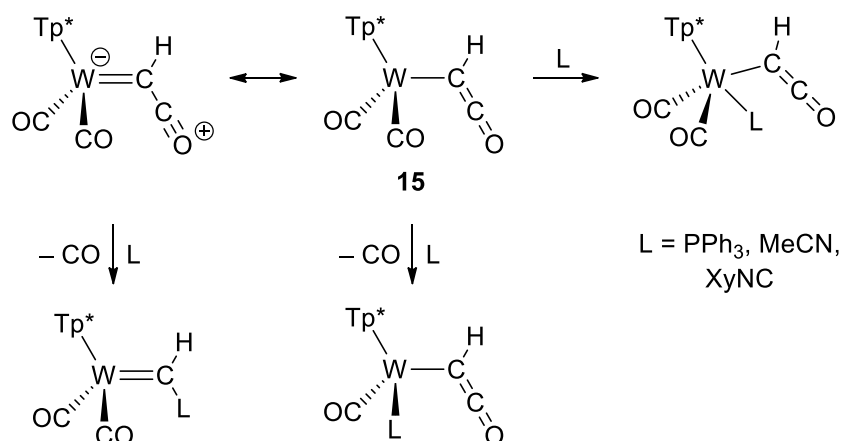


**Schema 42:** Mögliche Reaktionen von **15** mit protischen Nukleophilen abgeleitet von der Reaktivität organischer Ketene.

Nach mehreren Stunden Rühren war bei den Reaktionen keine Änderung im IR-Spektrum zu beobachten. Daher wurden die Lösungen unter Rückfluss erhitzt. Es wurde erneut keine Addition der protischen Nukleophile beobachtet, lediglich das Dimer **20** bildete sich mit der Zeit aufgrund der thermischen Instabilität von **15**. Schlussfolgernd konnte die Reaktivität organischer Ketene am Ketenyl-Liganden in Bezug auf Additionsreaktionen nicht nachgewiesen werden.

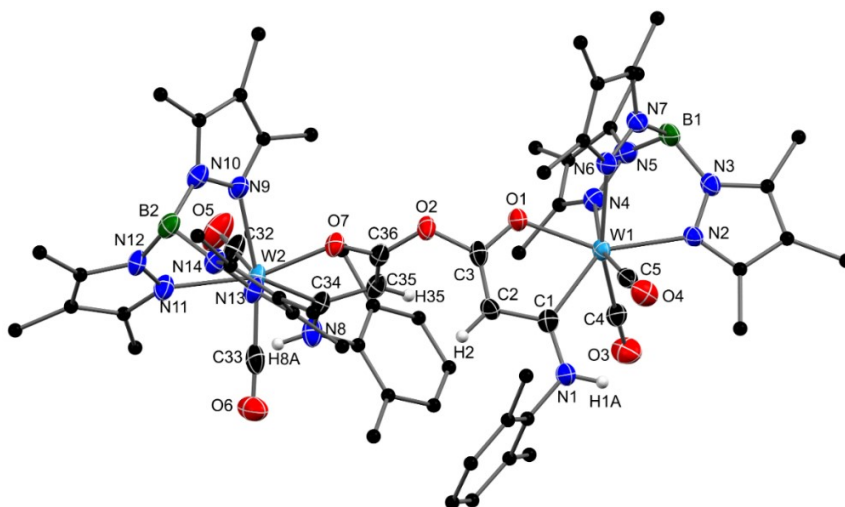
### 3.3 Migratory Insertion am Ketenyl-Wolfram-Komplex

Der 16 VE-Charakter des Ketenyl-Komplexes **15** kann durch die Zugabe einer Lewis-Base unterstützt werden. Erwartet wurde ein Füllen der Koordinationslücke zum 18 VE-Komplex (Schema 43). Denkbar wären auch Substitutionsreaktionen mit einem CO-Liganden oder einem formal gebildeten CO am Ketenyl-Liganden gewesen.



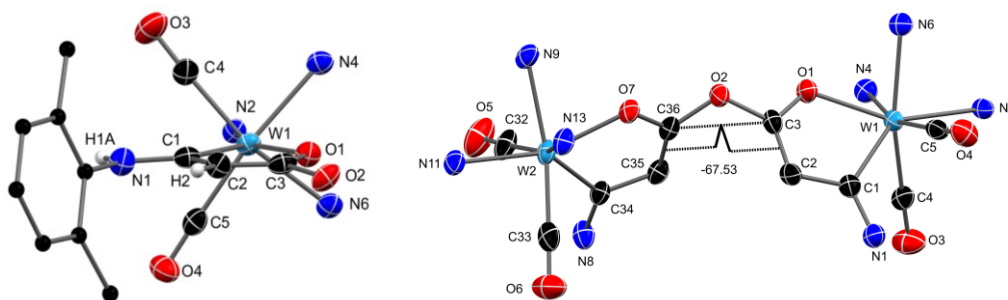
**Schema 43:** Darstellung möglicher Reaktivitäten der Lewis-Basen PPh<sub>3</sub>, MeCN oder XyNC mit dem Komplex **15**.

Bei den Versuchen mit PPh<sub>3</sub> oder MeCN als Lewis-Basen wurde beobachtet, dass weder bei Raumtemperatur, noch bei Erhitzen unter Rückfluss eine Reaktion mit erfolgte. Darauf folgend wurde als Vertreter der Isonitrile XyNC (Xy = 2,6-Dimethylphenyl = Xylyl) eingesetzt. Isonitrile sind isoster zu CO aber dabei sowohl stärkere  $\sigma$ -Donoren als auch schlechtere  $\pi$ -Akzeptoren.<sup>[67]</sup> Nach der Zugabe von XyNC zu einer rührenden THF-Lösung von **15** konnte eine Farbänderung von grün nach orange beobachtet werden. Mit Hilfe der säulenchromatographischen Reinigung mit DCM als Eluent konnte eine gelbe Fraktion gewonnen werden.



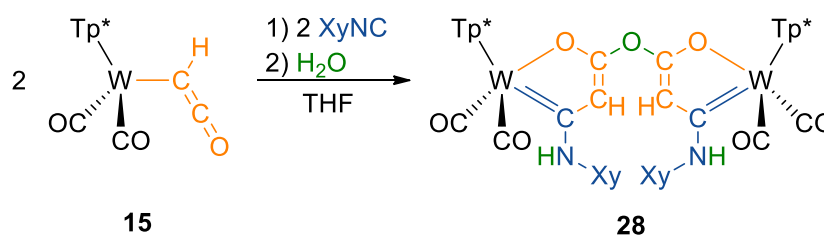
**Abbildung 22:** Molekülstruktur der Verbindung **28** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Die C-Atome von Tp\* und der Xy-Gruppe wurden als *ball and stick* dargestellt. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme der Amin-H's, H2 und H35 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: W1-C1 2.170(4), W1-C4 1.972(4), W1-C5 1.955(4), W1-O1 2.101(2), C1-C2 1.406(5), C1-N1 1.364(5), C2-C3 1.360(5), C3-O1 1.270(4), C3-O2 1.382(4).

Durch Überschichten einer Lösung des Rohproduktes in DCM mit MeOH konnten für die Röntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle isoliert und die Molekülstruktur ermittelt werden (Abbildung 22). Überraschenderweise konnte kein wie in Schema 43 vorgestelltes mögliches Reaktionsprodukt gefunden werden. Die abgebildete Molekülstruktur zeigt die isolierte, unerwartet komplexe Verbindung **28**. Die  $C_2$ -symmetrische Verbindung besteht aus zwei Oxametallazyklen, die über das Sauerstoffatom O2 verbrückt sind. Wird ein einzelner Oxametallazyklus eigenständig betrachtet, ist eine Planarität über den gesamten Ring zu erkennen (Abbildung 23). Zusätzlich sind die beiden Chelatebenen im dinuklearen Komplex zueinander verdreht, was sich in einem Torsionswinkel von ca.  $67.5^\circ$  widerspiegelt.



**Abbildung 23:** Ausgewählte Fragmente der Molekülstruktur der Verbindung **28**. Links: Blickwinkel auf einen Oxametallazyklus des Dimers. Rechts: Torsionswinkel der Chelatebenen zueinander.

In der Darstellung von **28** in Schema 44 sind die Zyklen in die einzelnen Bestandteile zerlegt und farblich unterlegt. Auffällig ist, dass neben dem ursprünglichen XyNC Wasser in der Reaktion addiert wird. Der Ketenyl-Ligand von **15** wird zum Bestandteil des Oxametallazyklus. Das zusätzliche Wasser ist für die Bildung des Dimers verantwortlich und stammt aus der durchgeführten Säulenchromatographie.



**Schema 44:** Synthese von **28** mit Blick auf die einzelnen farblich hervorgehobenen Komponenten der Oxametallazyklen.

Die in Schema 44 dargestellte Resonanzstruktur von **28** steht im Einklang mit der Kristallstruktur. Die W1-C1 Bindung mit einer Länge von  $2.170(4) \text{ \AA}$  entspricht der eines Fischer-Carbens.<sup>[68,69]</sup> Ein Vergleich mit den Komplexen der Form  $[(CO)_4(AsPh_3)W=C(OEt)Ar]$  von LANDMAN mit einer  $W=C$  Bindungslänge zwischen  $2.16$  und  $2.23 \text{ \AA}$  unterstreicht den Charakter eines Carbens.<sup>[70]</sup> Die Bindung C2-C3 ( $1.360(5) \text{ \AA}$ ) ist aufgrund des Doppelbindungscharakters kürzer als die Bindung C1-C2 ( $1.406(5) \text{ \AA}$ ). Die Bindungen C3-O1 ( $1.270(4) \text{ \AA}$ ) und C3-O2 ( $1.382(4) \text{ \AA}$ ) unterscheiden sich in ihrer Länge, da die in dem Ring

liegende Bindung C3-O1 Teil des aromatischen Systems ist. Die O1-W1 Bindung mit einer Länge von 2.101(2) Å ist kürzer als die Carben-Bindung und somit auch als starke Bindung zu betrachten.

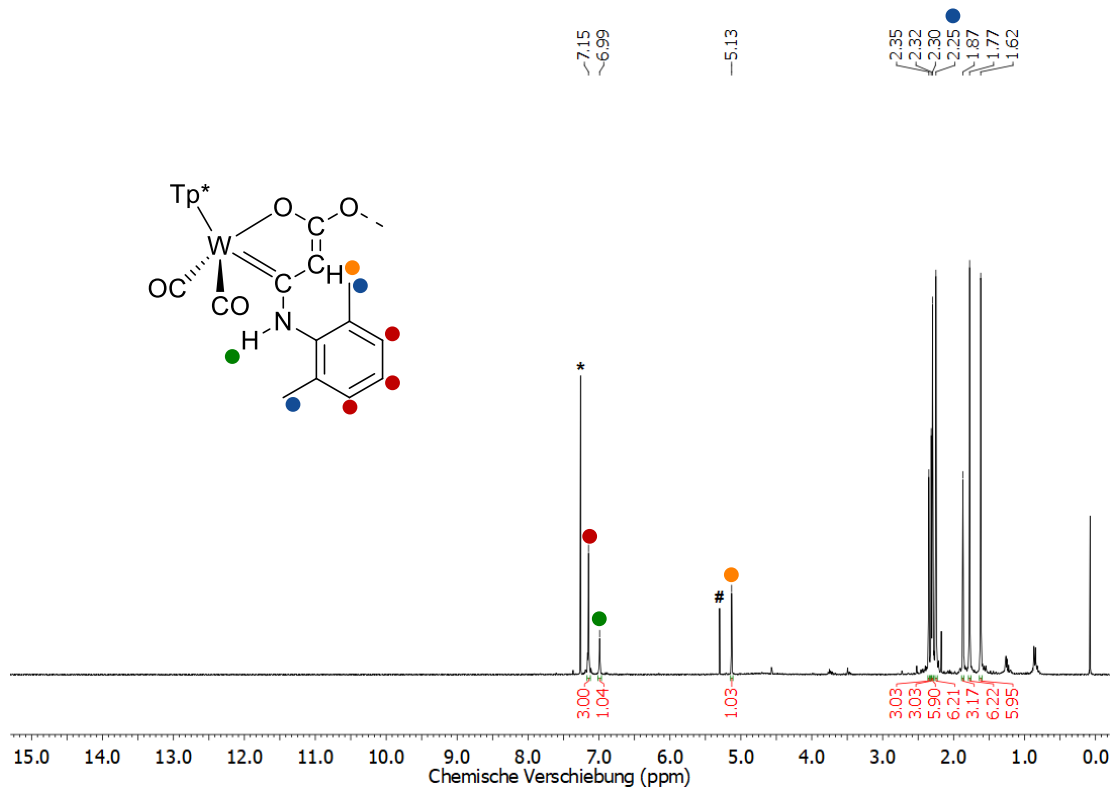


Abbildung 24:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten H-Atomen von **28** in  $\text{CDCl}_3$  (\*), # DCM.

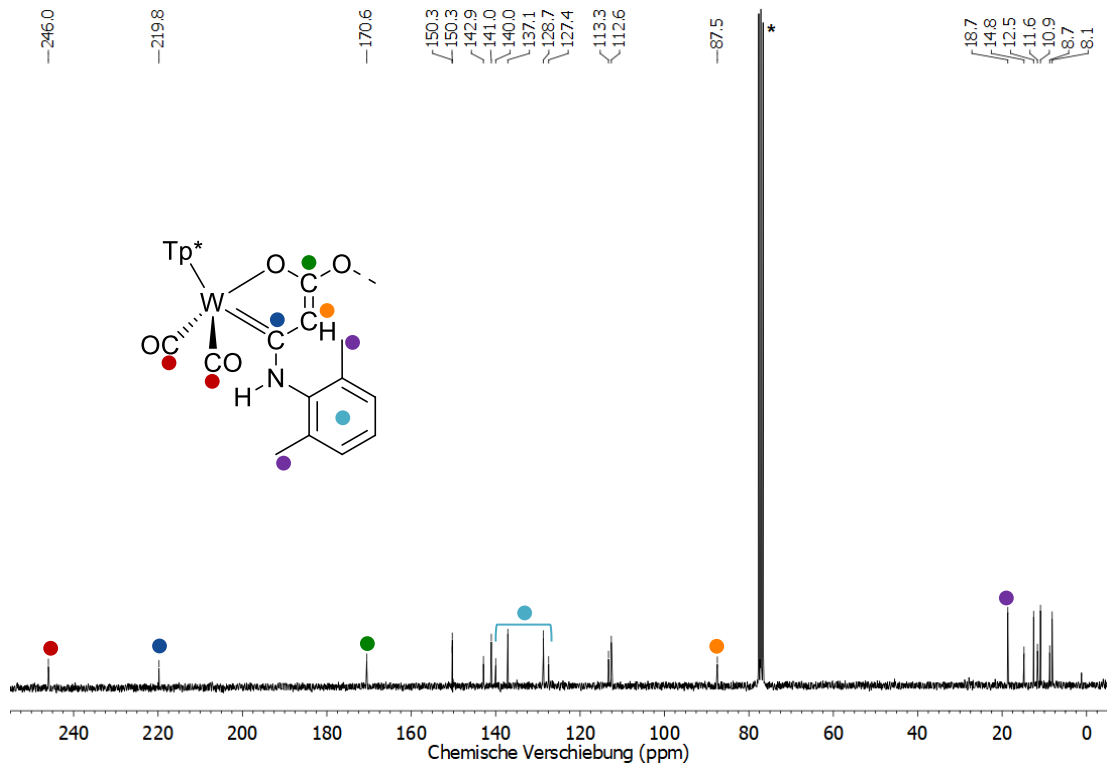
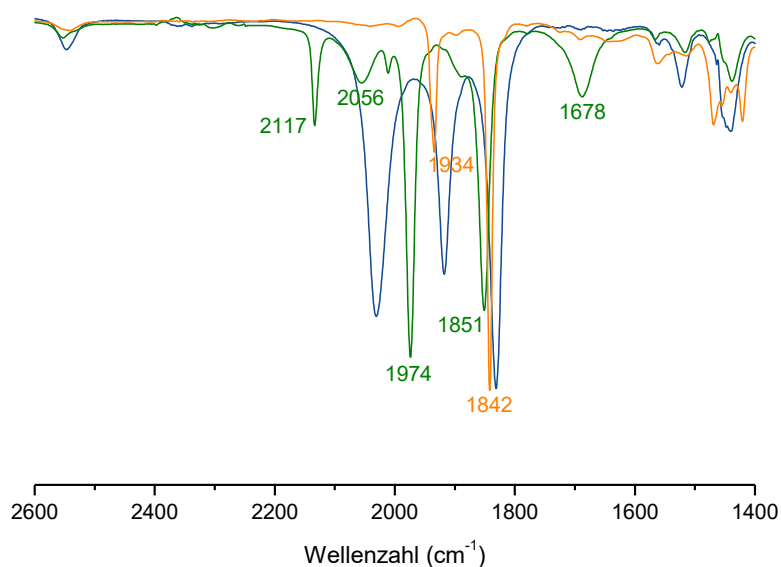


Abbildung 25:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten C-Atomen von **28** in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

In den NMR-Spektren konnten alle Signale durch die Zuhilfenahme 2D-spektroskopischer Methoden wie HSQC und HMBC eindeutig zugeordnet werden. Einige ausgewählte Signale sind in Abbildung 24 und 25 farbig hervorgehoben. So ist unter anderem im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum das Signal des am Stickstoff sitzenden H-Atoms bei 6.99 ppm und das Signal des C-gebundenen Wasserstoffatoms im Zyklus bei 5.13 ppm zu finden. Die Verschiebung des letzteren Signals fällt in den Bereich klassischer Alkene.<sup>[71]</sup> Die Signale der Xy-Gruppe sind für die aromatischen H-Atome bei 7.15 ppm und die chemisch äquivalenten Methylgruppen in Form eines Singulets bei 2.25 ppm zu erkennen. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum sind neben den erwarteten Signalen für den  $\text{Tp}^*$  Liganden, Signale für die Xy-Gruppe und speziell die C-Atome des Oxametallazyklus zu identifizieren. Das metallgebundene C-Atom mit einer Verschiebung von 219.8 ppm bestätigt, dass es sich um eine Metall-Carben Bindung handelt.<sup>[72]</sup> Das Alken-C Signal bei 87.5 ppm ist hochfeldverschobener als die typischen C-Atome einfacher Alkene (105-145 ppm).<sup>[73]</sup> Das Signal des grün markierten Kohlenstoffatoms, welches als C-Atom eines Carbonsäureesters (160-175 ppm)<sup>[73]</sup> definiert werden kann, liegt bei 170.6 ppm.

Der Reaktionsmechanismus zu Bildung **28** war von großem Interesse und sollte daher aufgeklärt werden. Dazu wurde eine Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie durchgeführt (Abbildung 26). Abgebildet sind sowohl das Edukt- und Produktspektrum als auch ein Spektrum direkt nach der Zugabe von  $\text{XyNC}$ .

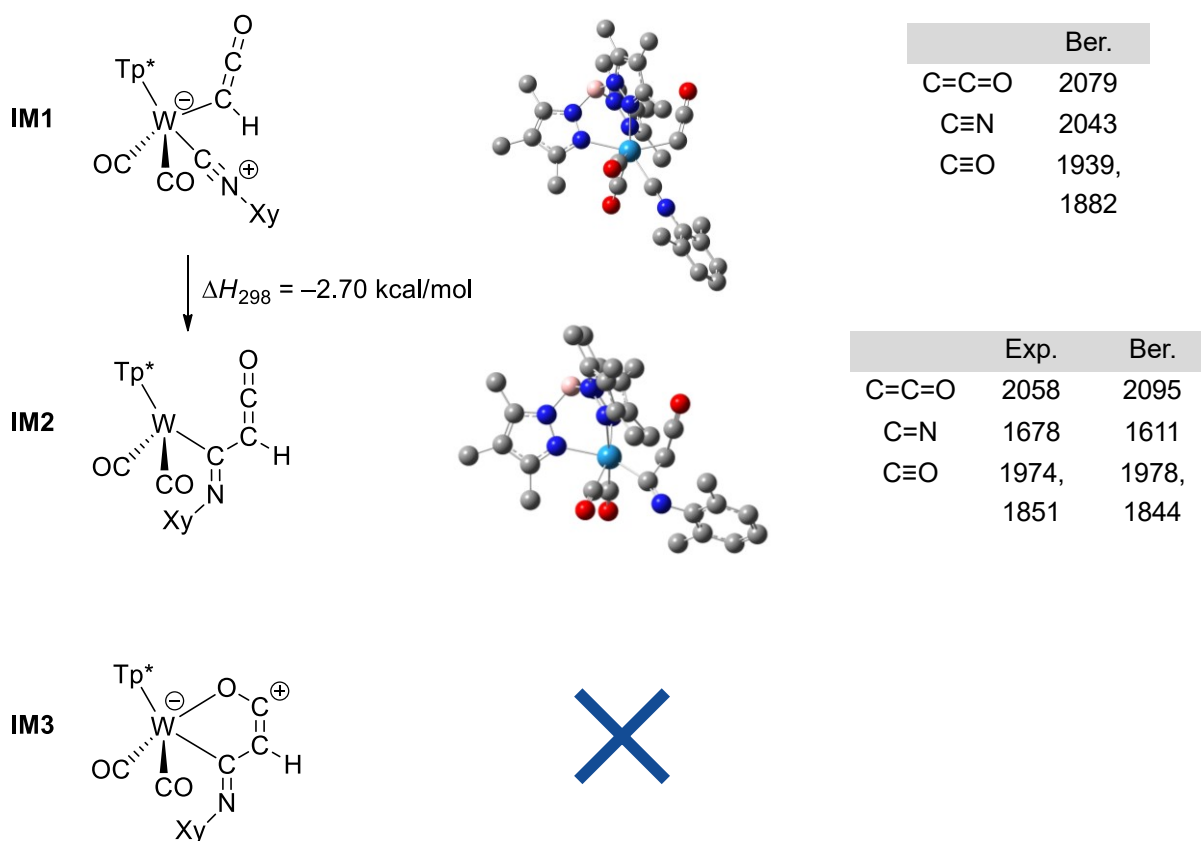


**Abbildung 26:** IR-Spektren von **15** (blau), Intermediat nach der Zugabe von  $\text{XyNC}$  (grün) und **28** nach säulenchromatographischer Reinigung (orange) in THF.

Verglichen mit dem Edukt **15** fällt auf, dass eine neue Bande bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  entsteht, während die Ketenyl-Schwingung zu einer Wellenzahl von  $2056\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Die neue Bande wird als CN-Doppelbindungsschwingung interpretiert. Die Bande bei  $2117\text{ cm}^{-1}$  gehört zu in der Lösung noch vorhandenem freiem  $\text{XyNC}$ . Nach der Isolierung von **28** durch

Säulenchromatographie verschwanden sowohl die Ketenyl- als auch die C=N-Bande. Eine NH-Bande ( $3408\text{ cm}^{-1}$ ) tritt außerhalb des dargestellten Bereichs auf und die CO-Frequenzen ( $1934, 1842\text{ cm}^{-1}$ ) von **28** sind im Vergleich zu **15** leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das grüne Spektrum ist demnach einem Intermediat der Reaktion zugehörig.

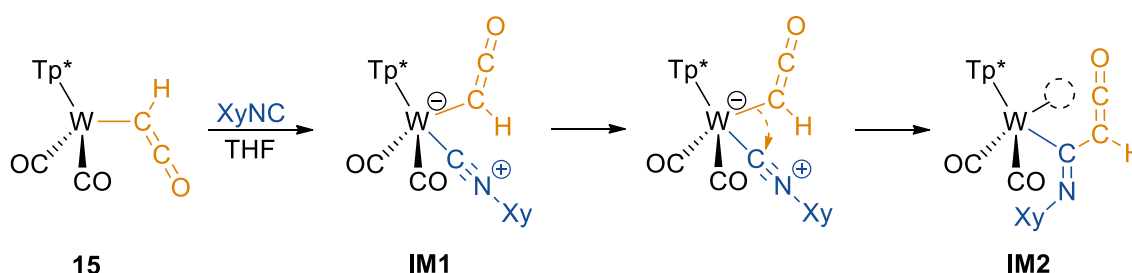
Um herauszufinden, wie das IR-spektroskopisch identifizierte Intermediat in seiner Struktur aussehen könnte, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde das Funktional m06 unter Verwendung eines def2-TZVP-Basissatzes verwendet. Dieses Funktional wird bevorzugt für die Berechnung von metallorganischen Verbindungen verwendet. Durch die explizite Behandlung aller Elektronen (kein ECP) werden die elektrischen Verhältnisse am Metall besonders präzise beschrieben.



**Abbildung 27:** Darstellung der berechneten Intermediate mit den optimierten Strukturen (mittig) und den dazugehörigen ausgewählten IR-Schwingungen aus der Frequenzanalyse in  $\text{cm}^{-1}$  (rechts).

Es wurden drei in Frage kommende Intermediate geometrisch optimiert, wobei die anschließende Frequenzanalyse keine negativen Frequenzen aufwies. Die Berechnungen erfolgten in der Gasphase. Die möglichen Intermediate wurden aus der Struktur **28** abgeleitet, bevor die Addition von Wasser die Bildung des Dimers auslöst. **IM1** zeigt eine Koordination von XyNC zum 18 VE-Komplex. **IM2** ist eine Verbindung, bevor der Sauerstoff des Ketenyl-Restes den Ringschluss zum Oxametallazyklus eingeht und über eine *migratory insertion* (MI)

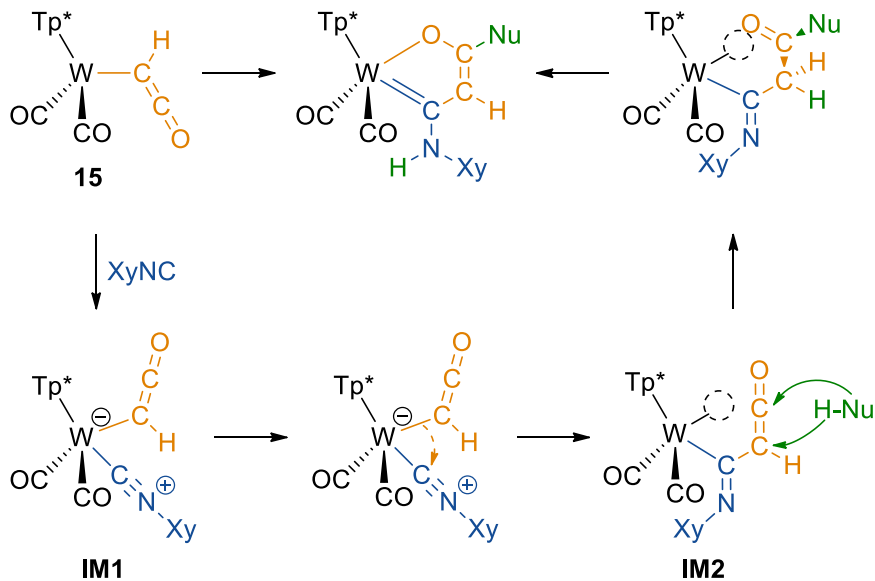
des Isonitrils in die Wolfram-Ketenyl-Bindung entsteht. **IM3** ist der bestehende Zyklus vor der Addition von Wasser. **IM1** konnte nicht mit dem experimentellen IR-Spektrum aus Abbildung 26 in Einklang gebracht werden. Die beobachtete Bande bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  ist wie eingangs erwähnt einer CN-Doppelbindung zuzuordnen, für ein koordiniertes Isocyanid (**IM1**) liegt die Frequenz zu niedrig. Die Frequenzanalyse von **IM2** stimmt am besten mit den experimentellen Werten überein. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei **IM2** um das gesuchte Intermediat in der Reaktionsverfolgung. Für **IM3** konnte in der Strukturoptimierung kein Minimum gefunden werden. Es lagerte sich nach den Optimierungsschritten zu **IM2** um. Aus diesem Grund findet der Ringschluss wahrscheinlich erst nach der Addition von Wasser statt. Die Bildung von **IM2** über eine MI ist im folgenden Schema dargestellt.



**Schema 45:** Reaktionsmechanismus der *migratory insertion* (MI) zum Intermediat **IM2**.

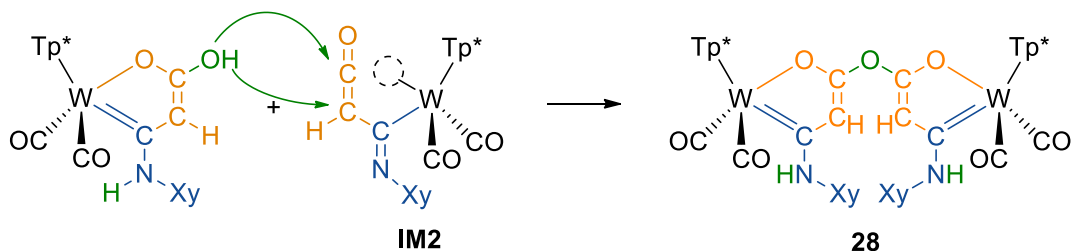
Zu Beginn koordiniert das Isonitril wie in Schema 43 skizziert an den Komplex **15** und bildet den 18 VE-Komplex **IM1**. In dieser Verbindung wandert der Ketenyl-Ligand über das  $\pi$ -Bindungssystem an der W-CNXY-Bindung entlang und bildet so den spektroskopisch beobachteten Komplex **IM2**. Um die Reaktion genauer zu untersuchen, wurde die Zugabe von XyNC bei ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte so deutlich verringert werden um eine Identifizierung weiterer Intermediate mittels IR-Spektroskopie zu erlauben. Es konnte beobachtet werden, dass nach Zugabe des Isonitrils die grüne Farbe der Lösung erhalten blieb und laut IR-Spektrum das Edukt **15** in Lösung vorlag. Demnach findet die Reaktion erst bei höheren Temperaturen statt. Beim Erwärmen auf RT war ein Farbumschlag zu orange zu beobachten. Erneute Messungen zeigten die Anwesenheit von **IM2**. Die Koordination des Isocyanides und die anschließende MI scheinen so schnell abzulaufen, sodass keine weiteren Intermediate spektroskopisch beobachtet werden konnten. Der Reaktionsmechanismus der MI ist seit der Entdeckung des Heck-Breslow-Mechanismus, der Hydroformylierung am Komplex  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  als aktive Spezies, bekannt.<sup>[74]</sup> Im Katalysezyklus wandert ein Alkylrest entlang der Co-Carbonyl-Bindung und der Carbonyl-Ligand insertiert in die Metall-Alkyl-Bindung.<sup>[75]</sup> Die MI eines Isonitrils ist in der Literatur im Vergleich zum CO-Liganden deutlich weniger diskutiert, gewinnt aber in den letzten Jahren aufgrund der Flexibilität der Isocyanid-Liganden immer mehr an Bedeutung.<sup>[76]</sup> Speziell eine Insertion in eine Metall-Ketenyl-Bindung konnte bisher nicht beobachtet werden.

Werden die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen und der spektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst, so kann ein Reaktionsmechanismus zur Bildung eines Oxametallazyklus durch eine MI, wie er in Schema 46 abgebildet ist, aufgestellt werden.



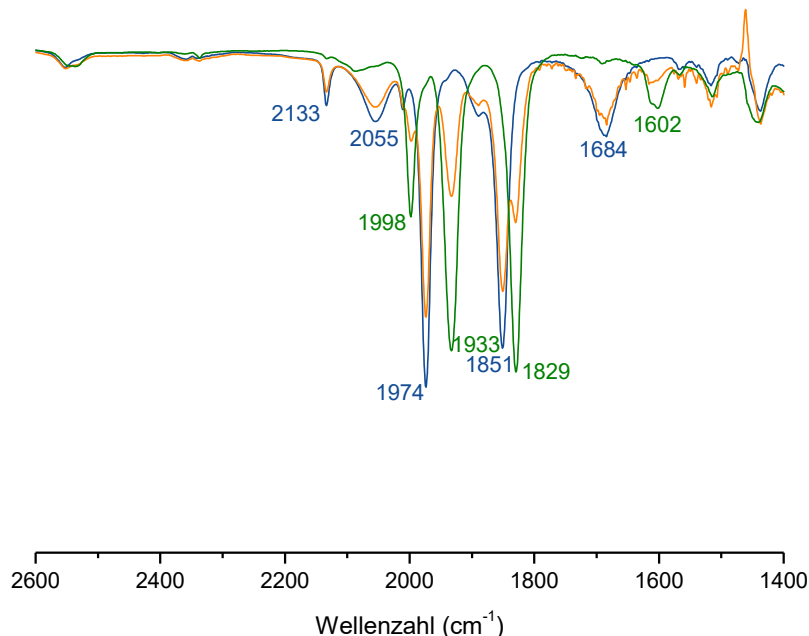
**Schema 46:** Postulierter Mechanismus zur Bildung eines Oxametallazyklus durch eine MI eines Isonitrils in eine W-Ketenyl-Bindung und anschließender Addition protischer Nucleophile.

Durch die Bildung von **IM2** und den Einschub einer zusätzlichen Kohlenstoff-Einheit in die Metall-Ketenyl-Bindung kann eine Addition von protischen Nucleophilen, wie sie typisch für organische Ketene ist, ermöglicht werden. Während die Ketenyl-Gruppe als Ligand in der Verbindung **15** vorlag, konnte keine klassische Ketenreaktivität beobachtet werden (siehe 3.2). Durch die MI entsteht mit **IM2** erneut ein 16 VE-Komplex, der wegen der freien Koordinationsstelle einen Ringschluss über den Sauerstoff des nach der Addition von Nu-H gebildeten Esters ermöglicht. Als letzter Schritt erfolgt eine Protonenwanderung zur Imingruppe. Da **28** als Dimer isoliert wurde, muss der Mechanismus um eine weitere Addition eines protischen Nucleophils erweitert werden. Die alkoholische Funktion des gebildeten Oxametallazyklus addiert demnach an die Ketengruppe eines weiteren Intermediates **IM2**.



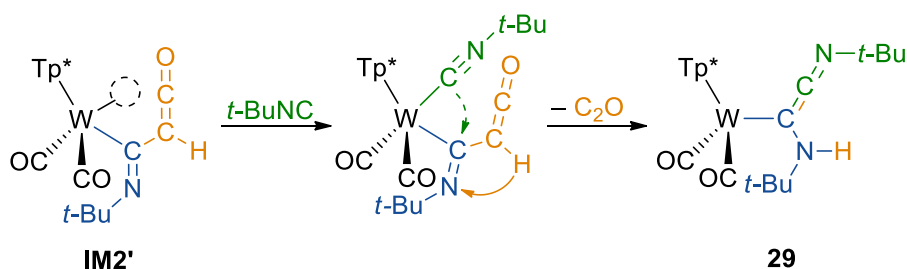
**Schema 47:** Zweiter nukleophiler Angriff an ein weiteres Intermediat zur Bildung von **28**. Die Protonenwanderung zur Imingruppe wird als Folgeschritt nicht abgebildet.

Um die synthetische Breite dieser Reaktivität auszuloten, sollten verschiedene Aspekte der Reaktion verändert werden. Es wurde zunächst *t*-BuNC als sterisch weniger anspruchsvolleres Isoncyanid als *Xy*NC für die Reaktion verwendet, um eine mögliche Abhängigkeit der MI von der Sterik des eingesetzten Isonitrils zu beobachten.



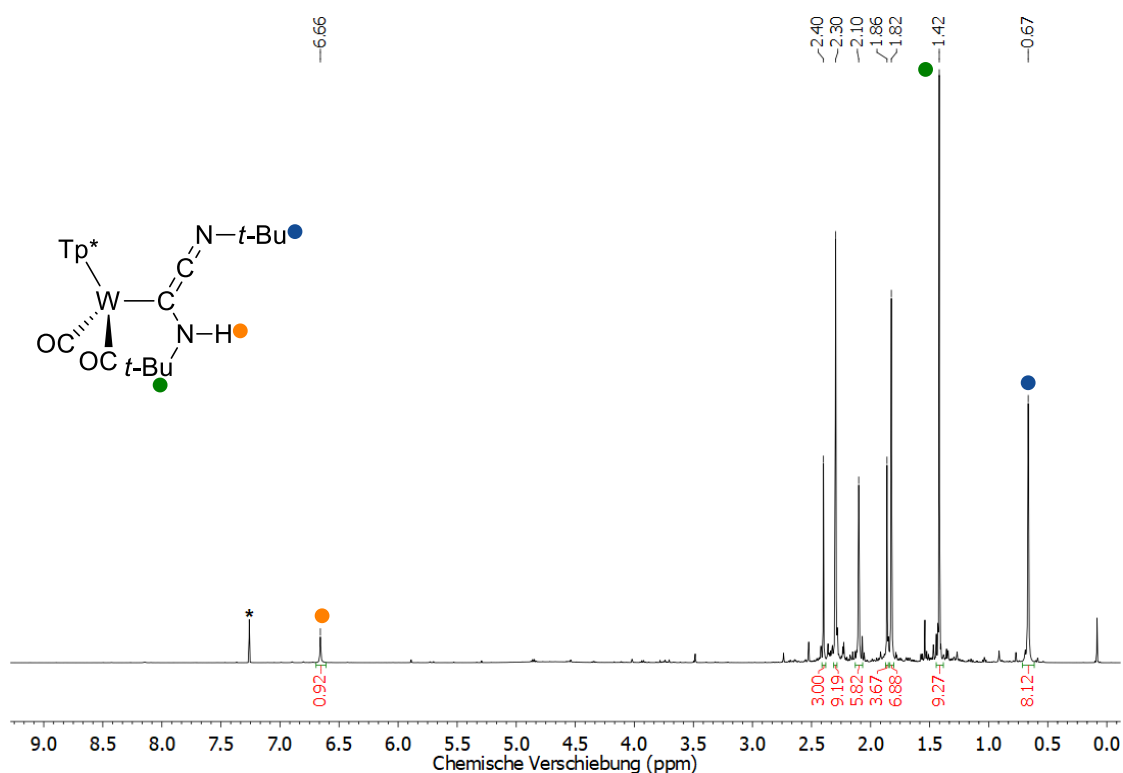
**Abbildung 28:** IR-Spektren von **IM2'** (blau) in der Reaktion mit *t*-BuNC, nach einer Stunde (orange) und über Nacht Rühren (grün) in THF.

Nach der Zugabe wurde eine IR-spektroskopische Verfolgung durchgeführt. Interessanterweise entsteht wie bei der Bildung von **28** ein Intermediat in Form von **IM2** lediglich mit einer *t*-Bu-Gruppe am Stickstoff (**IM2'**). Bei längeren Reaktionszeiten bildete sich jedoch im Unterschied zu **28** eine intensiv rote Lösung. Eine erneute Aufnahme eines Spektrums zeigt nicht den erwarteten Oxametallazyklus als Produkt, sondern eine noch unbekannte neue Verbindung. Das Rohprodukt ist im Vergleich zu **28** sehr luftempfindlich. Neben der Verschiebung der C=N-Bande von 1684 cm<sup>-1</sup> nach 1602 cm<sup>-1</sup> ist das Auftauchen einer NH-Schwingung bei 3278 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Das entstandene Produkt muss daher eine sekundäre Amin-Funktion enthalten. Die CO-Banden verschieben sich zu niedrigeren Wellenzahlen (1933, 1829 cm<sup>-1</sup>). Die noch zuvor sichtbare Bande der Ketengruppe bei 2055 cm<sup>-1</sup> verschwindet, dafür ist eine neue Schwingung bei 1998 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Das noch in der Lösung frei vorliegende *t*-BuNC wurde mit der Zeit verbraucht, was an der abnehmenden Intensität der *t*-BuNC Bande bei 2133 cm<sup>-1</sup> zu beobachten ist. Die Ketengruppe von **IM2'** liegt nicht mehr vor und ein weiteres Isonitril kann aufgrund der freien Koordinationsstelle und des sterisch geringeren Anspruchs der *t*-Bu-Gruppe koordinieren (Schema 48). Die Darstellung zeigt, dass das weitere Isonitril entlang der W-Kohlenstoff-Bindung wandert und so die Ketengruppe als freiwerdendes Dikohlenstoffmonoxid (IC=C=O) verdrängt. Das Proton der Ketengruppe erzeugt die gesuchte sekundäre Amin-Funktion. Die Bande bei 1998 cm<sup>-1</sup> wäre so der kumulierten Doppelbindung der postulierten Verbindung **29** zuzuschreiben.



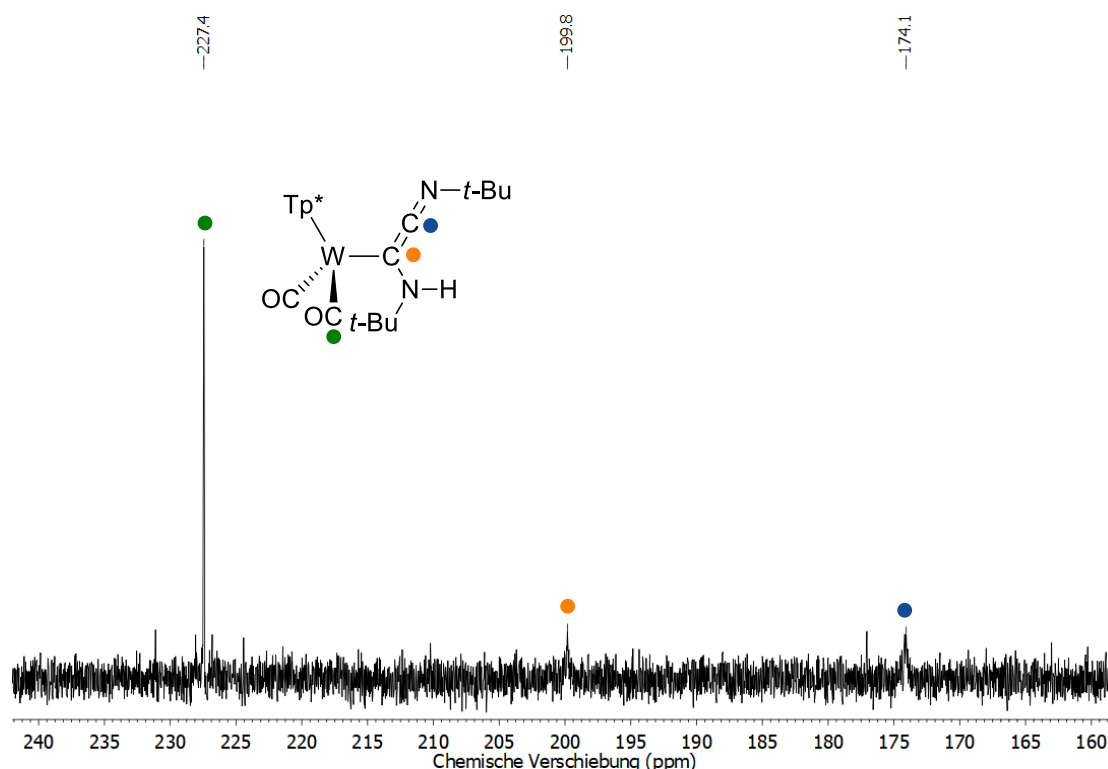
**Schema 48:** Postulierter Mechanismus zur Synthese von **29** durch Zugabe von *t*-BuNC.

Um den Mechanismus genauer zu beschreiben, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes vorgenommen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind die  $\text{Tp}^*$ -Signale im Verhältnis 2:1, zwei Singulets für jeweils eine *t*-Bu-Gruppe (1.42, 0.67 ppm) und ein Signal für ein stickstoffgebundenes H-Atom bei 6.66 ppm zu erkennen. Der  $\text{Tp}^*$ -Signalsatz lässt auf eine  $\text{C}_s$ -symmetrische Dicarboxyl-Spezies schließen.



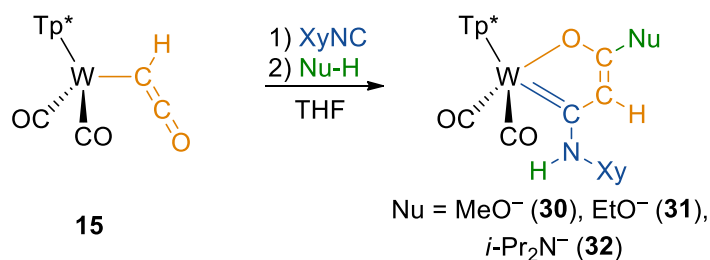
**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten H-Atomen des Rohproduktes aus Schema 48 in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von 2D-spektroskopischen Methoden. Dank dieser konnten stark verbreiterte  $^{13}\text{C}$ -Signale im NMR-Spektrum auffindig gemacht werden, die zu einer Verbindung gehören könnten, welche strukturell wie **29** aufgebaut ist (Abbildung 30). Die starke Verbreiterung der Signale kann durch dynamische Effekte oder durch die Nachbarschaft zu den Stickstoff-Quadrupol-Kernen verursacht werden. Trotz der guten analytischen Ergebnisse ist es nicht gelungen, das Produkt als Einkristall zu isolieren. Der Komplex unterlag bei mehreren verschiedenen Kristallisationsversuchen einer Zersetzung.



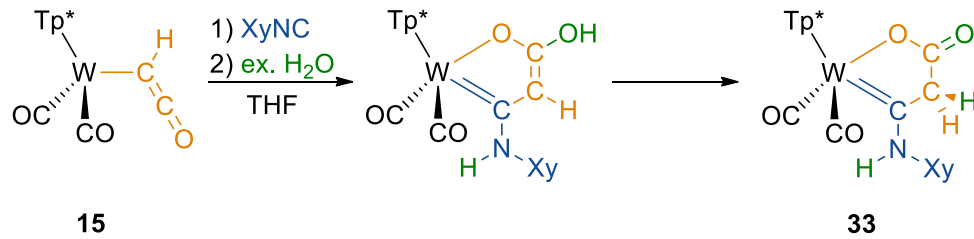
**Abbildung 30:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten C-Atomen des Rohproduktes aus Schema 48 in  $\text{CDCl}_3$ .

Um den Reaktionsmechanismus aus Schema 46 weiter zu untersuchen, wurden strategisch andere protische Nucleophile eingesetzt. Dazu wurden MeOH, EtOH und  $\text{HN}i\text{-Pr}_2$  mit dem Ketanyl-Komplex **15** und  $\text{XyNC}$  umgesetzt. Die Durchführung der Synthese verlief analog zur Herstellung von **28**, wobei die Zugabe der Nu-H-Reagenzien nach der Reaktion mit dem Isonitril erfolgte.



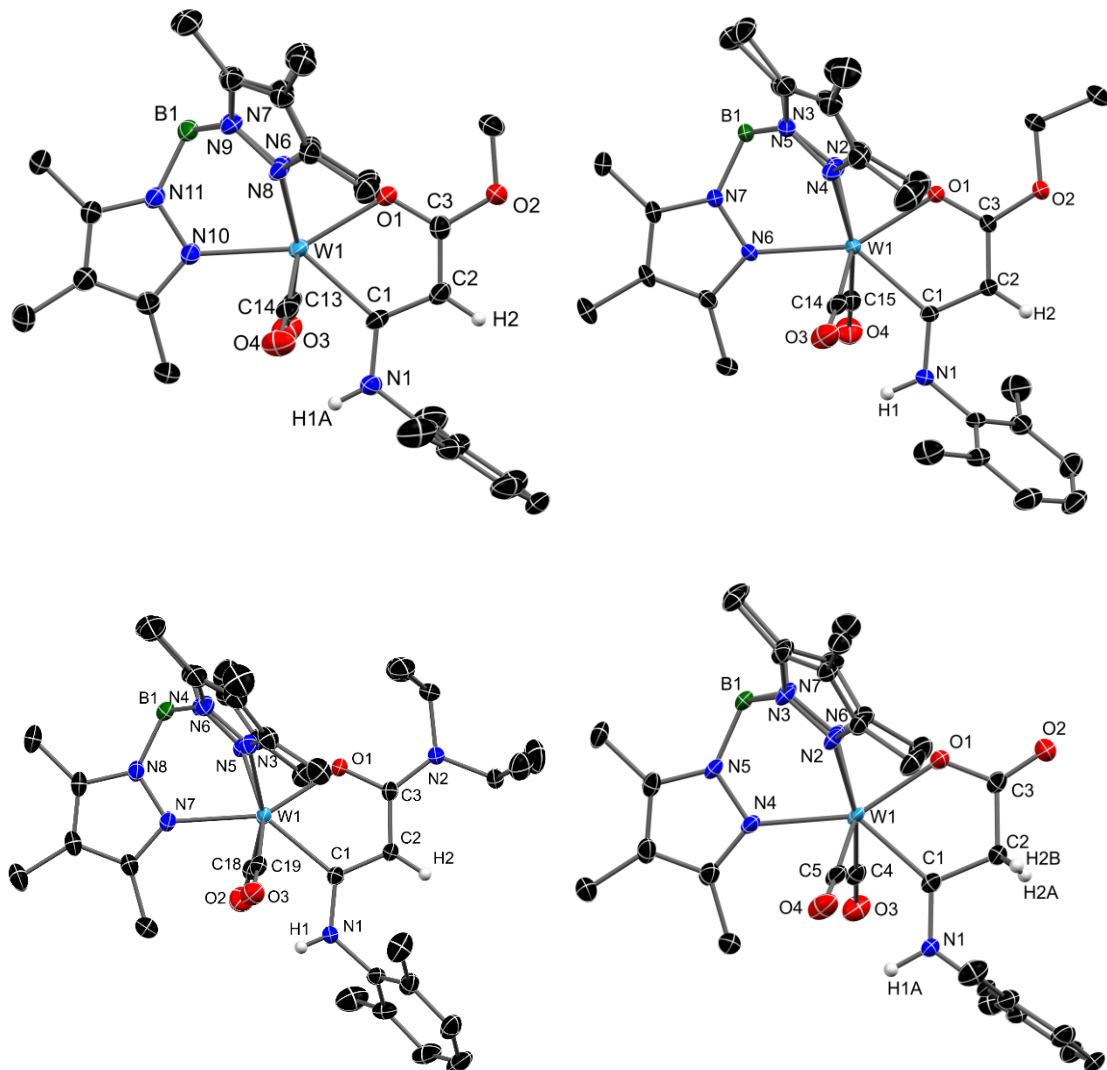
**Schema 49:** Synthese von **30-32** mit  $\text{XyNC}$  und anderen protischen Nucleophilen.

In allen drei Versuchen konnten durch säulenchromatographische Trennung die Produkte **30-32** isoliert und spektroskopisch analysiert werden. Neben der Reaktivität mit Alkoholen und einem sekundären Amin sollte untersucht werden, ob sich bei einem Überschuss von  $\text{H}_2\text{O}$  eine monomere Spezies von **28** bilden kann. Während der IR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung nach der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  war auffällig, dass sich im Vergleich zu den anderen Reaktionsprodukten mit protischen Nucleophilen eine neue Bande bei  $1659\text{ cm}^{-1}$  gebildet hatte. Durch den Erhalt von Einkristallen und der Molekülstruktur konnte festgestellt werden, dass es sich bei dieser Schwingung um eine C=O-Doppelbindung handelt.



**Schema 50:** Synthese von **33** mit XyNC und einem Überschuss an Wasser.

**33** ist nicht wie in Schema 47 dargestellt ein Komplex mit einer alkoholischen Funktion. Durch eine Keto-Enol-Tautomerie wandert das Proton an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom und es bildet sich die Zielverbindung mit einer Keto-Funktion am Oxametallazyklus. Die Molekülstrukturen von **30-33** im Kristall sind in der Abbildung 31 dargestellt.



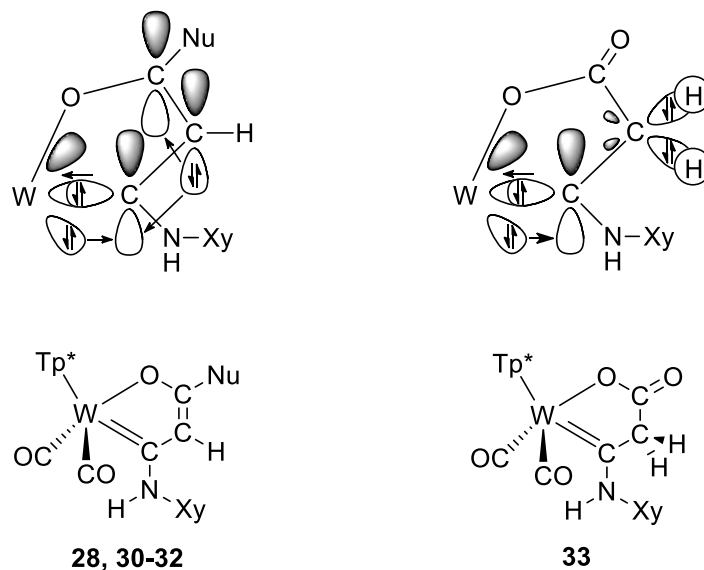
**Abbildung 31:** Molekülstrukturen der Verbindungen **30** (links oben), **31** (rechts oben), **32** (links unten) und **33** (rechts unten) im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome, bis auf einige Ausgewählte, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **28** und **30-33** sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Bei dem Vergleich des Dimers **28** mit den Verbindungen **30** und **31** (Nu = MeO<sup>-</sup> (**30**), EtO<sup>-</sup> (**31**)) sind kaum signifikante Unterschiede zu erkennen. Lediglich ein größerer Unterschied ist in der Bindungslänge C3-O2 zu beobachten, denn die Metallzyklen in **28** sind über das Sauerstoffatom O2 miteinander verbunden, während **30** und **31** monomere Komplexe mit Alkylresten am besagten Sauerstoffatom sind. Die Elektronendichte von O2 in **28** ist durch die Verbrückung in beide Metallzyklen delokalisiert und wodurch die Bindung C3-O2 dementsprechend länger wird ( $\Delta = +0.034$  Å). **32** ist im Vergleich mit **28**, **30** und **31** trotz der Aminogruppe recht ähnlich. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs N2 verschiebt durch den Donoreffekt die  $\pi$ -Elektronendichte in die Bindung C1-C2 (1.388(2) Å) und lässt diese kürzer als bei **28**, **30** und **31** erscheinen. Die Bindung C2-C3 ist dadurch mit 1.401(2) Å länger als die durchschnittliche Bindung der genannten Komplexe. Die größten Unterschiede im Vergleich der Bindungslängen besitzt der Komplex **33**.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindungen **28** und **30-33**.

	<b>28</b> (Dimer)	<b>30</b> (MeOH)	<b>31</b> (EtOH)	<b>32</b> ( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NH)	<b>33</b> (H <sub>2</sub> O)
W1-C1	<b>2.170(4)</b>	<b>2.183(4)</b>	<b>2.189(3)</b>	<b>2.1707(16)</b>	<b>2.113(2)</b>
W1-O1	2.101(2)	2.115(3)	2.110(2)	2.0845(12)	2.0929(19)
C1-C2	<b>1.406(5)</b>	<b>1.399(6)</b>	<b>1.401(4)</b>	<b>1.388(2)</b>	<b>1.502(4)</b>
C1-N1	1.364(5)	1.357(5)	1.366(4)	1.369(2)	1.340(3)
C2-C3	<b>1.360(5)</b>	<b>1.367(4)</b>	<b>1.369(4)</b>	<b>1.401(2)</b>	<b>1.510(4)</b>
C3-O1	1.270(4)	1.272(5)	1.281(3)	1.290(2)	1.292(3)
C3-O2	1.382(4)	1.349(5)	1.347(4)	–	1.214(3)
C3-N2	–	–	–	1.359(2)	–

Durch die Keto-Enol-Tautomerie verschieben sich die Bindungsordnungen innerhalb des Oxametallazyklus. Sowohl die Bindung C1-C2 mit 1.502(4) Å als auch die Bindung C2-C3 mit 1.510(4) Å im Komplex **33** sind nur noch minimal kürzer als klassische C-C Einfachbindungen.<sup>[66]</sup> Die C3-O2 Bindung ist im Vergleich am kürzesten aufgrund der Doppelbindung der Ketogruppe. Durch die beiden Einfachbindungen C1-C2 und C2-C3 ist die Konjugation innerhalb des Rings aufgehoben. Die nun isolierte W1=C1-Bindung mit 2.113(2) Å ist als echte  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorbindung eines Fischer-Carbens kürzer als im Falle konjugierter Bindungen im Ring.<sup>[77]</sup> Durch das konjugierte  $\pi$ -System in den Verbindungen **28** und **30-32** wird die  $\pi$ -Rückbindung des Metalls geschwächt und gleichzeitig werden die Kohlenstoffbindungen im Zyklus selbst kürzer.



**Abbildung 32:** Darstellung von Molekülorbitalen innerhalb der Oxametallazyklen der Verbindungen **28** und **30-32** (links) als konjugiertes System und **33** (rechts) mit stärkerer  $\pi$ -Rückbindung des Metalls.

Auch die IR- und NMR-spektroskopischen Daten der einzelnen Komplexe wurden miteinander verglichen. In Tabelle 6 sind alle signifikanten Signale der NMR- und Banden der IR-Spektren der Verbindungen **28** und **30-33** zusammengefasst.

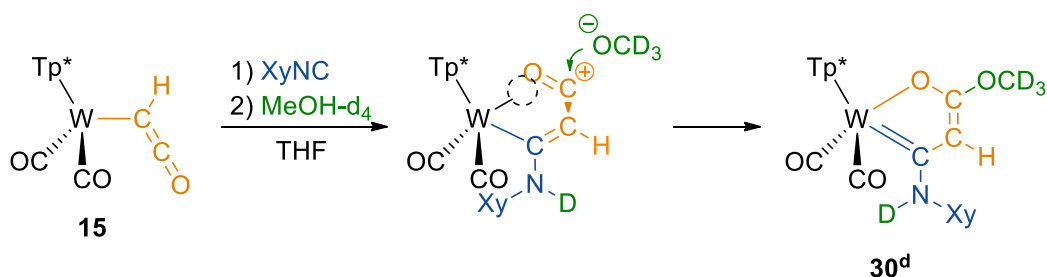
**Tabelle 6:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR chemische Verschiebungen in  $\text{CDCl}_3$  und IR-Banden in THF der Verbindungen **28** und **30-33**.

	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm)		$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\delta$ , ppm)			IR ( $\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ )	
	CH/CH <sub>2</sub>	NH	WC	CH/CH <sub>2</sub>	OCNu	CO	NH
<b>28</b>	5.13	6.99	219.8	87.5	170.6	1934, 1842	3408
<b>30</b>	5.06	7.02	217.3	82.5	175.0	1933, 1836	3403
<b>31</b>	5.02	7.00	217.2	82.6	174.8	1931, 1834	3412
<b>32</b>	4.86	6.71	–	86.6	173.6	1922, 1824	3416
<b>33</b>	3.98 (d)	7.91	245.2	49.3	180.3	1956, 1858	3356

Verbindung **33** zeigt auch in diesem Vergleich die größten Unterschiede. Bei diesem Komplex ist eine CH<sub>2</sub>-Gruppe anhand des Integrals, der Lage des Signals und dessen Multiplizität bei 3.98 ppm detektiert worden. Für die anderen Verbindungen ist ein tieffeldverschobenes Signal für den Wasserstoff einer CH-Gruppe zu erkennen. Durch die Keto-Enol-Tautomerie erscheint das NH-Signal von **33** bei 7.91 ppm am weitesten tieffeldverschoben. Auch der W-gebundene Kohlenstoff ist am weitesten ins Tieffeld verschoben. Die stärkere  $\pi$ -Rückbindung des Metalls erzeugt so die chemische Verschiebung bei 245.2 ppm. Ein Blick auf die Verbindungen von LANDMAN mit einer  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung der Carbene im Bereich von 272 bis 298 ppm zeigt, dass

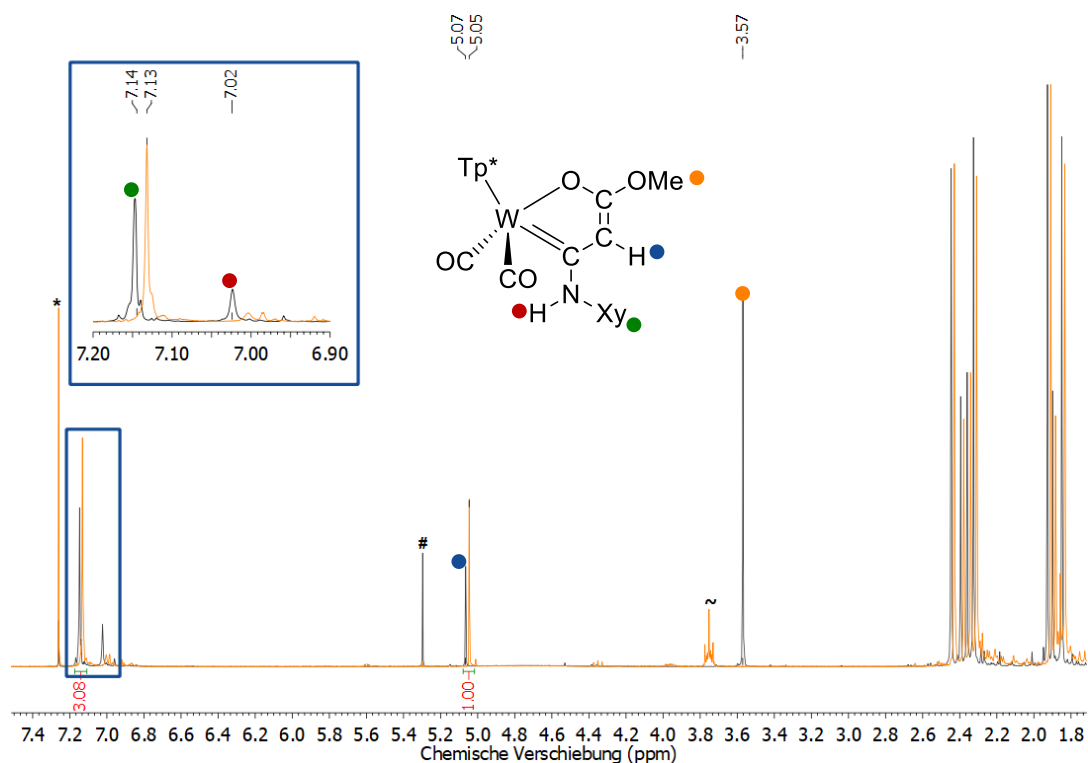
die schlechtere  $\pi$ -Rückbindung der  $W^{II}$ -Zentren von **28** und **30-33** eine im Vergleich deutliche Hochfeldverschiebung im Gegensatz zu einem  $W^0$ -Zentrum erzeugt.<sup>[69]</sup> Das  $sp^2$ -hybridisierte C-Atom aus dem Zyklus der Keto-Spezies **33** ist im Vergleich zu den Komplexen **28** und **30-32** aufgrund des zusätzlichen Wasserstoffs hochfeldverschoben. Das sauerstoffgebundene C-Atom im Zyklus der Verbindungen **28** und **30-33** ist im Bereich von etwa 170 bis 180 ppm zu finden. Der Kohlenstoff kann als Ester beziehungsweise Amid-Enolat aufgefasst werden. Die Koordination des Sauerstoffs an das Metallzentrum wird dabei vernachlässigt. Die  $^{13}C$ -Signale des Carbens und der CO-Liganden der Verbindung **32** konnten selbst bei höherer Konzentration nicht detektiert werden. Die IR-spektroskopischen Daten zeigen nahezu identische Banden für die Verbindungen **28** und **30-32**. Der Komplex **33** sorgt erneut für die größten Ausreißer. Wie zuvor festgestellt weist der Komplex die kürzeste Carben-Bindung auf. Dies spiegelt sich in den im Schnitt  $25\text{ cm}^{-1}$  höherer liegenden CO-Valenzschwingungen und der damit verbundenen geringeren Elektronendichte am Metallzentrum wider. Das Wolfram kann wegen der durch die Keto-Enol-Tautomerie höheren Hybridisierung des  $\beta$ -C-Atoms mehr  $e^-$ -Dichte in die  $\pi$ -Orbitale des Carbens donieren. Die Charakterisierung der Komplexe **30-33** hat gezeigt, dass unabhängig vom eingesetzten protischen Nukleophil die Bildung eines Oxametallazyklus aus dem Intermediat **IM2** stattfinden kann (Schema 49 und 50, Seite 46 und 47).

Abschließend galt es herauszufinden, ob das Proton des eingesetzten Nucleophils innerhalb des in Schema 46 auf Seite 43 dargestellten Mechanismus den Stickstoff des ehemaligen Isonitrils protoniert. Dazu wurde eine Reaktion von **15** mit deuteriertem Methanol durchgeführt. Durch diesen Versuch würden intramolekulare Protonenwanderungen und eine Addition im Sinne der Reaktivität organischer Ketene, wie sie im postulierten Mechanismus zur Bildung der Oxametallazyklen dargestellt ist, ausgeschlossen werden.



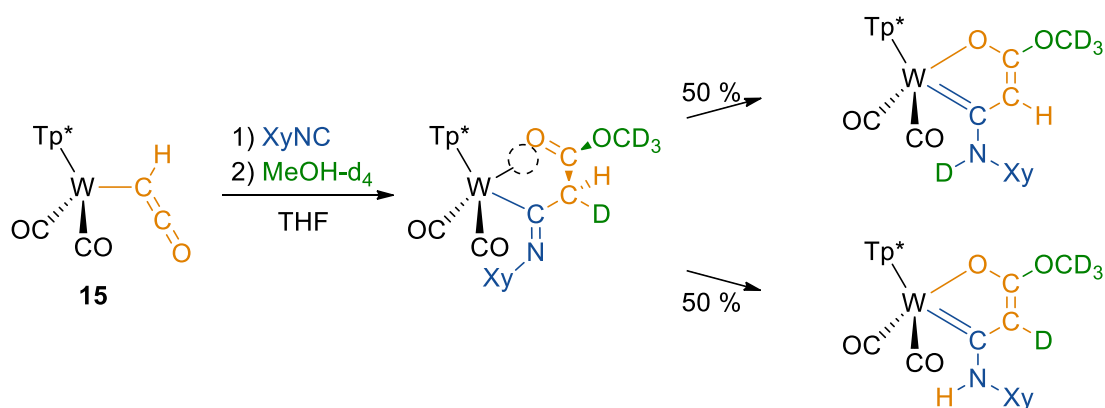
**Schema 51:** Reaktion von **15** mit deuteriertem Methanol über die Protonierung des Stickstoffs.

Der Reaktionsverlauf war identisch zur Herstellung von **30** und das Rohprodukt konnte durch Säulenchromatographie isoliert und charakterisiert werden. Ein Vergleich des  $^1H$ -NMR-Spektrums des Rohproduktes aus Schema 51 mit einem Spektrum des Verbindung **30** ist in der folgenden Abbildung gezeigt.



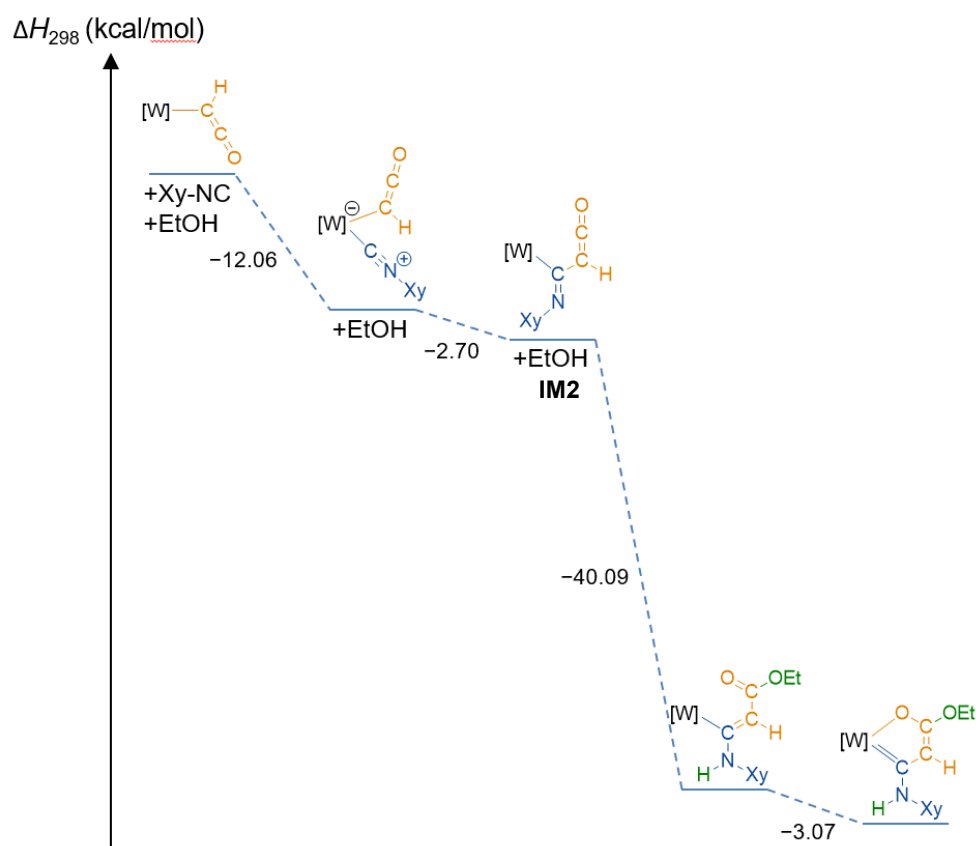
**Abbildung 33:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren mit ausgewählten H-Atomen von **30** (schwarz) und **30<sup>d</sup>** (orange) in  $\text{CDCl}_3$  (\*), # DCM, ~ THF.

Wie erwartet fehlen aufgrund des deuterierten Methanols das Signal der Methyl-Gruppe bei 3.57 ppm und das Signal des stickstoffgebundenen Wasserstoffs bei 7.02 ppm. Demnach entsteht als einziges Produkt **30<sup>d</sup>** und eine Addition des protischen Nucleophils, wie im Schema 52 dargestellt, kann aufgrund einer fehlenden Isotopenverteilung ausgeschlossen werden.



**Schema 52:** Addition von  $\text{MeOH-d}_4$  nach der Reaktivität organischer Ketene.

Um die Erkenntnisse zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus zu untermauern, wurden DFT-Berechnungen durchgeführt. Neben den Strukturoptimierungen der einzelnen Intermediate wurden Frequenzanalysen durchgeführt, um ein Energieprofil der Reaktionsenthalpien zu erhalten. Die Berechnungen wurden am Beispiel der Verbindung **31** mit EtOH als Reagenz vorgenommen.

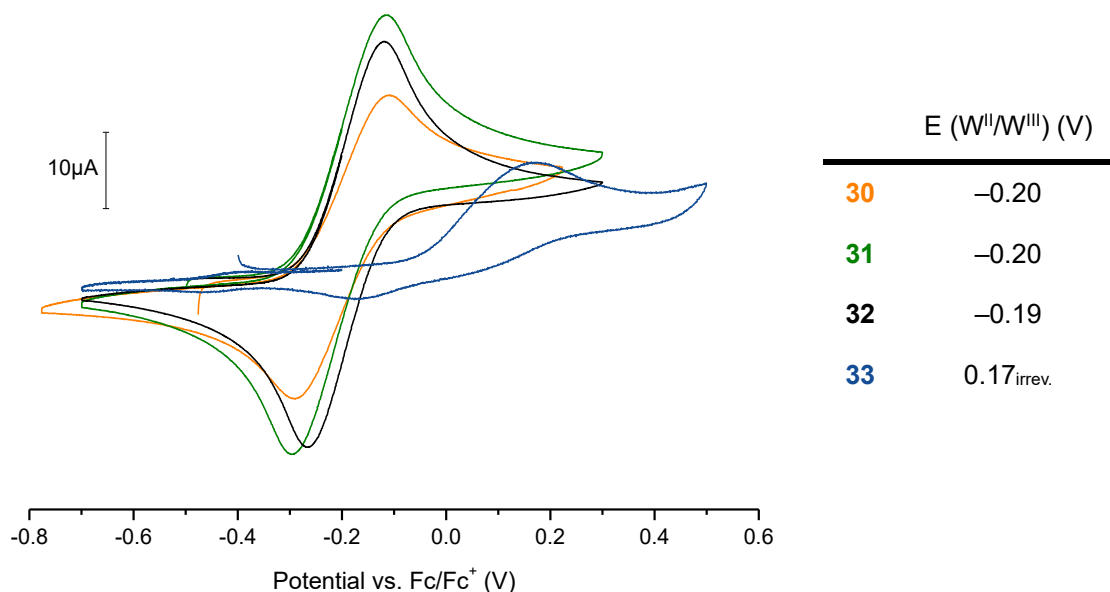


**Abbildung 34:** Energieprofil der berechneten Enthalpien der Reaktion von **15** mit XyNC und EtOH zu **31**.

Um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Schritte gewährleisten zu können, wurde erneut das Funktional m06 unter Verwendung eines def2-TZVP-Basissatzes wie zuvor bei der Untersuchung der MI verwendet. Die Berechnungen zeigen, dass bei der anfänglichen Koordination des Isonitrils Energie in Form von 12.06 kcal/mol frei wird, während bei der MI 2.70 kcal/mol abgegeben werden. Beide Schritte laufen schnell ab, denn auch im Experiment wurde nach der Zugabe von XyNC lediglich **IM2** beobachtet. Mit  $-40.09$  kcal/mol hat die anschließende Reaktion mit EtOH die größte energetische Differenz zwischen den Enthalpien und zeigt so die sehr gute Additionsmöglichkeit protischer Nukleophile über die Protonierung des Stickstoffs. Als letzter Schritt ist im Energieprofil die Ausbildung des Oxametallazyklus mit einer Energiedifferenz von  $-3.07$  kcal/mol dargestellt.

### 3.4 Redoxchemie der metallazyklischen Komplexe

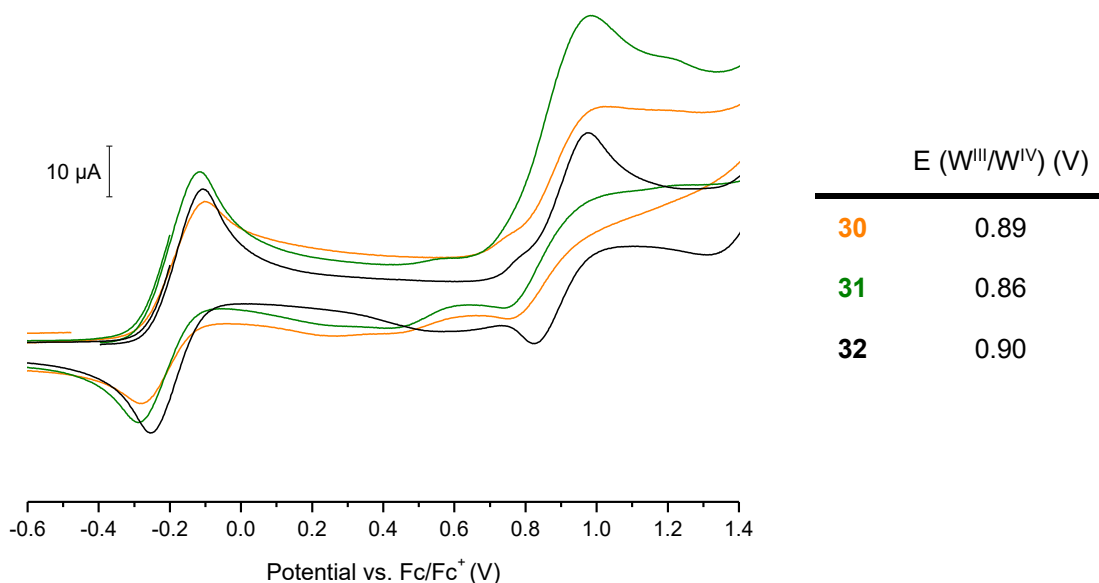
Im vorangegangenen Kapitel wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **28** und **30-33** genutzt, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede hervorzuheben und unterstützend den zu Grunde liegenden Mechanismus zur Synthese der genannten Komplexe aufzuklären. Um die Unterschiede im Redoxverhalten zu untersuchen, wurden zykelvoltammographische Messungen durchgeführt.



**Abbildung 35:** Zyklovoltammogramme der W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup>-Redoxpotentiale in DCM (0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) vs. Fc/Fc<sup>+</sup> der Verbindungen **30** (orange), **31** (grün), **32** (schwarz) und **33** (blau).

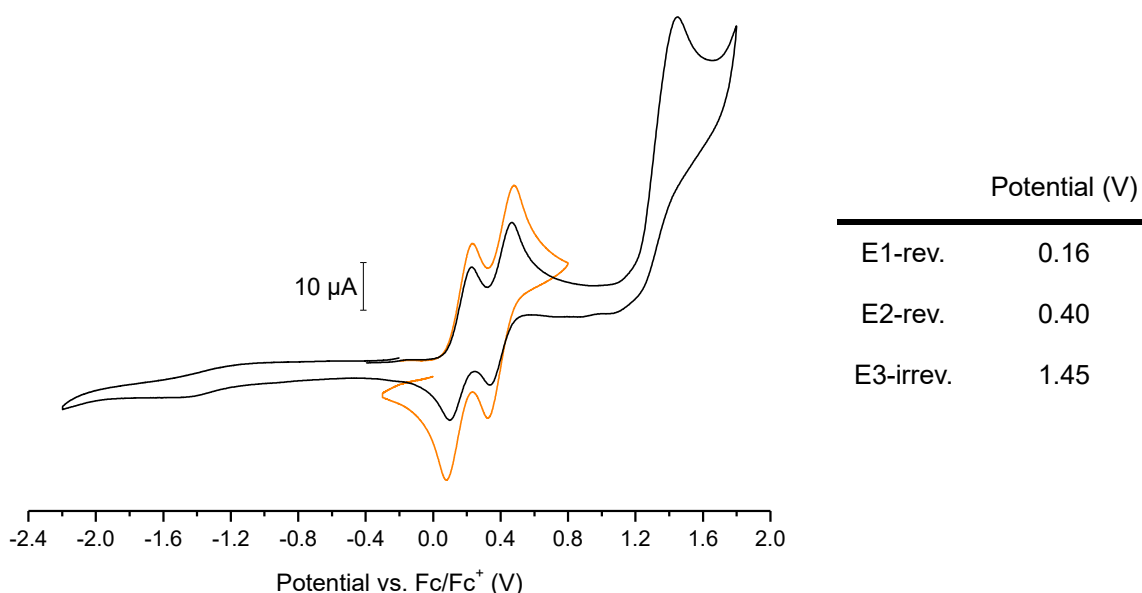
In Abbildung 35 sind die W<sup>II</sup>/W<sup>III</sup>-Redoxpotentiale der Verbindungen **30-33** abgebildet. Die synthetisierten Verbindungen **30-32** zeigen fast identische Redoxpotentiale bei -0.20 V trotz unterschiedlicher terminaler Substituenten. Lediglich **33** fällt mit einem irreversiblen Potential bei 0.17 V aus der Reihe heraus. Die erschwerte Oxidation des Metalls lässt sich aus der stärkeren  $\pi$ -Rückbindung des Wolframs in der Carben-Bindung (siehe 3.3) und der daraus resultierenden geringeren e<sup>-</sup>-Dichte am Metall erklären. Durch die Keto-Funktion am Metallazyklus scheint die oxidierte Form sehr instabil zu sein, was einen reversiblen Prozess verhindert. Eine intramolekulare Umlagerung in Form eines ECE-Mechanismus wird ausgeschlossen, denn über den möglichen Scanbereich von +2 bis -2 V konnte kein passendes Reduktionspotential gefunden werden.

Jedoch konnte in diesem Bereich jeweils ein weiteres Potential für die jeweiligen Verbindungen **30-32** im Bereich von 0.88 V beobachtet werden (Abbildung 36). DPV-Messungen (DPV = *differential pulse voltammetry*) zeigten, dass es sich bei den Potentialen um -0.20 V und 0.88 V um Redoxereignisse mit der gleichen Anzahl an übertragenden Elektronen handelt.



**Abbildung 36:** Zyklovoltammogramme der Verbindungen **30** (orange), **31** (grün) und **32** (schwarz) in DCM (0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in einem ausgewählten Bereich der Gesamtmessung.

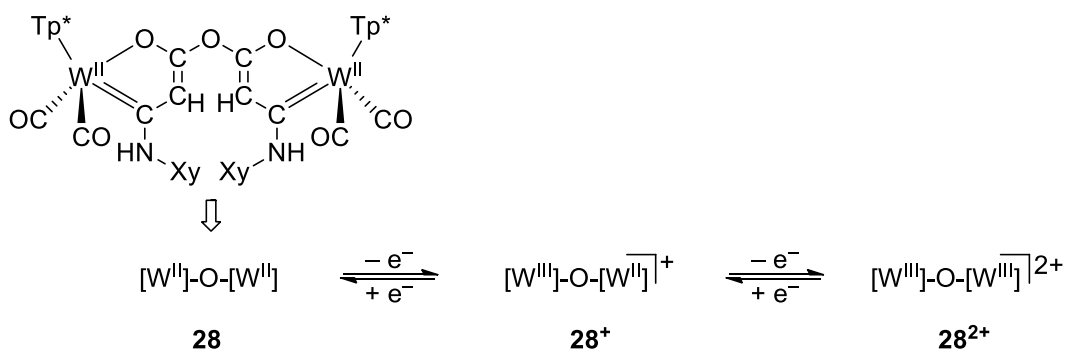
Daher wird davon ausgegangen, dass die positiven Potentiale  $W^{III}/W^{IV}$ -Redoxpaare sind, da die Lage bei verschiedenen Substituenten nahezu identisch ist und es sich somit nicht um einen Redoxprozess innerhalb des Oxametallzyklus handeln kann. Die Verbindung **33** konnte über den gesamten Scanbereich kein weiteres Redoxpotential zeigen, was der Irreversibilität des ersten Potentials geschuldet ist.



**Abbildung 37:** Zyklovoltammogramme der Verbindung **28** über den gesamten Messbereich (schwarz) und über einen ausgewählten Bereich bei einer Scan-Rate von 200 mV (orange) in DCM (0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

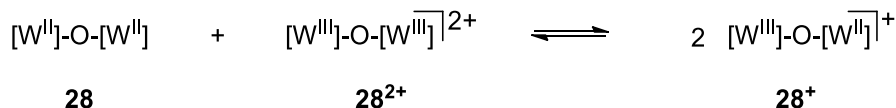
Der dinukleare Komplex **28** zeigt im Zyklovoltammogramm ein anderes Verhalten als die Verbindungen **30-33**. In der Abbildung 37 liegen zwei Redoxpotentiale mit einer Differenz von 0.24 V nebeneinander vor. Die Verdopplung des reversiblen Redoxprozesses bei moderatem

Potential spiegelt die dinukleare Natur des Komplexes wider. Demnach würde das Metall, welches als Erstes oxidiert wird, mit dem anderen elektronisch kommunizieren und so dessen Redoxpotential erhöhen. Wäre keine Wechselwirkung zwischen den Metallen vorhanden, so sollten beide Wolframzentren aufgrund der gleichen chemischen Umgebung das gleiche Redoxpotential besitzen.



**Schema 53:** Darstellung der Redoxreaktionen der Verbindung **28** an den Elektroden des Zyklovoltameters.

Aus den Redoxpotentialen von **28** konnte die Komproportionierungskonstante ( $K_K$ ) von **28<sup>+</sup>** berechnet werden.  $K_K$  gibt an, ob das abgebildete GGW auf der Seite der gemischtvalenten Verbindung **28<sup>+</sup>** liegt oder auf der Seite der reinvalenten Verbindungen **28** und **28<sup>2+</sup>**. Zur Berechnung wurde die Nernst-Gleichung unter Standardbedingungen herangezogen.



$$E_2 - E_1 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{(W^{\text{II}}, W^{\text{III}})^2}{(W^{\text{II}}, W^{\text{II}}) \cdot (W^{\text{III}}, W^{\text{III}})} \quad K_K = e^{\frac{z \cdot F}{R \cdot T} (E_2 - E_1)} \quad K_K = 10^4$$

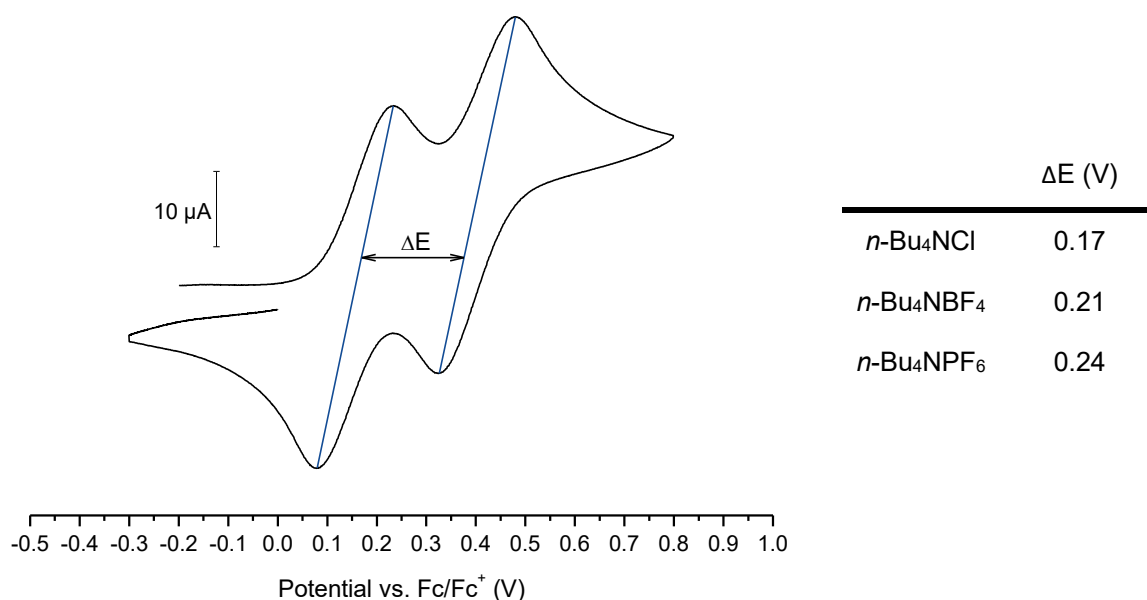
**Schema 54:** Gleichgewichtsreaktion (oben) zur Bestimmung der Komproportionierungskonstante ( $K_K$ ) von **28<sup>+</sup>** aus der Nernst-Gleichung (unten).

Der errechnete Wert für  $K_K = 10^4$  zeigt, dass das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der gemischtvalenten Verbindung **28<sup>+</sup>** liegt und somit nach der ersten Oxidation des dinuklearen Komplexes **28** ein stabiler Zustand vorliegt. Ein hoher Wert der Konstante gilt als Nachweis starker Redox-Kooperativität der Metallzentren.

Die elektronische Kommunikation zwischen den Metallen kann auf zwei Wegen beschrieben werden:

- durch elektronische Kopplung über konjugierte Bindungen
- durch elektrostatische Wechselwirkungen

Eine Kombination beider Wechselwirkungen ist grundsätzlich möglich. Da die Chelatebenen des Komplexes **28** zueinander um  $67.5^\circ$  verdreht sind (siehe Seite 38 Abbildung 23), ist ein konjugiertes  $\pi$ -System über den verbrückenden Sauerstoff als unwahrscheinlich zu betrachten. Aus diesem Grund wurde von einer elektrostatischen Wechselwirkung ausgegangen. Um den Sachverhalt zu bestätigen, wurden weitere zykovoltammographische Messungen durchgeführt. BARRIÈRE und GEIGER beobachteten im Fall einer überwiegenden elektrostatischen Wechselwirkung in homobimetallischen Komplexen eine Abhängigkeit von der eingesetzten Leitsalzlösung.<sup>[78]</sup> Werden Komplexe oxidiert, bilden sich Kontaktionenpaare zwischen der oxidierten Spezies und dem Anion des Leitsalzes. Je kleiner das Anion, desto größer ist die Wechselwirkung und desto kleiner wird die elektrostatische Kommunikation zu einem weiteren Metall. Um diesen Trend beobachten zu können, wurde **28** in verschiedenen Leitsalzlösungen von  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  und  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (jeweils 0.1 M in DCM) vermessen. Das wünschenswerte nicht koordinative Anion Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat ( $\text{BARF}^-$ ) konnte nicht genutzt werden, da die Löslichkeit des  $n\text{-Bu}_4\text{N}$ -Salzes in DCM nicht gegeben war. Um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, mussten die Leitsalzlösungen die gleiche Konzentration, das gleiche Lösungsmittel und das gleiche Kation besitzen. Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen gibt Aufschluss darüber, wie sehr das Anion des Leitsalzes mit **28**<sup>+</sup> wechselwirkt.

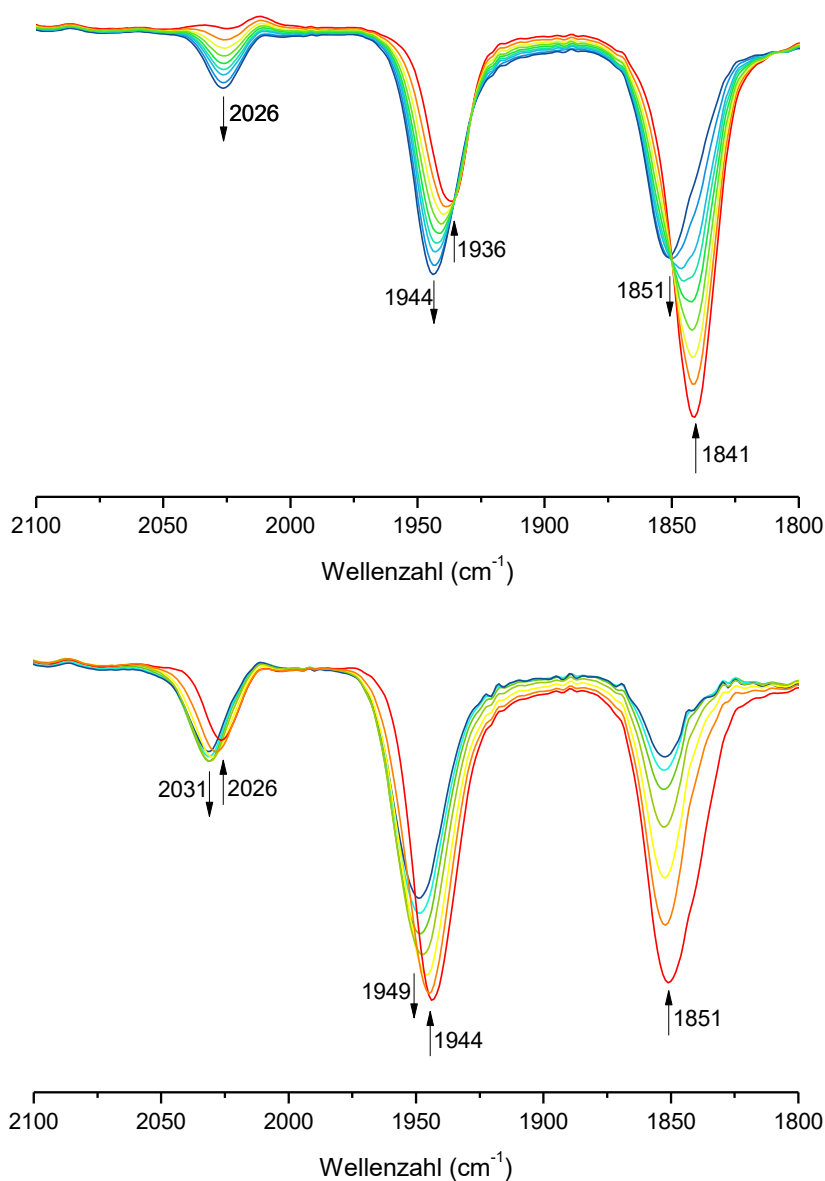


**Abbildung 38:** Zykovoltammogramm der Verbindung **28** über einen ausgewählten Bereich bei einer Scan-Rate von 200 mV. Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen in Abhängigkeit vom Leitsalz ist tabellarisiert.

In der Abbildung 38 ist zu erkennen, dass sich bei Änderung des Leitsalzes die Differenz der Redoxpotentiale zueinander ändert. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem  $\text{W}^{\text{III}}$ - und  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrum in **28**<sup>+</sup> wird mit kleinerem Anion geringer. Da ein Halogenid das bestmöglich kleinste Anion ist, wird die Wechselwirkung des oxidierten Metallzentrums auf das nicht

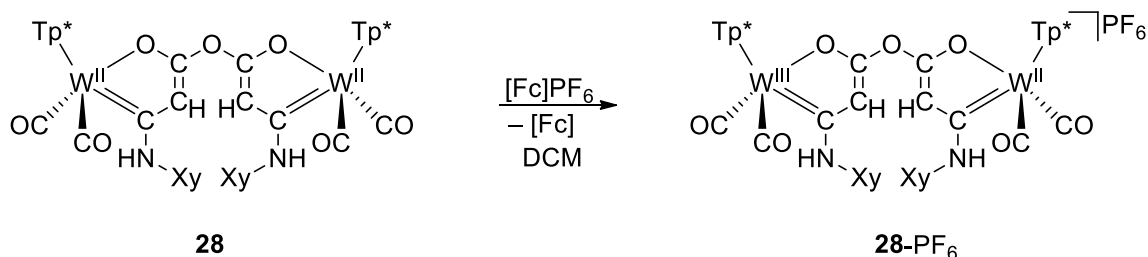
oxidierte Metallzentrum nie Null und es verbleibt eine Minimaldifferenz von 0.17 V. Größere, nicht koordinative Anionen wie  $\text{BARF}^-$  würden den Abstand zwischen den Potentialen noch weiter vergrößern. Eine elektrostatische Wechselwirkung in Abhängigkeit vom Leitsalz wurde somit bestätigt.

Die Intensität der Wechselwirkung zwischen dem  $\text{W}^{\text{III}}$ - und  $\text{W}^{\text{II}}$ -Zentrum in  $\mathbf{28}^+$  bei definiertem Leitsalz konnte durch spektroelektrochemische Messungen, kurz SEC, genauer untersucht werden. Dazu wurden die Potentiale der Redoxprozesse an eine präparierte IR-Zelle angelegt um über einen Zeitverlauf IR-Spektren zu erhalten. Zu Beginn wurden diese beim ersten Redoxpotential von 0.16 V in DCE (0.25 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ) aufgenommen. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 39 oben von rot nach blau dargestellt.



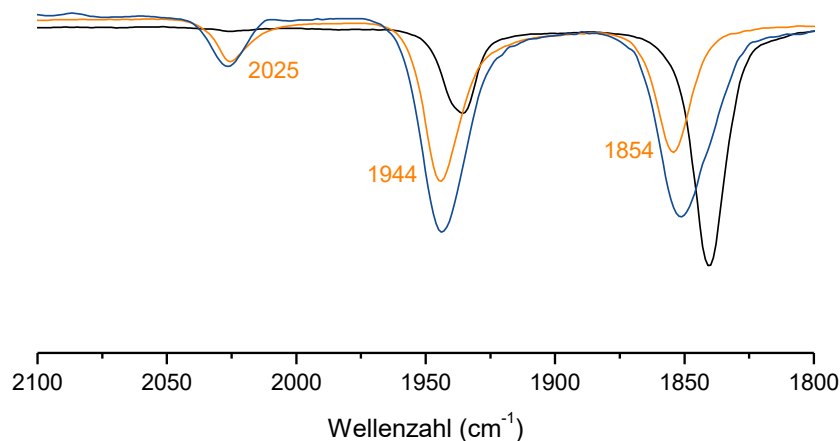
**Abbildung 39:** Oben: IR-Spektren der Oxidation von  $\mathbf{28}$  (rot) zu  $\mathbf{28}^+$  (blau) über Zeit bei einem angelegten Potential von 0.18 V in DCE (0.25 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Unten: IR-Spektren der Oxidation von  $\mathbf{28}^+$  (rot) zu  $\mathbf{28}^{2+}$  (blau) über Zeit bei einem angelegten Potential von 0.40 V in DCE (0.25 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ).

Die Banden des Eduktes verschwinden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1936, 1841 \text{ cm}^{-1}$ ) und drei neue Banden entstehen ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2026, 1944, 1851 \text{ cm}^{-1}$ ). **28** ist vollständig oxidiert und es wird die Verbindung **28<sup>+</sup>** erhalten. Die CO Valenzschwingungen des oxidierten Wolframzentrums liegen bei 2026 und 1944  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden der CO-Liganden des nicht oxidierten W<sup>II</sup>-Zentrums liegen aufgrund einer leichten Schulter vermutlich unter der Bande von 1944 und bei 1851  $\text{cm}^{-1}$ . Die positive Ladung ist an einem Metallzentrum lokalisiert und wechselwirkt mit dem nicht oxidierten Metall dahingehend, dass sich eine Bande des Eduktes (1841  $\text{cm}^{-1}$ ) um 10  $\text{cm}^{-1}$  verschoben hat. Wird das zweite Redoxpotential (0.40 V) angelegt, so verschwinden die Banden des zweiten W<sup>II</sup>-Zentrums von **28<sup>+</sup>** und es bildet sich **28<sup>2+</sup>**, welche als reinvalente Spezies wie **28** aufgefasst werden kann. Aus diesem Grund sind nur noch zwei Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2031, 1949 \text{ cm}^{-1}$ ) jeweils für die symmetrische und die phasenverschobene Schwingung der CO-Liganden vorhanden. Die Banden des oxidierten W<sup>III</sup>-Zentrums von **28<sup>+</sup>** verschieben sich im Vergleich zu **28<sup>2+</sup>** um 5  $\text{cm}^{-1}$ , sichtbar in den unteren Spektren der Abbildung 39.



**Schema 55:** Oxidation zum gemischtvalenten Komplex **28<sup>+</sup>** mit  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$ .

**28<sup>+</sup>** konnte präparativ durch eine Oxidation mit  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  erhalten werden. Während der Reaktion war ein Farbwechsel von gelb zu intensiv dunkelgelb zu beobachten. Die Oxidationskraft von  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  reicht nicht aus, um **28<sup>2+</sup>** zu bilden, denn trotz Zugabe eines Überschusses wurde im IR-Spektrum lediglich **28<sup>+</sup>** als Produkt detektiert.



**Abbildung 40:** IR-Spektren der Oxidation von **28** (schwarz) zu **28-PF<sub>6</sub>** (orange) mit  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  in DCM im Vergleich mit der SEC-Messung nach Anlegen des ersten Redoxpotentials von **28<sup>+</sup>** in DCE (blau).

Das IR-Spektrum des Produktes **28**-PF<sub>6</sub> ist nahezu identisch mit dem Spektrum des einfach oxidierten Komplexes **28**<sup>+</sup> aus der spektroelektrochemischen Messreihe (Abbildung 40). Die erhöhte Anzahl an CO-Schwingungen nach dem Durchlaufen des ersten Potentials und der Oxidation mit [Fc]PF<sub>6</sub> zeigen, dass es sich wie bei der Berechnung der Komproportionierungskonstante K<sub>K</sub> bei **28**<sup>+</sup> um einen stabilen, gemischtvalenten Zustand handelt. Die positive Ladung ist an einem Metallzentrum in Form von W<sup>III</sup> lokalisiert. Gleichzeitig zeigen die leichten Verschiebungen der IR-Banden der nicht zu den jeweiligen Redoxpotentialen zugehörigen Metallen (Abbildung 39), dass die Oxidation Einfluss auf die elektronische Umgebung des zweiten Metalls hat.

Sowohl in den IR-Spektren als auch in den Zyklovoltammogrammen mit verschiedenen Leitsalzen konnte eine Wirksamkeit der Ladung des einen Metalls auf des andere in der Verbindung **28**<sup>+</sup> festgestellt werden. ATWOOD und GEIGER haben für diese Beobachtung eine Gleichung aufgestellt, in der die IR-Schwingungen eines zu untersuchenden Dimers und deren Oxidationsprodukte eingesetzt werden können. Dadurch kann die prozentuale Wirksamkeit der Ladung innerhalb des gemischtvalenten bimetalischen Komplexes berechnet werden.<sup>[79]</sup> Die Gleichung ist nur für homo-dinukleare Komplexe gültig, bei denen die Metallzentren eine gleiche chemische Umgebung aufweisen.

$$\Delta p = \frac{(\Delta \tilde{\nu}_{ox} + \Delta \tilde{\nu}_{red})}{2(\tilde{\nu}'_{ox} - \tilde{\nu}'_{red})}$$

$$\Delta p_{sym.} = \frac{(5 + 10)}{2(1949 - 1841)} = \mathbf{0.069}$$

$$\Delta p_{phase} = \frac{(5 + 8)}{2(2031 - 1936)} = \mathbf{0.068}$$

		<b>28</b>	<b>28</b> <sup>+</sup>	<b>28</b> <sup>2+</sup>
W <sup>II</sup>	$\tilde{\nu}_{CO/Sym.}$	1841	1851	
	$\tilde{\nu}_{CO/Phase}$	1936	1944*	
W <sup>III</sup>	$\tilde{\nu}_{CO/Sym.}$		1944	1949
	$\tilde{\nu}_{CO/Phase}$		2026	2031

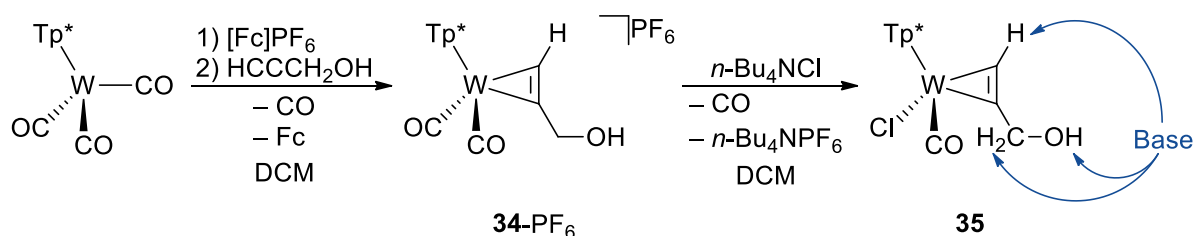
**Abbildung 41:** Berechnung der Wirksamkeit der Ladung des W<sup>III</sup> auf W<sup>II</sup> in **28**<sup>+</sup>. Die IR-Schwingungen der CO-Liganden der einzelnen Spezies aus den SEC-Messungen sind tabellarisch zusammengefasst (\*Annahme da Bande mit einer weiteren Bande bei 1944 cm<sup>-1</sup> überlagert).

In der Gleichung wird die Summe der Änderungen der CO-Valenzschwingungen am nicht oxidierten Metall für beide Prozesse zur Gesamtänderung durch die doppelte Oxidation in Beziehung gesetzt. Da zwei CO-Liganden zwei IR-aktive Schwingungsmodi besitzen, wurde für jede Schwingung eine Rechnung durchgeführt und am Ende der Mittelwert gebildet. Die benötigten Werte wurden den SEC-Messungen entnommen (Abbildung 39). Die Wirksamkeit der Ladung des W<sup>III</sup> auf W<sup>II</sup> in **28**<sup>+</sup> konnte somit auf rund 7 % beziffert werden. Die Verbindung **28**<sup>+</sup> lässt sich demnach in die Klassifikation von ROBIN und DAY für gemischtvalente Komplexe einordnen.<sup>[80]</sup> Es konnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei **28**<sup>+</sup> um eine Verbindung der Robin-Day Klasse II handelt. Bimetallische Komplexe der Klasse II zeigen zwischen ihren Zentren eine moderate Kooperativität.

## 4 Koordinationschemie der $\beta$ -O-substituierten Alkin-Komplexe

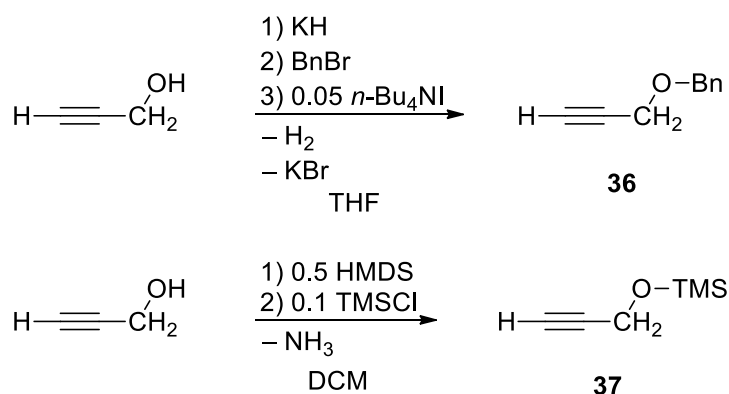
### 4.1 Synthese geschützter $\beta$ -O-substituierten Alkine und ihrer Komplexe

Das Forschungsthema der  $\alpha$ -Sauerstoff-Alkine und deren Wolfram-Komplexe als potentielle redoxaktive Liganden sollte um die  $\beta$ -Sauerstoff-Donoren in Form von koordinierten Propargylalkoholen erweitert werden. Es galt diese an dem Wolfram-Präkursor  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  zu koordinieren und mit Phosphor zu funktionalisieren. Die erhaltenden Verbindungen sollten zur Synthese von polynuklearen Komplexen herangezogen werden. Ein generelles Problem in der Chemie der Propargylalkohole und ihrer Komplexe ist die vielfältige Angreifbarkeit durch Basen. Eine selektive Deprotonierung des terminalen Wasserstoffs ist für die Einführung eines Phosphansubstituenten in  $\alpha$ -Position notwendig (siehe 2.3).



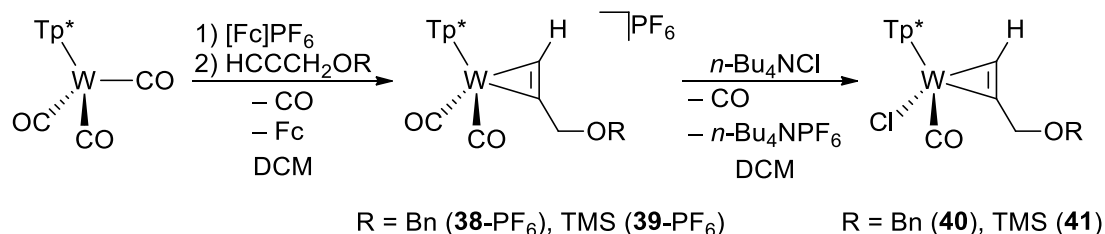
**Schema 56:** Darstellung eines *side-on* koordinierten Propargylalkohols in einem Neutralkomplex mit den potentiellen Angriffspositionen durch Basen.

Zu Beginn wurde einfacher Propargylalkohol eingesetzt (Schema 56). **35** konnte nur als Gemisch aus zwei Isomeren mit *syn*- oder *anti*-Position des terminalen Wasserstoffs, ausgelöst durch eine Rotation der Metall-Alkin-Bindung in der kationischen Zwischenstufe **34-PF<sub>6</sub>**, isoliert werden. Die Behauptung, dass Basen mehrere Positionen des Alkins deprotonieren, bestätigte sich in Vorversuchen. Deshalb sollte der Alkohol am freien Alkin sowohl mit einer Benzylgruppe<sup>[81]</sup> als auch einer TMS-Gruppe<sup>[52]</sup> geschützt werden.



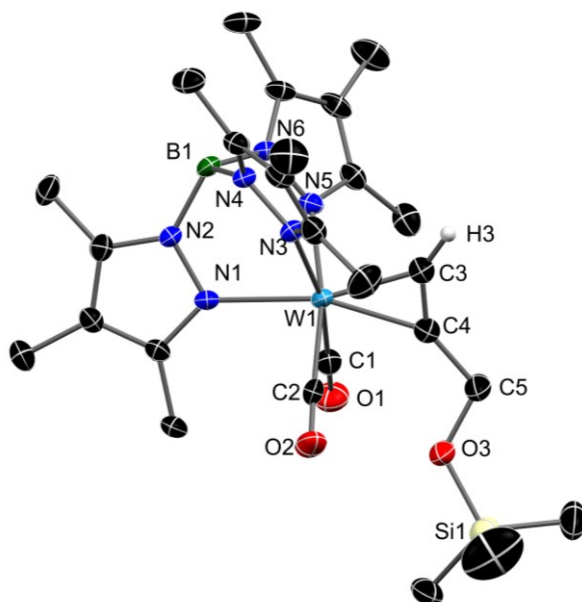
**Schema 57:** Synthese der Alkine **36** und **37** mit geschützter alkoholischer Funktion.

Die Synthese von **36** und **37** erfolgte entsprechend Schema 57. Die Alkine fallen als gelbe Öle an und wurden mit einer Ausbeute von 23 % für **36** und 97 % für **37** erhalten. Die isolierten Alkine konnten durch NMR-Spektroskopie im Vergleich mit den Literaturwerten eindeutig charakterisiert werden.<sup>[52,81]</sup>



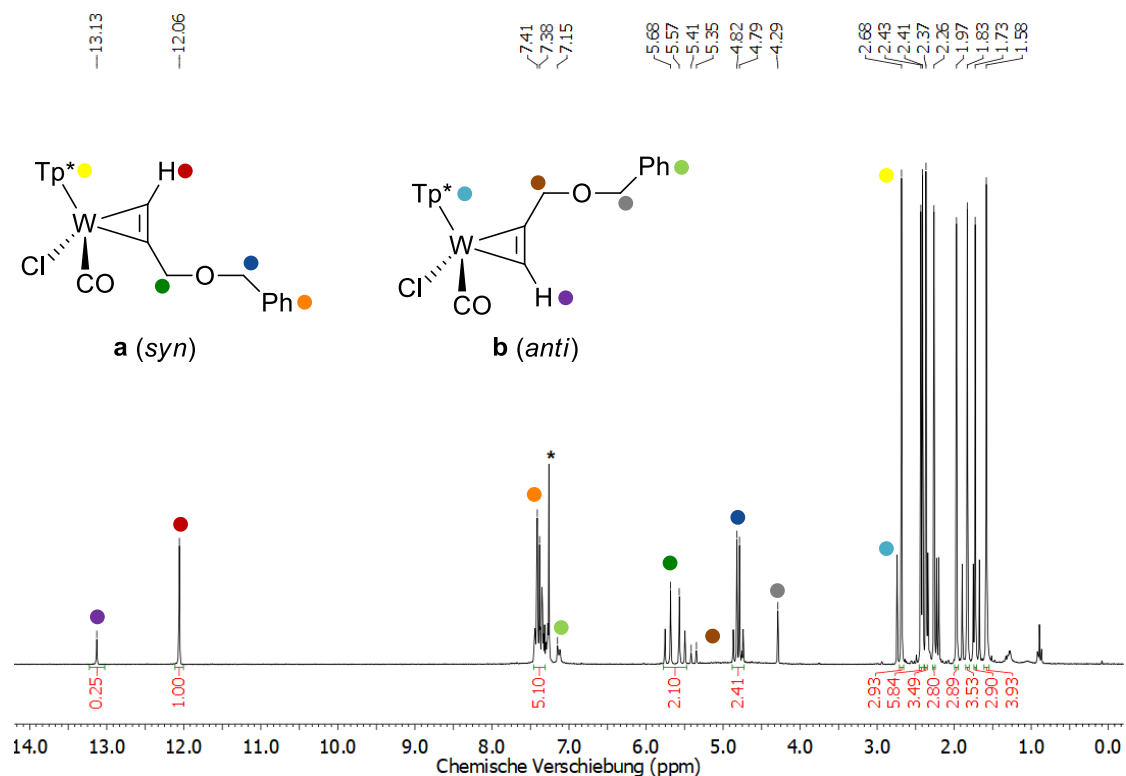
**Schema 58:** Synthese der Verbindungen **40** und **41** mit geschützter alkoholischer Funktion.

Im nächsten Schritt sollte entsprechend Schema 58 die Koordination beider Alkine an den Wolfram-Präkursor mit anschließender Synthese eines Neutralkomplexes erfolgen. In beiden Reaktionen konnte nach der Zugabe von  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  ein Farbwechsel von rot nach intensiv grün beobachtet werden. Die CO-Schwingungen im IR-Spektrum verschoben sich zu höheren Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = \mathbf{38-PF}_6$ : 2074, 1991  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\mathbf{39-PF}_6$ : 2072, 1990  $\text{cm}^{-1}$ ). Im Falle von  $\mathbf{39-PF}_6$  wurden durch Übersichtung einer DCM-Lösung des Rohproduktes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  Einkristalle gewonnen und der Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Abbildung 42). Für die Synthese der gewünschten Neutralkomplexe wurde zu den DCM-Lösungen der Verbindungen  $\mathbf{28-PF}_6$  und  $\mathbf{29-PF}_6$   $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  gegeben.



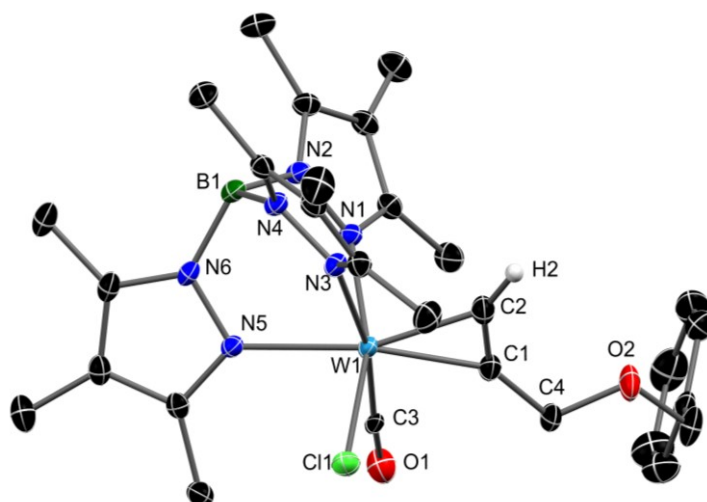
**Abbildung 42:** Molekülstruktur der Verbindung  $\mathbf{39-PF}_6$  im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H3 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

**41** konnte auf dem gewählten Weg nicht erfolgreich synthetisiert werden. Nach erfolgter Säulenchromatographie mit DCM als Eluent wurde eine blaue Fraktion entnommen, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Signale für eine TMS-Gruppe aufwies. Die Rückgewinnung von **35** bewies die Spaltung des Silylethers in der Reaktion. Die Verbindung **40** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1909 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde dagegen als blauer Feststoff isoliert.



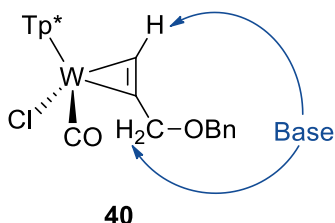
**Abbildung 43:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten H-Atomen von **40** im Isomerengemisch in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist ein Gemisch zweier Isomere ersichtlich (Abbildung 43). Das *syn*-Isomer **a** konnte vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, während bei **b** (*anti*) aufgrund der geringen Konzentration keine eindeutige Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR möglich war. Das Gemisch liegt in einem Verhältnis von 1:0.25 (**a**:**b**) vor. Der terminale Wasserstoff des Isomers **b** (13.13 ppm) ist aufgrund der fehlenden Anisotropiekegel der Pyrazole im Vergleich zu **a** (12.06 ppm) tieffeldverschobener. Die Ringstromeffekte des  $\text{Tp}^*$ -Liganden sorgen für eine Hochfeldverschiebung der Signale der H-Atome, die in den Taschen des Liganden liegen. Der Effekt ist auch an den  $\text{CH}_2$ -Signalen der Propargyl- und der Benzylgruppe zu erkennen. So sind die Signale im Isomer **b** aufgrund der Stellung in der  $\text{Tp}^*$ -Tasche hochfeldverschoben. Interessanterweise zeigt das  $\text{CH}_2$ -Signal der Bn-Gruppe von **b** bei 4.29 ppm keine Aufspaltung zum Doppeldublett, wie es beim Signal des Isomers **a** bei 4.80 ppm der Fall ist. Die Chiralität des Metalls beeinflusst, abhängig von der Rotation des Alkins, unterschiedlich weit die magnetischen Eigenschaften der Wasserstoffatome. In der *anti*-Position (**b**) ist die chirale Natur des Komplexes an den H-Atomen der Benzylgruppe nicht mehr wirksam.



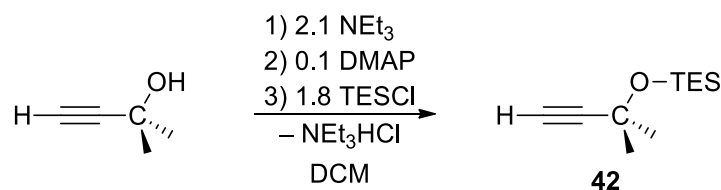
**Abbildung 44:** Molekülstruktur der Verbindung **40** als *syn*-Isomer **a** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Durch Überschichtung einer DCM-Lösung von **40** mit Pentan konnten Einkristalle des Isomers **a** gewonnen werden. Wurden die Kristalle erneut in DCM gelöst, so war im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum keine Isomerisierung zu beobachten und **40** lag weiterhin als **a** vor. Schlussfolgernd ist die Alkin-Rotation in der kationischen Zwischenstufe möglich und nach der Bildung des Neutralkomplexes gehindert. Versuche zur Deprotonierung von **40** zeigten, dass das Schützen der alkoholischen Funktion des Alkins nicht ausreicht, um die terminale Position selektiv mit *n*-BuLi zu deprotonieren.



**Abbildung 45:** Angriffsmöglichkeiten einer Base an einem  $\beta$ -Sauerstoff-Alkin mit geschütztem Alkohol.

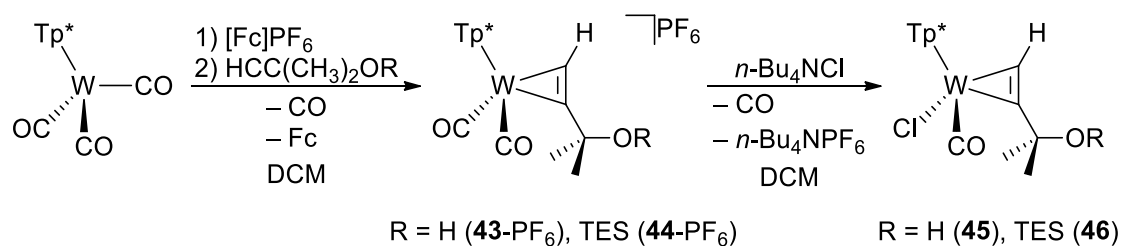
Deshalb sollte ein am  $\alpha$ -C-Atom methylierter Propargylalkohol eingesetzt werden, der mit einer Triethylsilyl(TES)-Gruppe geschützt ist.<sup>[51]</sup> TES-Gruppen können unter milden Bedingungen mit Fluoriden abgespalten werden.<sup>[82]</sup> Um den gewünschten Komplex zu erhalten, wurde zu Beginn nach Literaturvorschrift das freie geschützte Alkin hergestellt.



**Schema 59:** Synthese von **42** mit einer TES-Gruppe und methyliertem C-Atom in  $\alpha$ -Position.

Die Herstellung von **42** erfolgte in DCM bei 0 °C (Schema 59). Dimethylaminopyridin (DMAP) dient als Katalysator der Reaktion. Das chlorierte Silan wurde tropfenweise zugegeben und die Lösung 1 h lang bei 0°C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie mit PE als Eluent konnte **42** mit einer Ausbeute von 87 % isoliert werden.

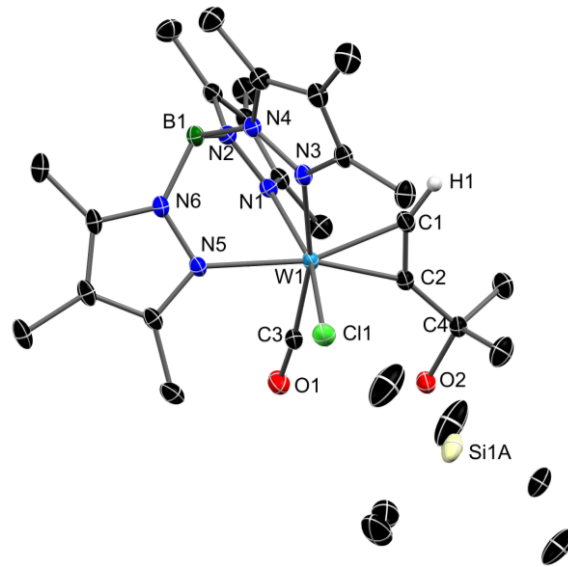
Sowohl das geschützte als auch das ungeschützte Alkin wurden an  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  *side-on* koordiniert. Es sollte zusätzlich untersucht werden, ob am bereits koordinierten Alkin mit alkoholischer Funktion eine Schutzgruppe eingeführt werden könnte.



**Schema 60:** Synthese der Verbindungen **45** und **46** mit methyliertem Propargylalkohol.

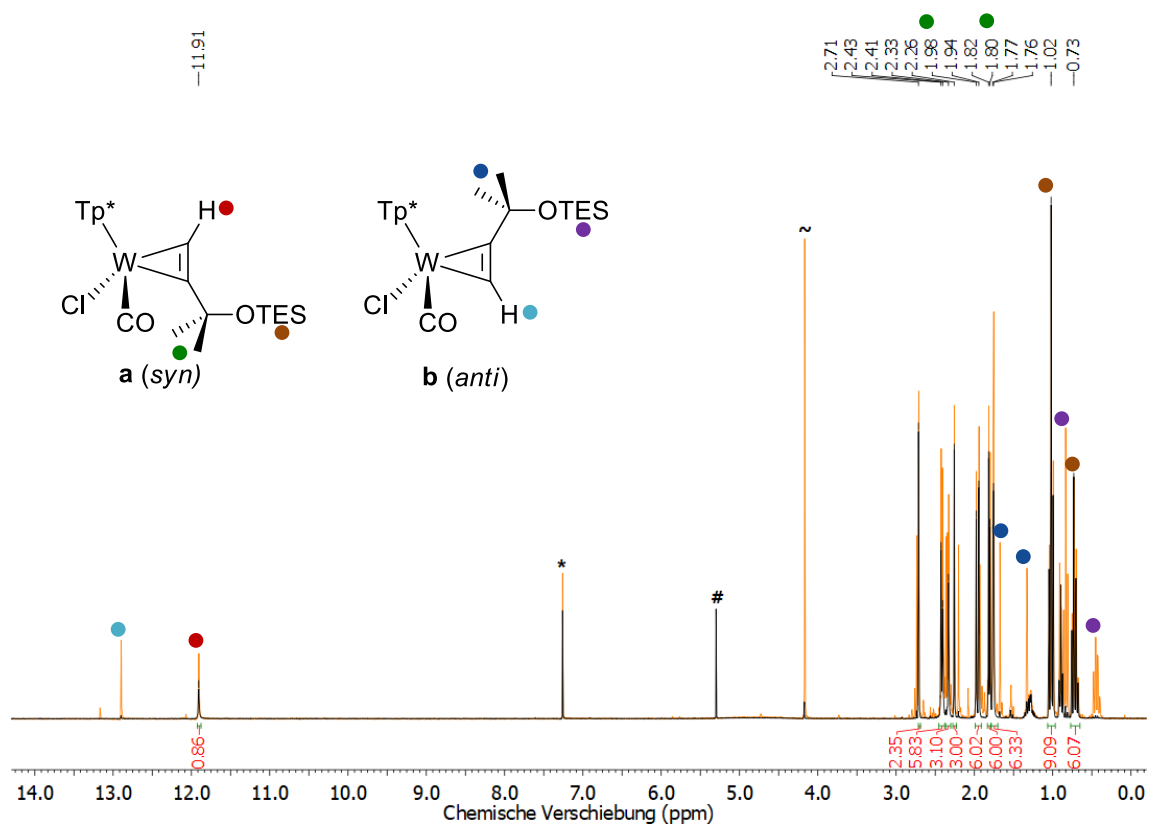
Die Reaktionsdurchführung verlief analog zu den vorherigen Koordinationen von Propargylalkoholen (Schema 58). Nach der portionsweisen Zugabe von  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  konnten nach einer halben Stunde die Banden der jeweiligen kationischen Produkte im IR-Spektrum identifiziert werden (**43-PF<sub>6</sub>**:  $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2067, 1991 \text{ cm}^{-1}$ ; **44-PF<sub>6</sub>**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2064, 1988 \text{ cm}^{-1}$ ). Der erhöhte sterische Anspruch der Alkine durch die Methylgruppen sorgte für eine langsamere Koordination, was an der Bildung von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_4]^+$  (**13**) im Spektrum beobachtet werden konnte. Durch Rühren über Nacht verschwanden die Signale von **13** fast vollständig. Nach der Zugabe von  $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$  und der anschließenden Trennung durch Säulenchromatographie mit DCM als Eluent konnte **45** ( $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3576 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1912 \text{ cm}^{-1}$ ) als Isomerengemisch mit einer Ausbeute von 31 % ausgehend von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  isoliert werden.

Die nachträgliche Einführung einer Schutzgruppe an der alkoholischen Funktion des koordinierten Alkins von **45** gelang nicht. Wie zuvor diskutiert, besteht auch hier die Problematik, dass eine Base zur Deprotonierung des Alkohols auch den terminalen Wasserstoff des Alkins angreift. Daher sollten weitere Untersuchungen mit **46** durchgeführt werden. Der Komplex konnte mit einer Ausbeute von 56 % nach der oben dargestellten Reaktion als Isomerengemisch isoliert werden. Nach erfolgreicher Kristallisation wurde **46** isomerenrein als Isomer **a** mit *syn*-Position des terminalen Wasserstoffatoms des Alkins isoliert.



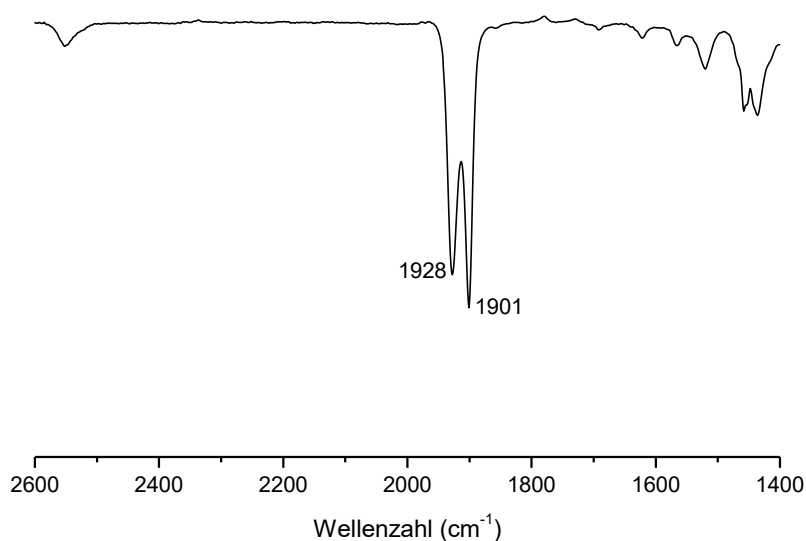
**Abbildung 46:** Molekülstruktur der Verbindung **46** als *syn*-Isomer **a** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Für die Fehlordnung der TES-Gruppe wird die Hauptbesetzung gezeigt, jedoch wurden keine visuellen Bindungen innerhalb der TES-Gruppe generiert.

Das *anti*-Isomer **b** war im Überstand der Kristallisationsansatzes zu finden. Ein Lösungsversuch zeigte eine vollständige Löslichkeit von **b** in Pentan. Durch die Isolierung von **a** konnte eine eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung im Vergleich zum Isomeren-gemisch vorgenommen werden.



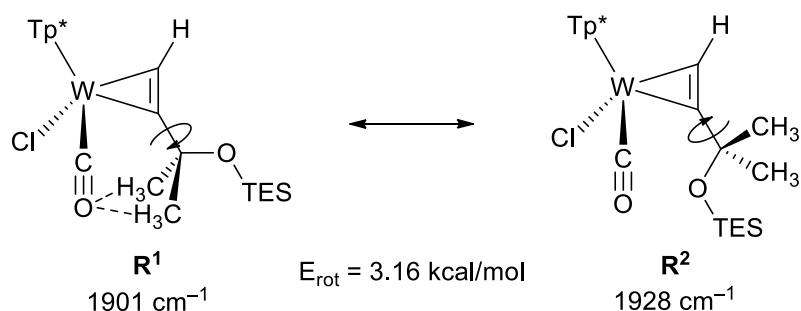
**Abbildung 47:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum mit ausgewählten H-Atomen von **46** im Isomeren-gemisch (orange) und als Isomer **a** (schwarz) in  $\text{CDCl}_3$  (\*), # DCM, ~ Fc.

Neben den charakteristischen Signalen des  $\text{Tp}^*$ -Liganden sind zwei Signale für die TES-Gruppe und zwei Signale für die nicht äquivalenten Methylgruppen des  $\alpha$ -C-Atoms zu erkennen. Das Triplett bei 1.02 ppm und das Quartett bei 0.73 ppm ist der TES-Gruppe des Isomers **a** zuzuordnen. Bei genauerer Betrachtung ist über die TES-Signale hinweg ein Dacheffekt zu erkennen. Die Signale des Alkins des Isomers **b** sind mit Ausnahme des *anti*-stehenden terminalen H-Atoms hochfeldverschobener. Der Effekt wird erneut durch den Anisotropieeffekt der Pyrazole und der Position der  $\beta$ -Sauerstoff-Funktion innerhalb einer  $\text{Tp}^*$ -Tasche hervorgerufen.



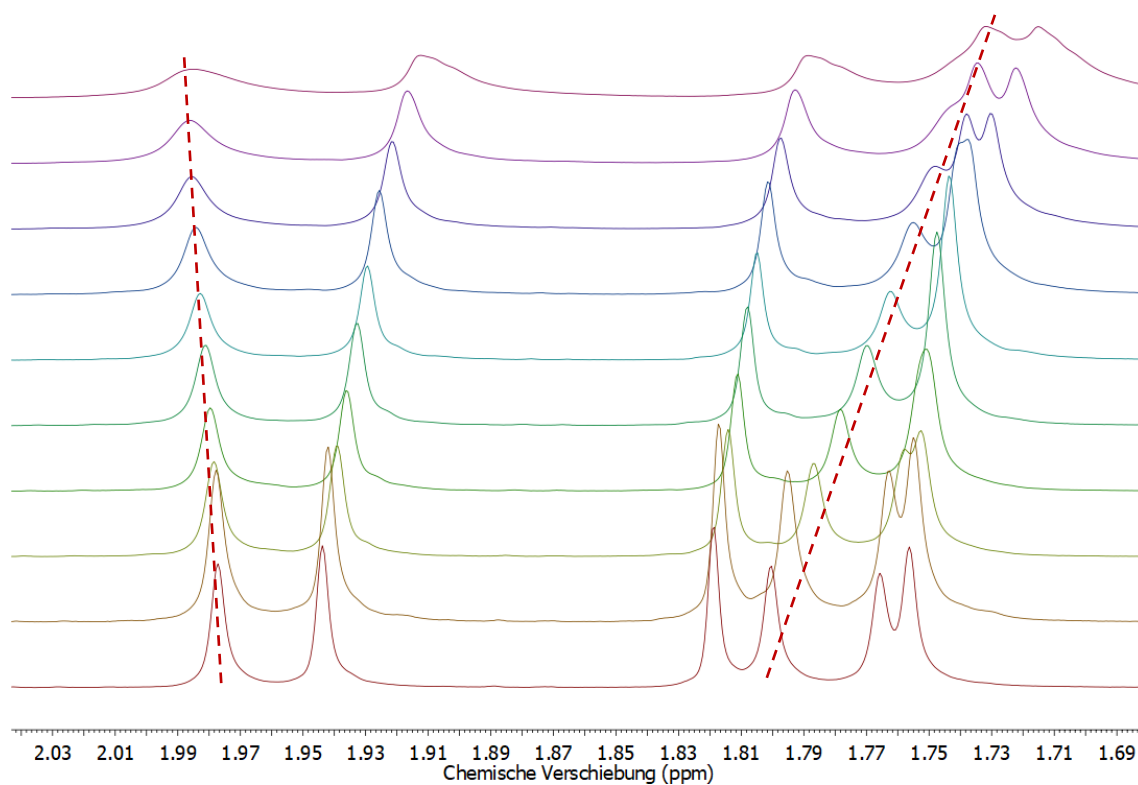
**Abbildung 48:** IR-Spektrum in THF der Verbindung **46** als Isomer **a**.

Bei der Aufnahme eines IR-Spektrums des kristallinen Isomers **a** von **46** in THF wurde festgestellt, dass zwei CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1928, 1901 \text{ cm}^{-1}$ ) anstatt wie erwartet nur eine Bande zu erkennen ist (Abbildung 48). Eine erneute Aufnahme eines  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums und der Vergleich mit dem in Abbildung 47 dargestellten Spektrum schlossen eine Isomerisierung von **a** aus. DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31g(d,p)/ECP W(60)-Niveau zeigen, dass es sich bei den zwei CO-Banden um Rotamere des Isomers **a** der Verbindung **46** handelt. Die Rotation erfolgt um die Alkin-C-Bindung. Die Rotamere **R**<sup>1</sup> und **R**<sup>2</sup> werden nach einer Drehung um etwa  $180^\circ$  erhalten.



**Abbildung 49:** Rotamere **R**<sup>1</sup> und **R**<sup>2</sup> des Isomers **a** der Verbindung **46** mit berechneter Rotationsbarriere.

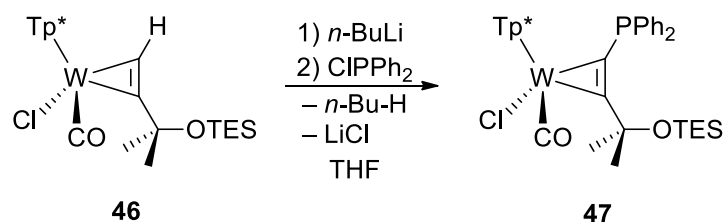
Durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Methylgruppen und dem CO-Liganden in  $\mathbf{R}^1$  ist die Bindungsordnung im CO-Liganden herabgesetzt. Daher ist die energetisch niedrigere Bande bei  $1901\text{ cm}^{-1}$  diesem Rotamer zuzuordnen. Durch die niedrige Rotationsbarriere sind die einzelnen Rotamere im NMR nicht sichtbar und es existiert ein gemitteltes Spektrum. Aufgrund der Schnelligkeit der IR-Spektroskopie sind aber im Spektrum der Abbildung 48  $\mathbf{R}^1$  und  $\mathbf{R}^2$  getrennt wahrzunehmen. Versuche, durch Tieftemperatur NMR-Messungen die Rotamere sichtbar zu machen, scheiterten aufgrund der geringen Rotationsbarriere. Zusätzlich war die Aufnahme der Spektren bei sehr tiefen Temperaturen durch den Schmelzpunkt von  $\text{CDCl}_3$  beschränkt. Dennoch konnte ein Trend in der chemischen Verschiebung der Signale der Alkin-Methylgruppen abhängig von der Temperatur beobachtet werden.



**Abbildung 50:** Tieftemperatur  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Verbindung **46** als *syn*-Isomer **a** in  $\text{CDCl}_3$  (oben  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , unten  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; Spektren in  $10\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten aufgenommen). Rot hervorgehoben der Shift der Methylgruppen am  $\alpha$ -C-Atom des Alkins.

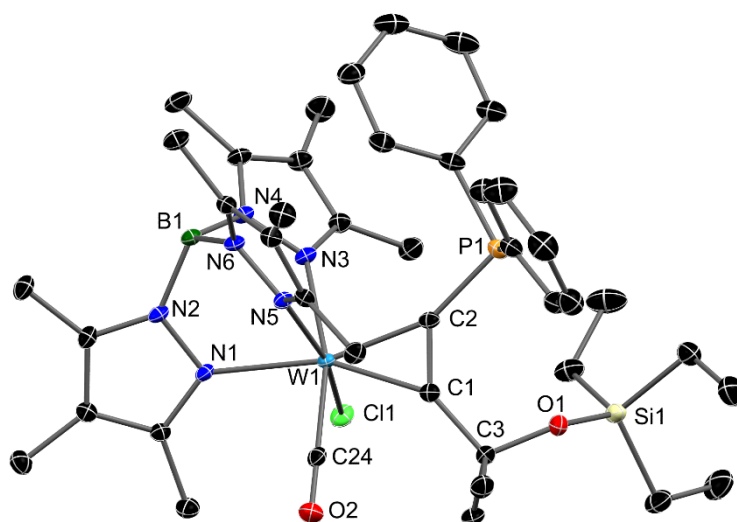
Die Methylgruppe bei  $1.98\text{ ppm}$  verschiebt sich ins Tieffeld entgegen des sichtbaren Tieftemperaturshifts der NMR-Signale. Das andere Methyl-Signal hat dafür einen stärkeren Hochfeldshift im Vergleich zu den Signalen des  $\text{Tp}^*$ -Liganden. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Signale abnimmt, aber nicht minimal wird und so die Koaleszenztemperatur  $T_c$  der Methylgruppen noch nicht erreicht wurde. Das letzte Spektrum zeigt eine allgemeine Verbreiterung der Signale aufgrund der schlechteren Löslichkeit in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  und der Annäherung an den Gefrierpunkt des Lösemittels.

Mit **46** konnte ein Kandidat für die Einführung eines Phosphans an einem Propargyl-Derivat gefunden werden. Im nächsten Schritt sollte eine Umsetzung mit  $n$ -BuLi und  $\text{ClPPh}_2$  erfolgen. Die Reaktion wurde mit dem Isomerengemisch von **46** durchgeführt.



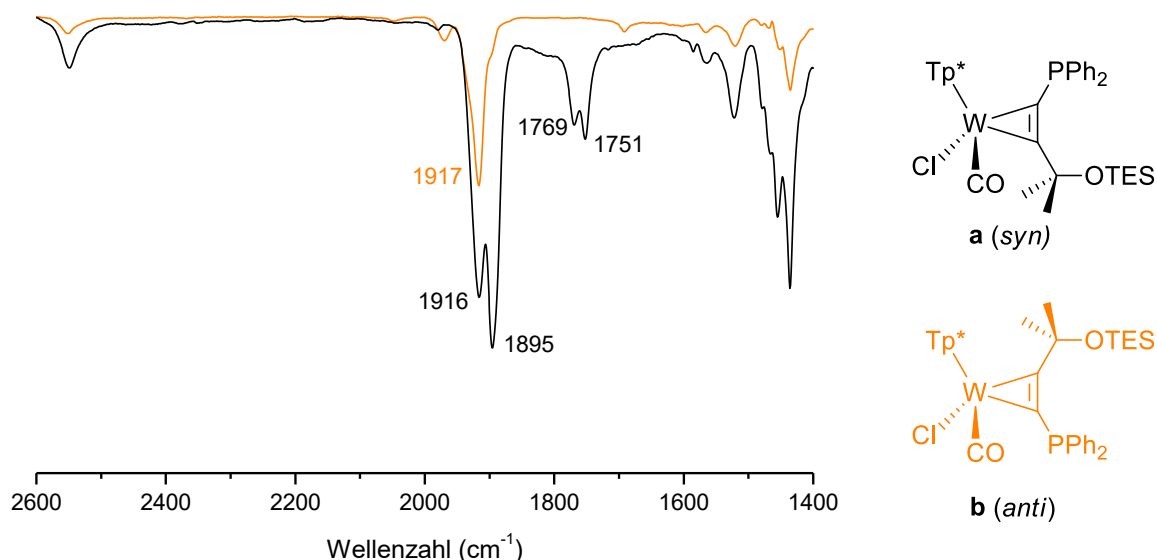
**Schema 61:** Einführung eines Phosphan-Donors am Alkin des Isomerengemischs der Verbindung **47**.

Nach der Zugabe von  $n$ -BuLi war die typische intensiv violette Farbe einer an der terminalen Position des Alkins deprotonierten Verbindung zu erkennen. Im Anschluss erfolgte die Einführung des Phosphansubstituenten und die Lösung wurde grün. Durch Säulenchromatographie mit DCM:PE 1:1 als Eluentengemisch konnte eine grüne Fraktion entnommen werden.



**Abbildung 51:** Molekülstruktur der Verbindung **47** als *syn*-Isomer **a** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Nach erfolgreicher Kristallisation durch Überschichtung einer DCM-Lösung des Rohproduktes mit Pentan konnte das isomerenreine Produkt **a** (*syn*) isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Im Überstand verbleibt wie bei der vorangegangenen Synthese von **46** das *anti*-Isomer **b** der Verbindung **47**. Die Isomere **a** und **b** konnten sowohl mit IR- als auch mit NMR-Spektroskopie separat voneinander analysiert werden. Der Vergleich der IR-Spektren ist in Abbildung 52 dargestellt.



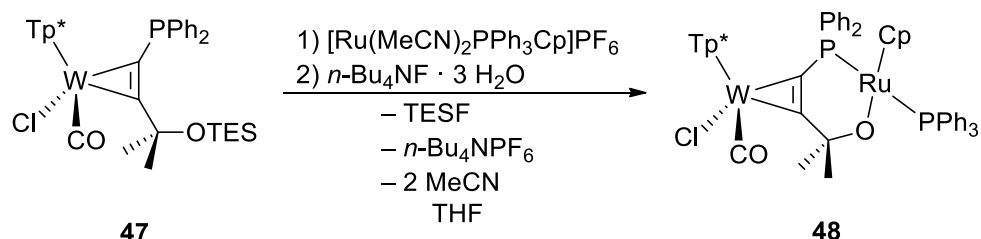
**Abbildung 52:** Vergleich der IR-Spektren der Isomere **a** (schwarz nach der Zugabe von ClPPh<sub>2</sub> zum Isomer **a** von **46**) und **b** (orange) der Verbindung **47** in THF.

Es ist zu erkennen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen der Methylgruppen zum CO-Liganden auch nach der Substitution mit Phosphan im Isomer **a** erhalten bleiben und so weiterhin zwei CO-Banden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1916, 1895 \text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden sind. Im Vergleich zu **46** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1928, 1901 \text{ cm}^{-1}$ ) verschieben sich die Banden um ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien. Diese Änderung ist durch den elektronenschiebenden Effekt des freien Elektronenpaares am Phosphan-Donor in Richtung des Metallzentrums über das konjugierte  $\pi$ -System des Liganden zu erklären. Das IR-Spektrum aus der Reaktionslösung zeigt zusätzlich die noch vorhandene deprotonierte Spezies von **46** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1769, 1751 \text{ cm}^{-1}$ ), charakteristisch mit zwei CO-Banden für die entsprechenden Rotamere. Im Isomer **b** ist die Wechselwirkung zwischen dem Carbonyl-Liganden und den Methylgruppen des Alkins nicht mehr vorhanden, weshalb nur noch eine CO-Bande bei  $1917 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist. Eine Rotation entlang der Alkin-C-Bindung im Isomer **b** wird aber nicht ausgeschlossen.

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist der charakteristische Shift der einzelnen Signale in *syn*- oder *anti*-Position, bezogen auf den Phosphansubstituenten und Einlagerung in einer Tp\*-Tasche zu erkennen. Im  $^{31}\text{P}$  NMR ist das Signal des P-Donors bei 12.6 ppm für das Isomer **a** und bei 14.2 ppm für das Isomer **b** zu detektieren. Auch hier beeinflusst der Ringstromeffekt der Pyrazole die chemische Verschiebung und sorgt durch die *syn*-Position für einen Hochfeldshift im Isomer **a**.

## 4.2 Darstellung polynuklearer Komplexe

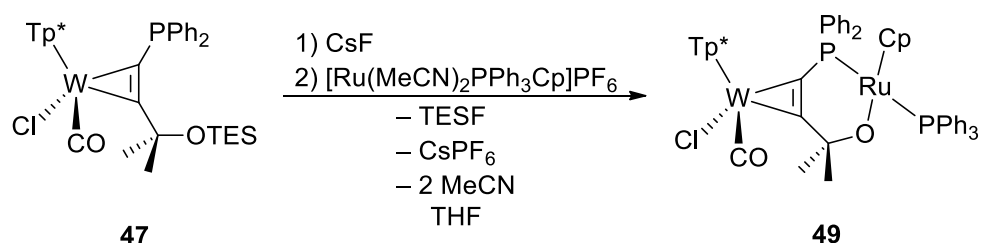
Als potentieller redoxaktiver Ligand sollte **47** mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen umgesetzt werden. Dazu wurde die Verbindung mit einem Ru-Präkursor unter Anwesenheit von  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  zur Abspaltung der TES-Gruppe zur Reaktion gebracht (Schema 62). Um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden wurde **47** isomerenrein als **a** eingesetzt.



**Schema 62:** Synthese eines dinuklearen Komplexes mit **47** und einem Ru-Präkursor.

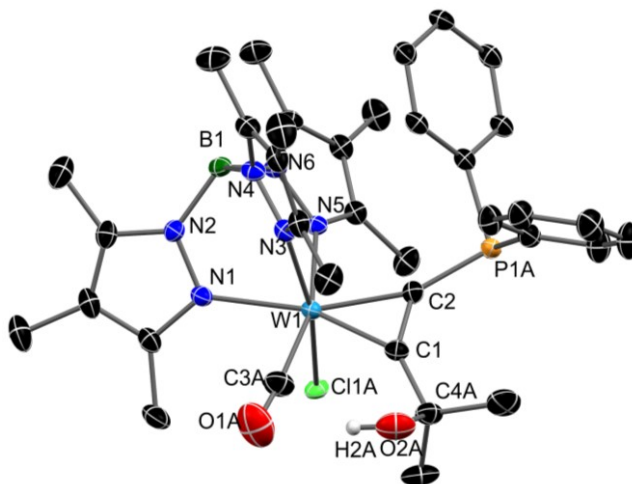
Anhand der zwei CO-Banden für die Rotamere des Eduktes ist ein guter Indikator für die erfolgreiche Koordination des Alkoholats vorhanden. Aufgrund der fehlenden Rotation und der Bindungsbildung zu Ruthenium, sollte nach erfolgter Reaktion nur noch eine CO-Bande vorhanden sein. Die Lösung wurde nach Zugabe des Ru-Komplexes und anschließender Umsetzung mit  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  braungelb. Die Beigabe der Fluoridquelle erfolgte als Zweites, da sonst das enthaltene Kristallwasser das entschützte Alkoholat protoniert. Eine Koordination über den  $\beta$ -Sauerstoff wäre dann nicht mehr möglich. Im Anschluss erfolgte eine Säulenchromatographie mit DCM:PE 1:1 als Eluentengemisch und es konnte eine grüne Fraktion entnommen werden. Spektroskopische Messungen zeigten, dass es sich bei der isolierten Verbindung um das Edukt **47** handelte, welches fast vollständig wieder rückgewonnen werden konnte.

Es ist davon auszugehen, dass  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  nicht mit der TES-Gruppe, sondern mit dem Ru-Komplex reagierte. Aus diesem Grund sollte die Fluoridquelle vor der Zugabe eines weiteren Komplexes mit **47** reagieren. Dazu wurde CsF eingesetzt, denn das Salz enthält kein Kristallwasser. So kann eine potentielle Protonierung durch das Reagenz ausgeschlossen werden.



**Schema 63:** Synthese eines dinuklearen Komplexes mit **47** und CsF zur Abspaltung von TES.

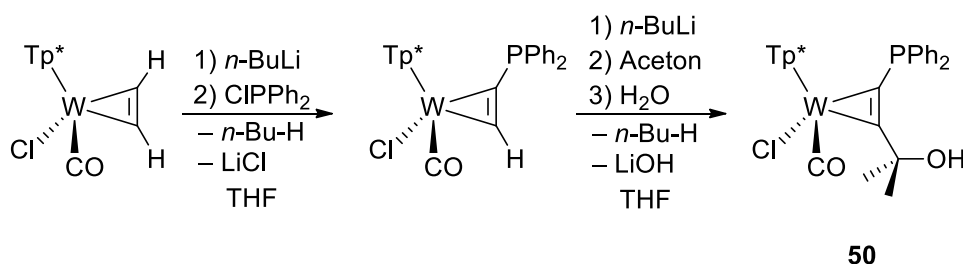
CsF selbst löst sich sehr schlecht in THF, weshalb zur Synthese zusätzlich 18-Krone-6-Ether zur Chelatisierung des  $\text{Cs}^+$ -Kations zugegeben wurde. Nachdem die Lösung über Nacht rührte, erfolgte die Zugabe des Ru-Präkursors. Die Lösung wurde erneut für 24 h gerührt. Im Anschluss wurde eine Säulenchromatographie mit reinem DCM als Eluent durchgeführt. Die entfernte grüne Fraktion enthielt erneut das Edukt **47**. Wird auf MeCN:DCM 1:10 als Eluentengemisch gewechselt, konnte das grasgrüne Produkt **50** als entschützte und protonierte Spezies von **47** isoliert und kristallisiert werden.



**Abbildung 53** Molekülstruktur der Verbindung **50** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2A wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Für die Fehlordnung der Ligandensphäre wird die Hauptbesetzung gezeigt.

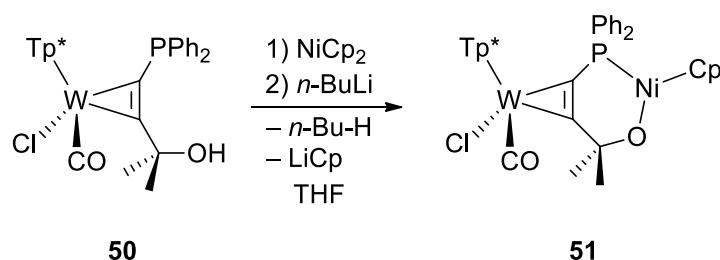
CsF entschützt das Alkin, jedoch scheint sich das Alkoholat aus dem Lösungsmittel oder Wasser ein Proton zu holen. Dadurch wird **50** für eine chelatartige Koordination an den Ru-Präkursor unattraktiv und es konnte kein dinuklearer Komplex isoliert werden. Weiterhin konnte **50** nur in geringen Mengen isoliert werden. Als Hauptprodukt wurde das nicht reagierte Edukt **47** zurückgewonnen.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen kam die Überlegung, **50** direkt zu herzustellen. Der Komplex sollte in der Synthese zu polynuklearen Komplexen deprotoniert werden und im Anschluss mit weiteren Präkursoren reagieren. Dazu wurde aufbauend auf einer Synthese nach LUDWIG und LANGE **50** aus einem *side-on* koordinierten Acetylen-Komplex gebildet.<sup>[17,22]</sup>



**Schema 64:** Synthese von **50** nach den Reaktionsschritten von LUDWIG und LANGE.

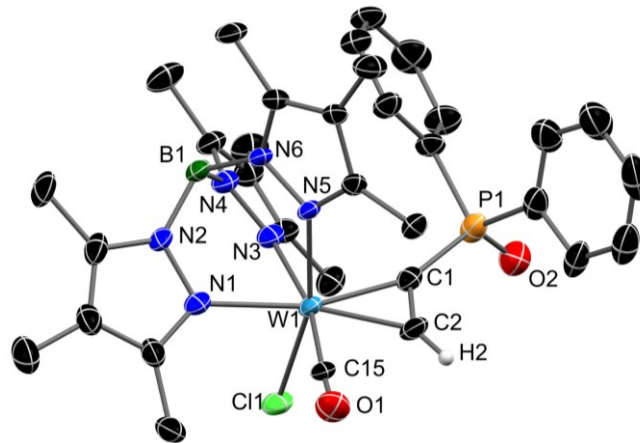
Vorteil des abgebildeten Reaktionsweges ist das Wegfallen der Synthese des freien Propargylalkohols mit passender Schutzgruppenchemie. Die Einführung des Phosphan-substituenten erfolgt selektiv in *syn*-Position, sodass sich keine Isomere durch eine Alkinrotation am Komplex bilden können. Der monosubstituierte Phosphan-Komplex wurde als blauer Feststoff isoliert. Im Anschluss erfolgte die Deprotonierung in *anti*-Position des Komplexes bei ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dunkle Blaufärbung). Nach einer halben Stunde wurde Aceton zugegeben. Die Lösung färbte sich türkis und nach 30 min wurde eine  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischung zum Quenchen der Reaktion hinzugefügt. Durch Säulenchromatographie mit reinem DCM als Eluent konnte das Zwischenprodukt mit terminalem H-Atom als blaue Fraktion entfernt werden. Nach dem Wechseln auf  $\text{MeCN}:\text{DCM}$  1:10 als Eluentengemisch wurde das Produkt **50** als grüne Fraktion isoliert. Die Ausbeute beträgt gerechnet auf das Edukt 26 % und ist somit effektiver als die Synthese von **47** (19 % ausgehend von  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ ). Zusätzlich entsteht **50** im Vergleich zu **47** isomerenrein.



**Schema 65:** Synthese eines dinuklearen Komplexes mit **50** und Nickelocen als Präkursor.

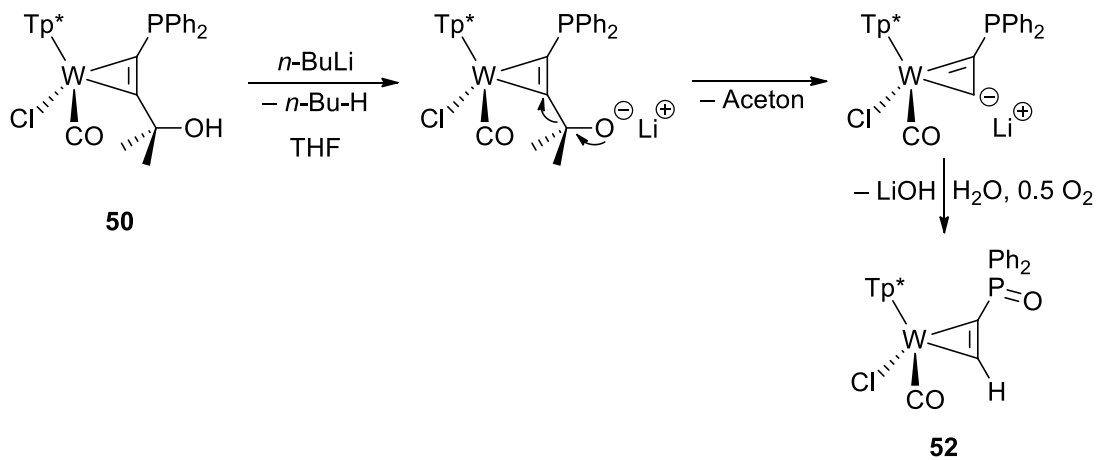
Die Verbindung **50** sollte mit dem Präkursor Nickelocen ( $\text{NiCp}_2$ ) umgesetzt werden, da der Ni-Komplex die notwendige Base in Form von  $\text{Cp}^-$  mit sich bringt. Nach der Zugabe von Nickelocen zum Edukt wurde die Lösung für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Weil im IR-Spektrum keine Änderung und auch kein Farbwechsel der Lösung zu beobachten war, wurde  $n\text{-BuLi}$  zum Deprotonieren des Alkohols zugegeben.  $\text{Li}^+$  sollte dann als  $\text{LiCp}$ -Salz aus der Reaktionsgleichung entfernt werden. Nach der Zugabe der Base bei ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  färbte sich die Lösung intensiv rot. Im IR-Spektrum der Lösung zeigte sich nur noch eine vorhandene CO-Bande ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1914\text{ cm}^{-1}$ ), was indikativ eine fehlende Rotation und ein Koordinieren des Alkoholates bedeuten könnte. Durch Überschichtung einer eingeeengten THF-Lösung mit Pentan bei tiefen Temperaturen konnten kleine dunkelgrüne Kristalle gewonnen werden (Abbildung 54).

Die Kristallstruktur zeigt, dass nicht wie erwartet das Alkoholat koordiniert, sondern die gesamte  $\beta$ -Sauerstoff-Funktion am Alkin in Form von Aceton entfernt wurde und das verbliebende CO-Signal durch fehlende Rotamere zu sehen war. Der Phosphan-Donor ist aufgrund der Säulenchromatographie und dem mehrfach wiederholten Kristallisieren mit Sauerstoff oxidiert worden.



**Abbildung 54:** Molekülstruktur der Verbindung **52** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Erste Versuche einer Koordination mit Nickelocen führten nicht zum gewünschten Erfolg. Dennoch gelang es, eine einfache und geradlinige Synthese für das Propargyl-Phosphan-Derivat **50** zu entwickeln. Es wird vermutet, dass eine Deprotonierung der alkoholischen Funktion zur Abspaltung von Aceton führt (Schema 66). Das Alkin in terminaler Position wird durch den Kontakt mit Wasser protoniert und es bildet sich der Komplex **52**.

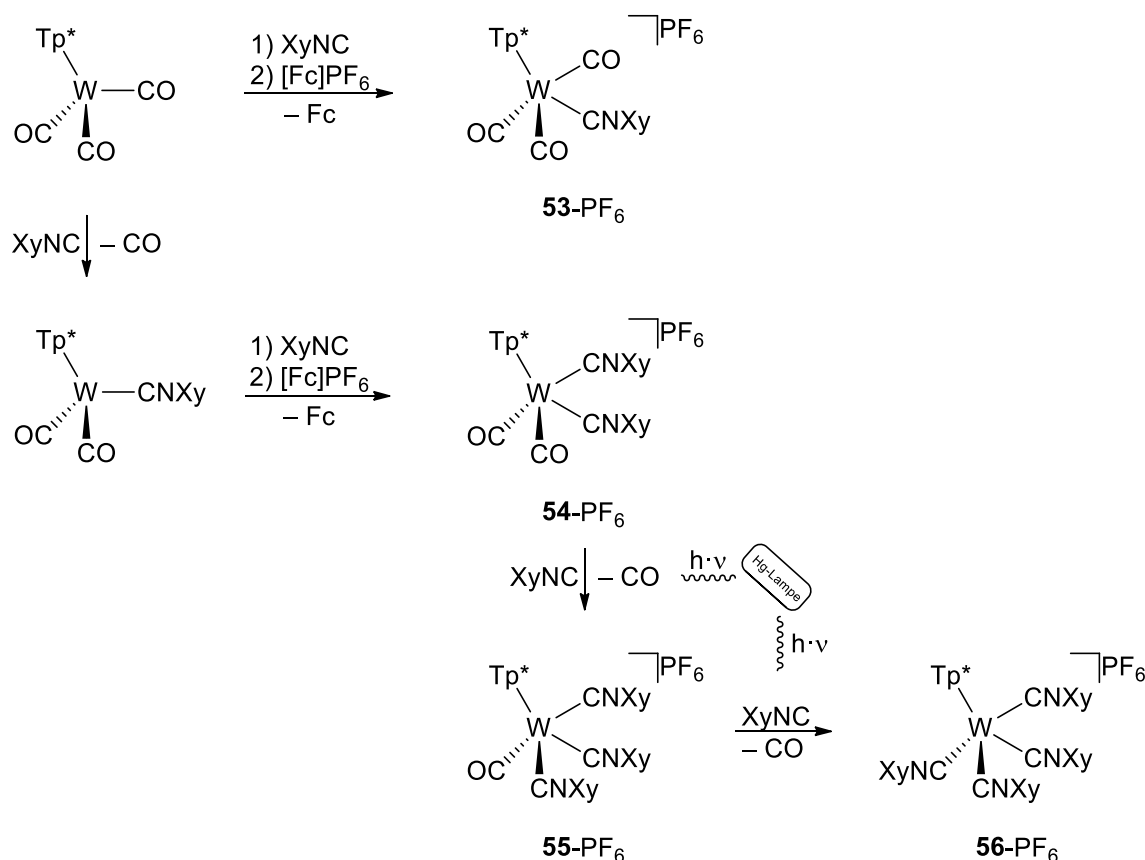


**Schema 66:** Bildung von **52** durch Deprotonierung von **50** und anschließender Abspaltung von Aceton.

## 5 Darstellung von N,N-Donor-substituierten Alkin-Komplexen

### 5.1 Reduktive Kupplung von Isocyaniden am Komplex

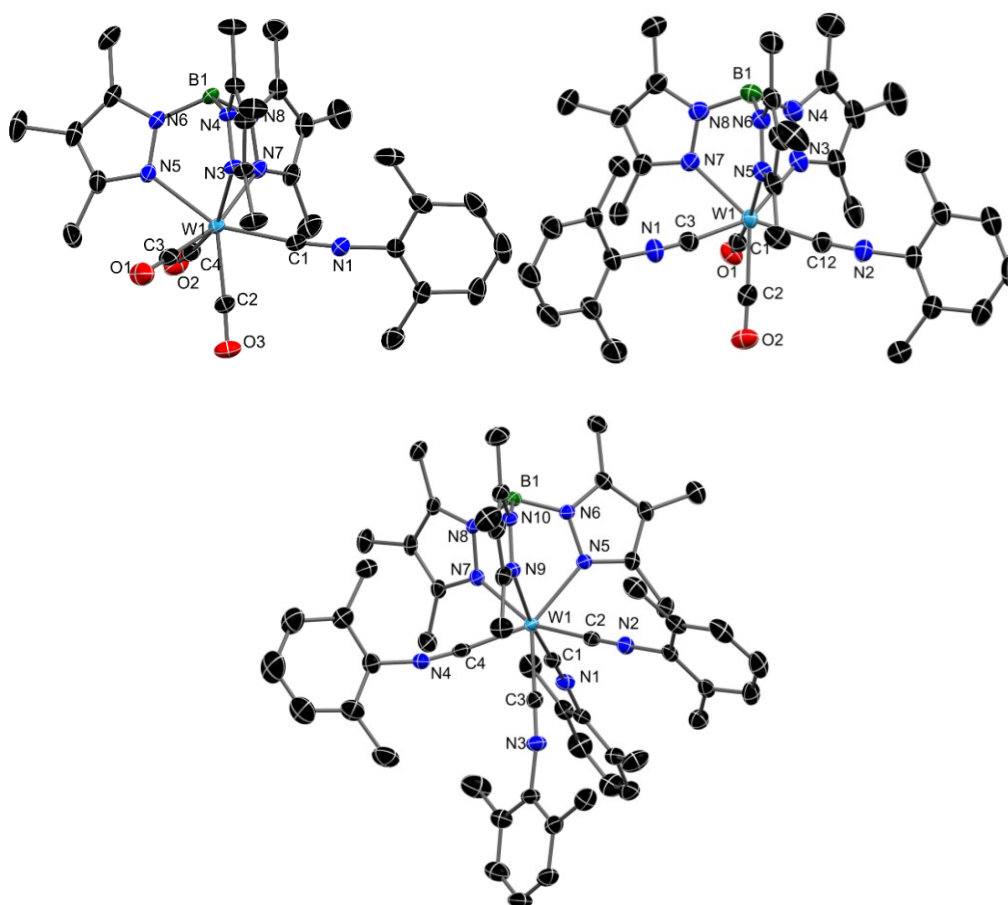
Angelehnt an den Ergebnissen von LIPPARD sollten Isonitrile an  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$  koordiniert und darauffolgend reaktiv gekuppelt werden.<sup>[35,83]</sup> Dazu kann der Grad der Isocyanid-Substitution am Metallzentrum durch verschiedene Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Mit  $\text{XyNC}$  als Ligand sei im folgenden Schema die durchgeführte stufenweise Substitution gezeigt.



**Schema 67:** Stufenweise Substitution von  $\text{XyNC}$  am Präkursor  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_3]$ .

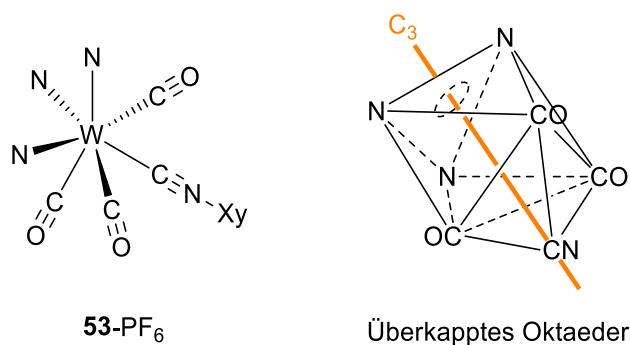
Der monosubstituierte Komplex **53-PF<sub>6</sub>** entsteht, wenn direkt nach der Zugabe des Isonitrils das gesamte Oxidationsmittel  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  auf einmal zugegeben wird. Es bildet sich nicht  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_4]^+$  (**13**) wie bei den Koordinationsreaktionen der Donor-substituierten Alkine, denn Isonitrile koordinieren als monodentate Liganden deutlich schneller. Um **54-PF<sub>6</sub>** zu synthetisieren, muss der Präkursor ohne Oxidationsmittel über Nacht mit dem Isocyanid rühren. Eine Gasentwicklung war während der Reaktion zu beobachten, denn während des Rührvorgangs wird ein CO-Ligand gegen  $\text{XyNC}$  substituiert. Im Anschluss wurde  $[\text{Fc}]\text{PF}_6$  zugegeben und es entstand der Bis- $\text{XyNC}$ -Komplex **54-PF<sub>6</sub>**. Da der Isonitril-Ligand ein stärkerer  $\sigma$ -Donor als CO ist, erhöht sich die Elektronendichte am Metallzentrum und somit steigt auch der  $\pi$ -Rückbindungscharakter zu den verbleibenden Carbonyl-Liganden. Um weitere Substitutionsgrade zu erreichen, muss dem System mehr Energie in Form einer

Bestrahlung zugeführt werden. Dazu wurde eine Quecksilber-Dampflampe als UV-Quelle eingesetzt und eine Lösung von **54**-PF<sub>6</sub> mit weiteren Äquivalenten von XyNC für mehrere Stunden bestrahlt. **55**-PF<sub>6</sub> konnte spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden, denn unter Bestrahlung reagiert der Komplex direkt weiter zu **56**-PF<sub>6</sub>. Mit seiner roten Farbe unterscheidet sich der Komplex **56**-PF<sub>6</sub> von den vorangegangenen gelben Substitutionsstufen. Die Molekülstrukturen der isolierten Verbindungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt und konnten durch Überschichtung einer DCM-Lösung mit Et<sub>2</sub>O gewonnen werden. Die Ausbeute der Verbindung **53**-PF<sub>6</sub> beträgt bis zu 78 %, während die Substitutionsstufen **54**-PF<sub>6</sub> und **56**-PF<sub>6</sub> mit einer Ausbeute von bis zu 50 % erhalten werden.

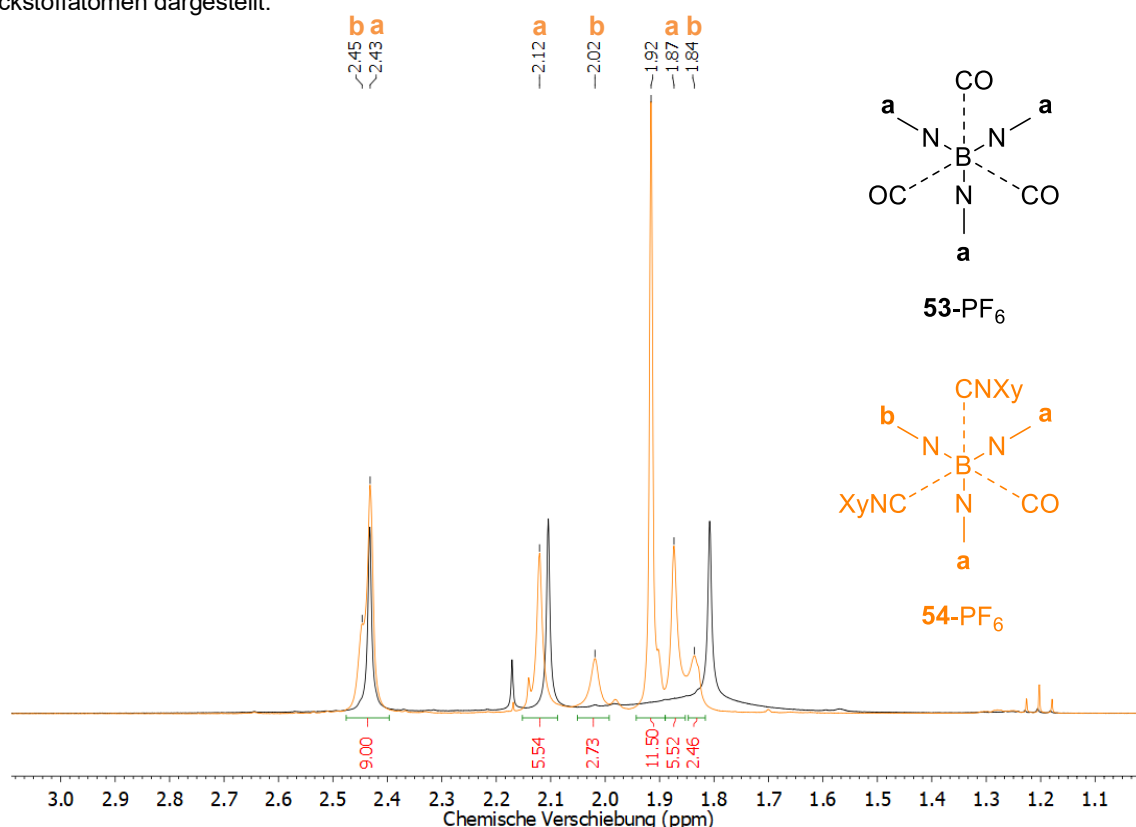


**Abbildung 55:** Molekülstrukturen der Verbindungen **53**-PF<sub>6</sub> (oben rechts), **54**-PF<sub>6</sub> (oben links) und **56**-PF<sub>6</sub> (unten) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Verbindungen **53**-PF<sub>6</sub> und **56**-PF<sub>6</sub> zeigen in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren C<sub>3</sub>-Symmetrie, denn die Pyrazolringe sind chemisch äquivalent. In der Molekülstruktur von **53**-PF<sub>6</sub> im Kristall ist jedoch zu sehen, dass der XyNC-Ligand nicht entlang der C<sub>3</sub>-Achse des Tp\*-Liganden, sondern in einer Tasche von zwei Pyrazolringen sitzt, womit die Symmetrie aufgehoben wird. Durch Packungseffekte im Kristall wird der Isonitril-Ligand verschoben, während er in Lösung entlang der C<sub>3</sub>-Achse koordiniert ist. Durch die Koordinationszahl 7 am Metallzentrum von **53**-PF<sub>6</sub> wird ein verzerrtes überkappedes Oktaeder erzeugt, wobei die überkappede Fläche des Oktaeders durch den Isonitril-Liganden besetzt wird.

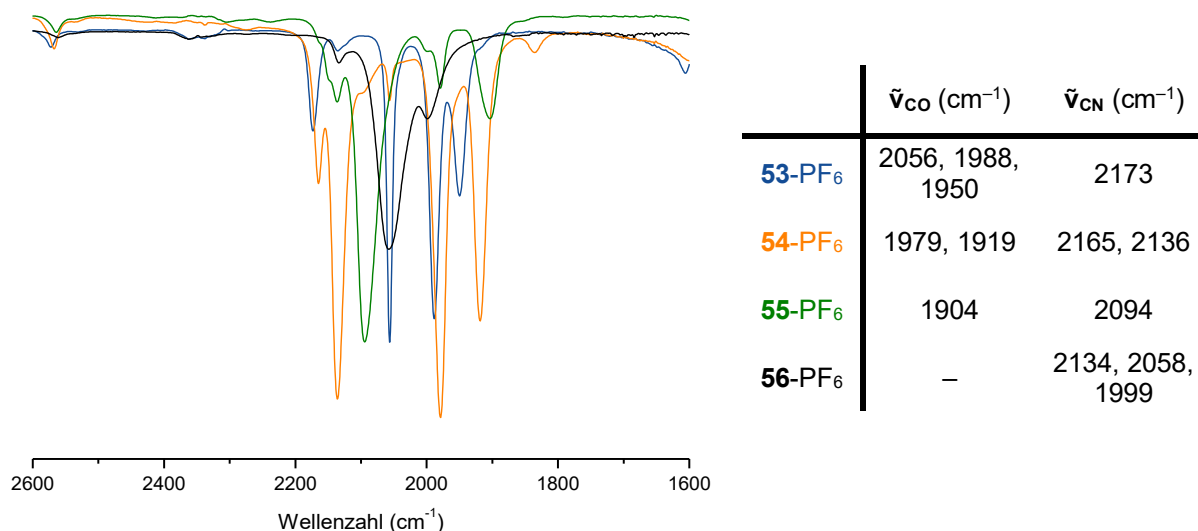


**Abbildung 56:** Koordinationspolyeder von **53-PF<sub>6</sub>** in Lösung. Tp\* wird der Einfachheit mit den koordinativen Stickstoffatomen dargestellt.



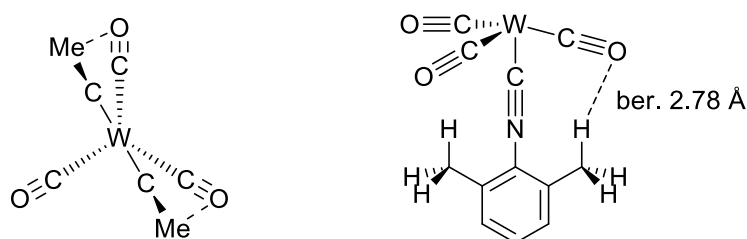
**Abbildung 57:** <sup>1</sup>H NMR-Spektren der Verbindungen **53-PF<sub>6</sub>** (schwarz) und **54-PF<sub>6</sub>** (orange) in CDCl<sub>3</sub>. Integrale und markierte Signale sind dem orangenen Spektrum zugehörig. Rechts: Schematische Darstellung der Komplexe mit Blick entlang der C<sub>3</sub>-Symmetrieachse des Tp\*-Liganden.

Das bereits angesprochene <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **53-PF<sub>6</sub>** wird in der obigen Abbildung mit dem Spektrum der Verbindung **54-PF<sub>6</sub>** verglichen. Zu erkennen ist, dass durch die Substitution eines weiteren XyNC-Liganden die C<sub>3</sub>-Symmetrie von **53-PF<sub>6</sub>** in der Lösung aufgehoben wird. Es treten nun sechs Signale für die Tp\*-Methylgruppen im Verhältnis 2:1 auf. Bei 1.92 ppm ist das Signal der Methylgruppen der XyNC-Liganden durch die große Intensität sehr gut von den anderen Signalen zu unterscheiden, während in Verbindung **53-PF<sub>6</sub>** das Signal derselben Gruppe stark verbreitert im Bereich von 2.0 bis 1.7 ppm auftritt. Die IR-Spektren der einzelnen Substitutionsstufen sind in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** IR-Spektren der Verbindungen **53-56-PF<sub>6</sub>** in DCM. Signifikante Banden sind tabellarisch zusammengefasst.

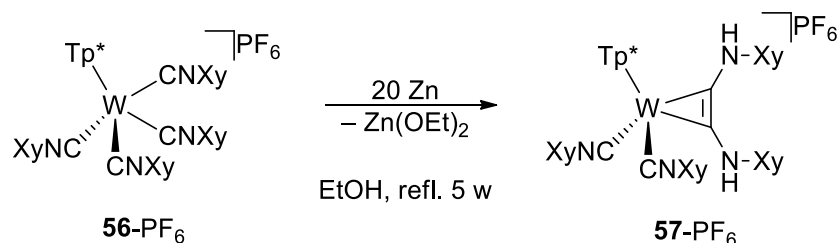
Die stärkere  $\sigma$ -Donor-Wirkung des XyNC-Liganden gegenüber den Carbonylen wird durch die Änderung der Wellenzahlen über die Substitutionsstufen hinweg bemerkbar. So wird mit jedem weiteren vorhandenen Isonitril am W-Komplex die Streckschwingung sowohl der CO-Liganden als auch der bereits vorhandenen Isocyanid-Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Wie zuvor in der Synthese beschrieben, wird die  $\pi$ -Rückbindung des Metalls zu den Carbonyl-Liganden mit jedem weiteren Isonitril stärker. Bei Verbindung **53-PF<sub>6</sub>** scheint im Vergleich zum Präkursor [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] die energetische Entartung der phasenverschobenen Schwingung der CO-Liganden aufgehoben und ist in den diskreten Banden des IR-Spektrums (Abbildung 58, blau) zu erkennen. Eine mögliche Ursache könnte in der axialen Position des Isonitril-Liganden liegen.



**Abbildung 59:** Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den CO-Liganden und den Me-Gruppen des Isonitrils. Links: Draufsicht auf den Komplex durch den Tp\*-Liganden. Rechts: Seitliche Ansicht mit der berechneten minimalsten Länge einer H-Brücke.

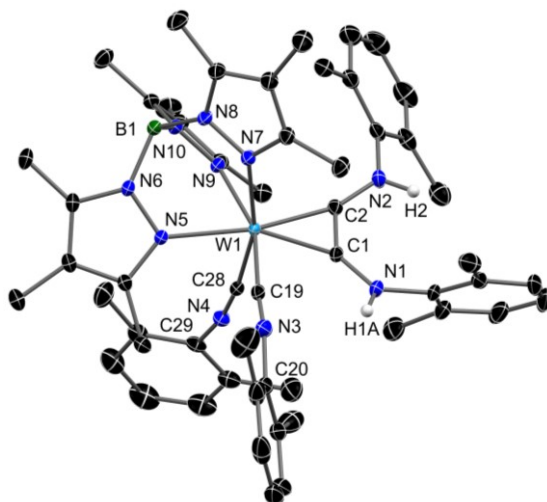
Durch die Koordination von XyNC werden im Vergleich zu [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] die CO-Liganden durch die Methylgruppen der Xylyl-Gruppe unterschiedlich beeinflusst. Es können sich zwischen dem Sauerstoff eines Carbonyls und einer Methylgruppe Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Aus einer DFT-Rechnung auf B3LYP/6-31g(d,p)/ECP W(60)-Level geht hervor, dass die Länge der H-Brücke bis zu 2.78 Å klein sein kann. So wird wie in der Abbildung 59 gezeigt ein CO-Ligand soweit dahingehend beeinflusst, dass die drei phasenverschobenen Schwingungen der CO-Liganden nicht mehr energetisch entartet sind.

In der Berechnung wurde eine Abwinkelung des Isonitrils nicht berücksichtigt. Trotz des schwächeren  $\pi$ -Rückbindungscharakters im Vergleich zu CO kann Wolfram in die antibindenden Orbitale der CN-Dreifachbindung  $e^-$ -Dichte donieren, was eine Abwinkelung der Xy-Gruppe zur Folge hat. Der Länge einer H-Brücke wäre so im Minimum noch kürzer als die angegebene Länge von 2.78 Å.



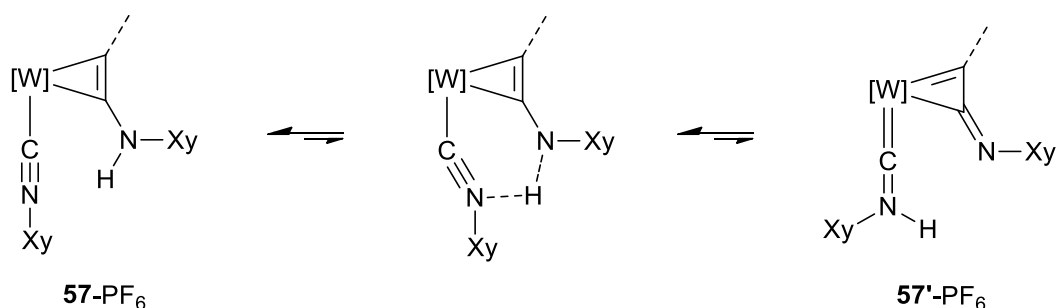
**Schema 68:** Synthese eines *side-on* koordinierten Donor-Alkins mit zwei Stickstoffsubstituenten durch reduktive Kupplung zweier Isonitrile.

Die reduktive Kupplung von zwei XyNC-Liganden erfolgte an der Verbindung **56-PF<sub>6</sub>**. Vorversuche mit anderen Substitutionsstufen hatten gezeigt, dass die Kupplung auch mit CO-Liganden im Komplex funktioniert, jedoch eine Vielzahl an nicht zu trennenden Produkten entsteht. **56-PF<sub>6</sub>** wurde mit einem Überschuss Zink in Ethanol unter Rückfluss erhitzt (Schema 68). Ethanol war gleichzeitig Reagenz und Lösungsmittel. Je nach Größe des Ansatzes konnte die Reaktion bis zu 5 Wochen dauern. Im Verlauf wechselte die Farbe der Suspension von rot zu intensiv grün. Durch Kontrolle mit IR-Spektroskopie in DCM und Dünnschichtchromatographie konnte der Stand der Reaktion verfolgt werden. Eine mögliche zweite reduktive Kupplung der im Komplex noch vorhandenen Isonitrile zu einem Bis-Alkin-Komplex wurde nicht beobachtet. Die Reinigung erfolgte durch eine Säulenchromatographie mit DCM als Eluent, um restliches Zinkpulver und mögliche Nebenprodukte zu entfernen. Eine grüne Fraktion wurde entnommen und das Produkt mit 76 % Ausbeute erhalten.



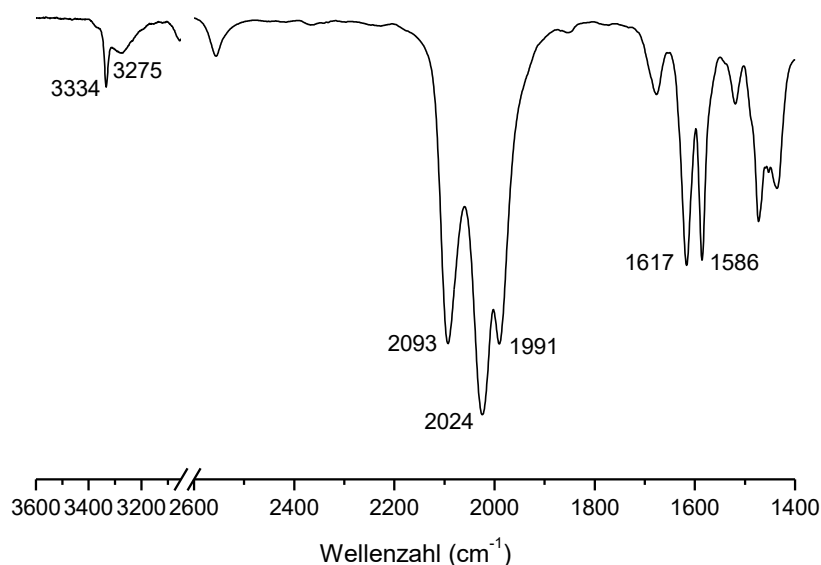
**Abbildung 60:** Molekülstruktur der Verbindung **57-PF<sub>6</sub>** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1A und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W1-C1 2.008(1), W1-C2 2.057(1), W1-C19 2.029(2), W1-C28 2.063(2), C1-C2 1.379(2), C1-N1 1.339(2), C1-N2 1.340(2), C19-N3 1.175(2), C28-N4 1.170(2), C19-N3-C20 156.2(2), C28-N4-C29 168.3(1).

Die Molekülstruktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden (Abbildung 60). Auffallend ist, dass die zum  $Tp^*$ -Liganden in *anti*-Position stehende Xy-Gruppe der reaktiv gekoppelten Isonitrile vom Komplex wegweist, während die *syn*-Xy-Gruppe in der  $Tp^*$ -Tasche sitzt. H1A bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten N3-Atom des in einer Ebene mit dem Alkin liegenden koordinierten Isocyanid, wobei der Abstand N1-N3 3.161(2) Å beträgt. Der kleinere Winkel C19-N3-C20 mit 156.2(2)° im Vergleich zum Winkel C28-N4-C29 mit 168.3(1)° des anderen koordinierten Isonitrils deutet ebenfalls auf die Existenz der Wasserstoffbrückenbindung zum Proton H1A hin. Die verkürzte Bindung W1-C19 mit einer Länge von 2.029 (2) Å im Vergleich zu W1-C28 (2.063(2) Å) untermauert die Existenz dieser Wechselwirkung. Es wurde spekuliert, ob das Proton H1A zwischen den beiden N-Atomen N1 und N3 die Position wechseln kann.



**Schema 69:** Bildung der Verbindung **57'**-PF<sub>6</sub> durch eine Protonenwanderung von Alkin zum benachbarten koordinierten XyNC.

Der Versuch einer Strukturoptimierung von **57'**-PF<sub>6</sub> zeigte jedoch, dass das an das koordinierte XyNC gebundene Proton nach mehreren Optimierungszyklen zurück zum Stickstoff des Alkins wanderte. Demnach existiert für **57'**-PF<sub>6</sub> kein energetisches Minimum.



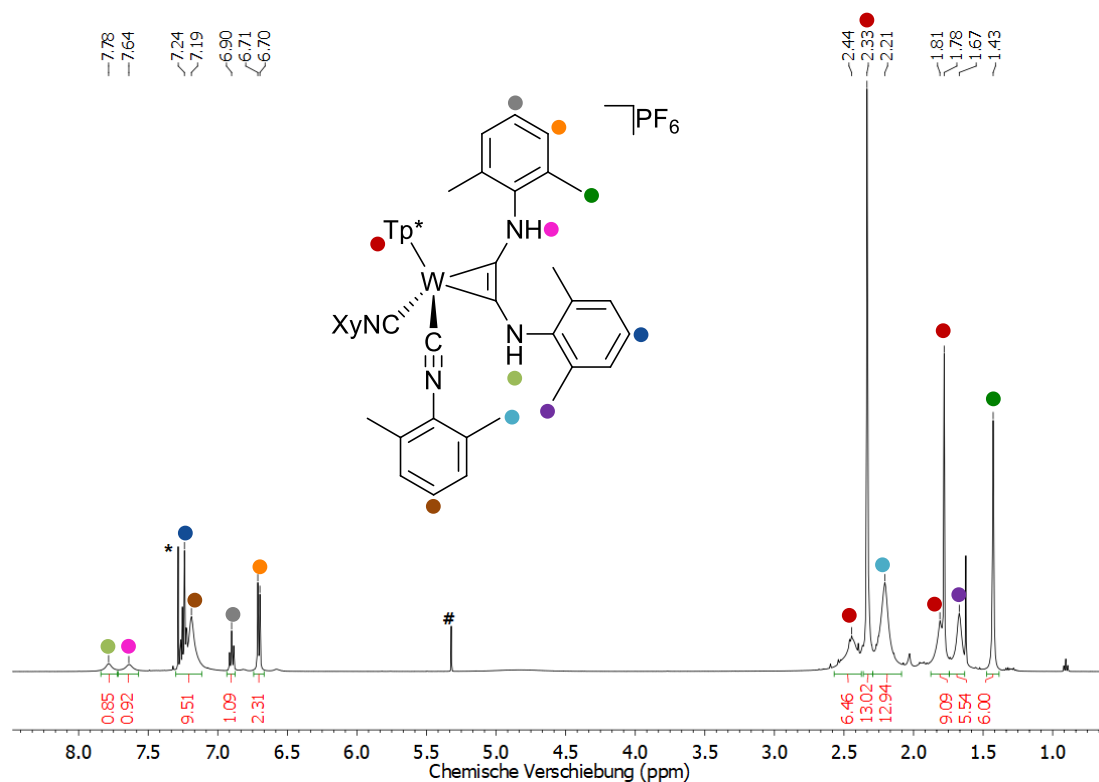
**Abbildung 61:** IR-Spektrum von **57**-PF<sub>6</sub> in THF.

Dennoch zeigt das IR-Spektrum drei Isonitril-Banden, was sich mit einer Mischung aus dem H-Brücken gebundenen und freien Isocyanid erklären lässt. Die NH-Banden sind bei  $3334\text{ cm}^{-1}$  und  $3275\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Während erstere eine diskrete scharfe Bande ist, erscheint die andere stark verbreitert, was das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung weiter unterstützt. Die Banden der CN-Einfachbindungen des Alkins sind bei  $1617\text{ cm}^{-1}$  und  $1586\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Das Vorhandensein von zwei Banden ist durch eine Kombinationsschwingung der CN-Bindung mit der Xy-Gruppe zu erklären.

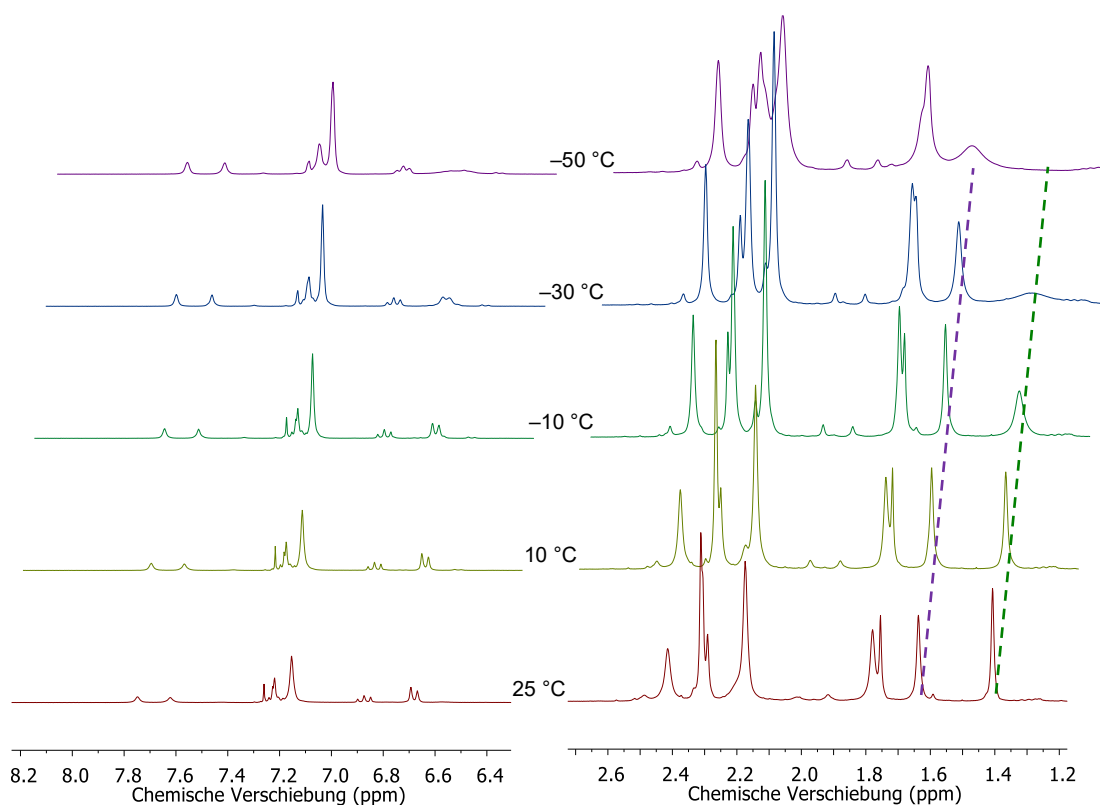


**Abbildung 62:** Kombinationsschwingungen der CN-Einfachbindung mit dem Alkin und der Xy-Gruppe symmetrisch (links) und phasenverschoben (rechts) in der Verbindung **57**-PF<sub>6</sub>.

Die Molekulardynamik von **57**-PF<sub>6</sub> erweist sich als noch komplexer, wenn das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in Betracht gezogen wird. Da bei RT verbreiterte Signale auftraten, wurde eine Messreihe bei tieferen Temperaturen aufgenommen, um eine eindeutige Zuordnung der Signale zu gewährleisten.



**Abbildung 63:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum der Verbindung **57**-PF<sub>6</sub> in CDCl<sub>3</sub> (\*), # DCM.

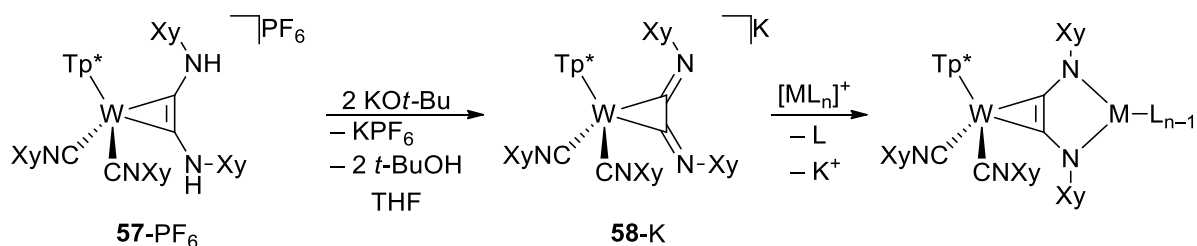


**Abbildung 64:** Tieftemperatur <sup>1</sup>H NMR-Spektren der Verbindung **57**-PF<sub>6</sub> in ausgewählten Bereichen in CDCl<sub>3</sub>.

Bei tiefen Temperaturen wird die Rotation um die Aryl-Stickstoff-Bindungsachse der Xylyl-Substituenten eingefroren. Da eine Gruppe *syn* zum Tp\*-Liganden steht, ist die Rotation sterisch gehemmter und weist eine höhere Barriere auf. Das Signal bei 1.43 ppm gehört zu den Methylgruppen dieser Gruppe, da es sich bereits bei -10 °C anfängt zu verbreitern (grüne Linie). Das Signal der Methylgruppen des zum Tp\*-Liganden *anti*-stehenden Xy-Restes ist bei 1.67 ppm ausfindig zu machen (violette Linie). Die Verbreiterung des Signals tritt erst bei -30 °C ein und zeugt aufgrund der geringeren sterischen Hinderung von einer kleineren Rotationsenergie der Xy-Gruppe. Der Anisotropieeffekt der Pyrazolringe ist an den aromatischen H-Atomen (7.0–6.6 ppm) des in der Tp\*-Tasche sitzenden Xy-Restes durch eine Hochfeldverschiebung und einem definierteren Kopplungsmuster im Vergleich zum den anderen Signalen zu erkennen. Auch die Verbreiterung der aromatischen Signale der *syn*-Xy-Gruppe findet ab -10 °C statt. Die koordinierten Isonitrile zeigen bei RT verbreiterte Signale (2.21 und 7.19 ppm), die aber mit tieferer Temperatur schärfer werden. Bei 7.78 und 7.64 ppm sind die Signale der Amin-H-Atome sichtbar. Die unterschiedliche Verschiebung erklärt sich durch die zuvor besprochene Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem XyNC-Liganden. Diesem verbrückenden Wasserstoff wird das tieffeldverschobenere Signal zugeschrieben. Die geringe Differenz von 0.14 ppm zwischen den Signalen bestätigt die Vermutung, dass es sich um eine schwache Wechselwirkung handelt und das GGW von Schema 69 auf der Seite von **57**-PF<sub>6</sub> liegt.

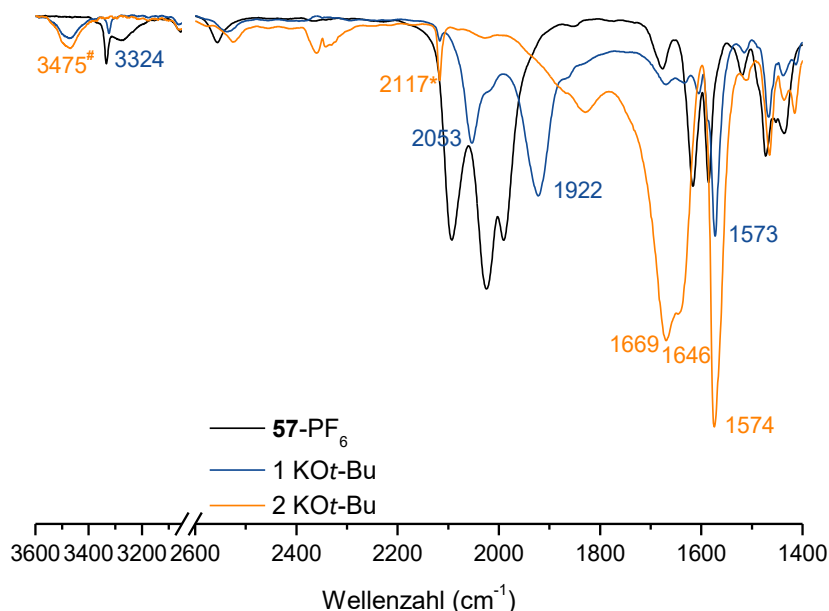
## 5.2 N,N-Donor-substituierte Alkine als potentielle Brückenliganden

Nach der erfolgreichen Synthese von **57**-PF<sub>6</sub> sollte der Komplex deprotoniert werden, damit die Stickstoff-Substituenten chelatartig im κ<sup>2</sup>-Modus an ein weiteres Metallzentrum koordinieren können. Als Base wurde KO<sup>t</sup>-Bu eingesetzt.



**Schema 70:** Doppelte Deprotonierung von **57**-PF<sub>6</sub> mit KO<sup>t</sup>-Bu zur Herstellung eines Präkursors für die Synthese von polynuklearen Komplexen.

Die Zugabe der Base erfolgte als Lösung in THF und stufenweise. Während des Zutropfens wurde die zuvor tiefgrüne Lösung dunkelgelb. Nachdem ein Äquivalent zugegeben wurde, war die Lösung von dunkelroter Farbe. Nachdem beide Äquivalente an Base vollständig umgesetzt wurden, war die Farbe hellrötlich und klar. Durch ein Septum war der charakteristische Geruch von XyNC bemerkbar, was das Freiwerden von Isonitril andeutete. Die Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

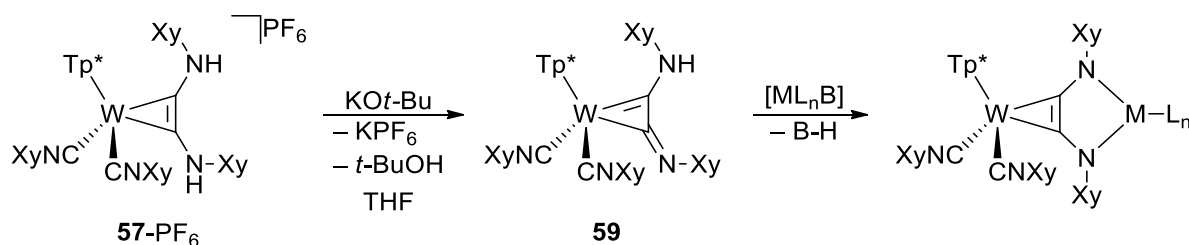


**Abbildung 65:** IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **57**-PF<sub>6</sub> mit KO<sup>t</sup>-Bu in THF, \* Freies XyNC, # t-BuOH.

Nach der Zugabe eines Äquivalentes KO<sup>t</sup>-Bu ist das Verschwinden der verbreiterten NH-Bande im IR-Spektrum zu beobachten. Eine scharfe Bande der verbleibenden NH-Funktion ist bei 3324 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Anstatt drei Banden des Eduktes sind nur noch zwei ( $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2053, 1922 \text{ cm}^{-1}$ ) im Bereich der CN-Dreifachbindungen zu erkennen. Die Beobachtungen lassen

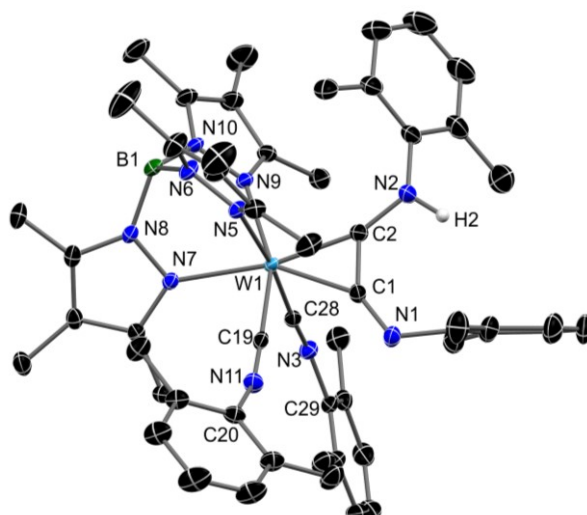
darauf schließen, dass der Wasserstoff, der eine H-Brücke zum benachbarten XyNC-Liganden ausgebildet hatte, durch die Base entfernt wurde. Generell verschieben sich die Isonitril-Banden zu niedrigeren Wellenzahlen, was die Bildung eines Neutralkomplexes durch die einfache Deprotonierung widerspiegelt. Bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  findet sich die Bande der verbliebenden CN-Einfachbindung des Alkins. Die Bildung von *tert*-Butanol ist an der OH-Schwingung bei  $3475\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese nahm an Intensität zu, als ein weiteres Äquivalent an KO*t*-Bu zugegeben wurde. Die letzte verbleibende NH-Bande verschwindet, jedoch ist im IR-Spektrum bei  $2117\text{ cm}^{-1}$  das Freiwerden eines XyNC-Liganden zu erkennen. Die Banden der Dreifachbindungen verschieben sich mit etwa 300 Wellenzahlen zu niedrigeren Energien, sodass davon ausgegangen werden musste, dass die Bindungsordnung im Komplex stark abgenommen hatte. Die Bande bei  $1574\text{ cm}^{-1}$  nimmt an Intensität zu. Die Verbindung **58-K**, so wie sie in Schema 70 abgebildet ist, schien nicht entstanden zu sein. Versuche, das Rohprodukt zu isolieren und weiter zu charakterisieren, scheiterten aufgrund einer extremen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Die Reaktionsverfolgung zeigte aber auch, dass die erste Deprotonierung wie erwartet verlief. Daher wurde versucht, das Produkt nach der Zugabe von einem Äquivalent KO*t*-Bu zu isolieren. Die Verbindung sollte später mit Übergangsmetallen umgesetzt werden, die in der Ligandensphäre ihrer Komplexe eine interne Base enthalten.



**Schema 71:** Synthese einer dinuklearen Verbindung mit dem einfach deprotonierten Komplex **59** und der Zugabe eines Präkursors mit interner Base B.

Vorteil dieser Synthesestrategie ist, dass direkt nach der zweiten Deprotonierung eine Koordination an ein weiteres Metall ermöglicht wird, ohne den doppelt deprotonierten Komplex frei in Lösung vorliegen zu haben. Für die dargestellte Reaktion musste zunächst **59** nach erfolgter einfacher Deprotonierung isoliert werden. Dazu wurde nach der Zugabe von KO*t*-Bu auf Toluol als Lösungsmittel gewechselt und das entstehende KPF<sub>6</sub> abfiltriert. Die Lösung wurde auf wenige ml eingeeengt und mit Pentan versetzt. Bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  fiel über Nacht Verbindung **59** als dunkelbraunes Pulver aus. Einige schwarze Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet waren, konnten an der Glaswand gefunden werden. Insgesamt wurde eine Ausbeute von 66 % erzielt.



**Abbildung 66:** Molekülstruktur der Verbindung **59** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

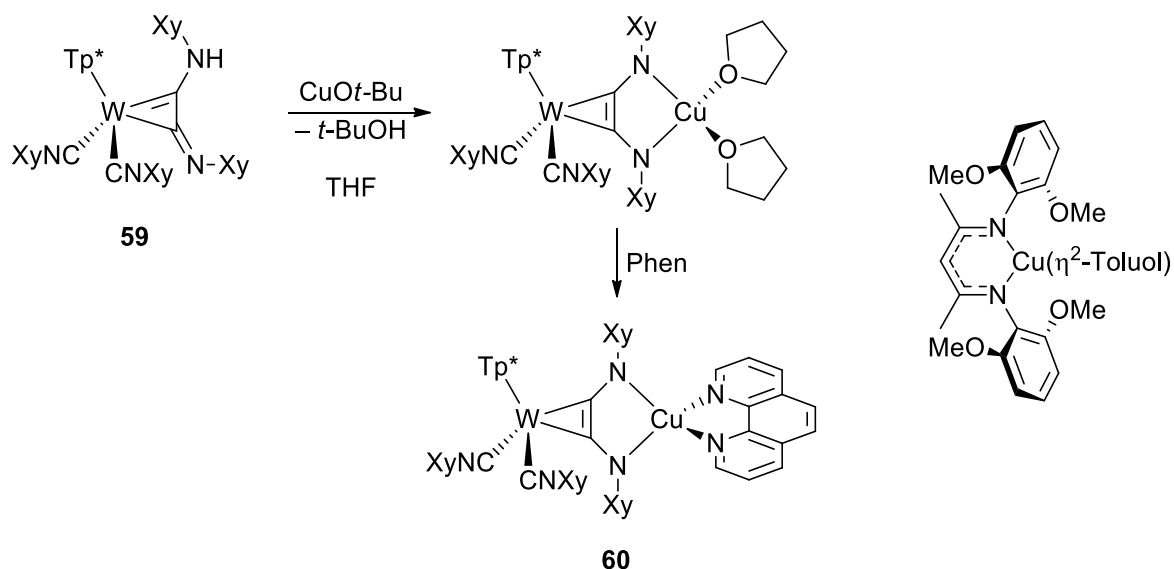
Die Molekülstruktur der Neutralverbindung beweist die Identität als Aminoimanyl-Komplex, wobei wie erwartet das Proton, welches an der H-Brücke beteiligt war, entfernt wurde. Die Wechselwirkung aktivierte den Wasserstoff und sorgte für eine selektive Deprotonierung am Komplex. Das vom Komplex wegzeigende Wasserstoffatom H2 erscheint zwar zugänglicher, ist jedoch offenbar weniger Brønstedt-azide. Die Bindungslängen und Winkel der Strukturen **57-PF<sub>6</sub>** und **59** sind in der folgenden Tabelle miteinander verglichen.

**Tabelle 7:** Vergleich der Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Molekülstrukturen von **57-PF<sub>6</sub>** und **59** im Kristall.

	<b>57-PF<sub>6</sub></b>	<b>59</b>
W1-C1	<b>2.008(1)</b>	<b>2.089(1)</b>
W1-C2	<b>2.057(1)</b>	<b>2.034(1)</b>
C1-C2	1.379(2)	1.398(2)
C1-N1	<b>1.339(2)</b>	<b>1.297(2)</b>
C2-N2	1.340(2)	1.352(2)
W1-C19	<b>2.029(2)</b>	<b>2.006(1)</b>
W1-C28	<b>2.063(2)</b>	<b>2.007(2)</b>
C2-C1-N1	136.9(1)	142.9(1)
C1-C2-N2	128.8(1)	127.1(1)
C19-N11/3-C20	156.2(2)	158.1(2)
C28-N3/4-C29	<b>168.3(1)</b>	<b>155.6(1)</b>

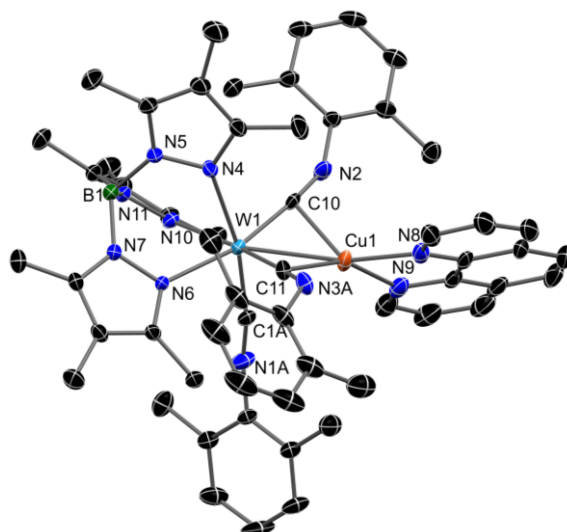
Durch die Deprotonierung von N1 erhält die Bindung C1-N1 erhöhten Doppelbindungscharakter und wird kürzer. Die W1-C2-Bindung wird im Vergleich zur Bindung des kationischen Komplexes kürzer, was durch die mesomere Struktur in Schema 71 verdeutlicht wird. Im kationischen Ausgangskomplex **57**-PF<sub>6</sub> ist der Unterschied zwischen W1-C1 mit 2.008(1) Å und W1-C2 mit 2.057(1) Å durch die sterische Hinderung der Xy-Gruppe im Tp\*-Liganden zu erklären. In Verbindung **59** ist der Unterschied dem Imenylcharakter des Komplexes zuzuschreiben, wobei W1-C1/W1-C2 hinsichtlich kürzerer Bindungen tauschen. Während in **57**-PF<sub>6</sub> die Bindungen von W1 zu den Isocyaniden durch die Bildung der H-Brücke eines XyNC-Liganden unterschiedlich lang sind ( $\Delta = 0.034$  Å), ist in **59** durch die Deprotonierung kein signifikanter Unterschied mehr zu erkennen. Das Metallzentrum des Neutralkomplexes besitzt mehr Elektronendichte, weshalb die Wolfram-Isonitril-Bindungen durch eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung kürzer werden. Der Winkel C28-N4-C29 ist um etwa 13° kleiner als in der Verbindung **57**-PF<sub>6</sub>. Der Winkel des zweiten Isonitrils ist durch die H-Brücke im kationischen Komplex **57**-PF<sub>6</sub> bereits relativ klein und veränderte sich nach der Bildung von **59** kaum. Die kleineren Winkel sind ebenfalls der stärkeren  $\pi$ -Rückbindung zuzuschreiben.

Nach erfolgreicher Isolierung des Neutralkomplexes **59** galt es nun, einen dinuklearen Komplex zu synthetisieren, der über das N,N-Donor-Alkin im  $\kappa^2$ -Modus die beiden Metalle verbrückt. Dazu wurde als Reagenz CuOt-Bu ausgewählt, da es neben dem Besitz einer internen Base in der Literatur dazu eingesetzt wird, Cu-NacNac-Komplexe herzustellen.<sup>[84]</sup> Die NacNac-Liganden zeigen im Vergleich zu **59** ein ähnliches Strukturmotiv.



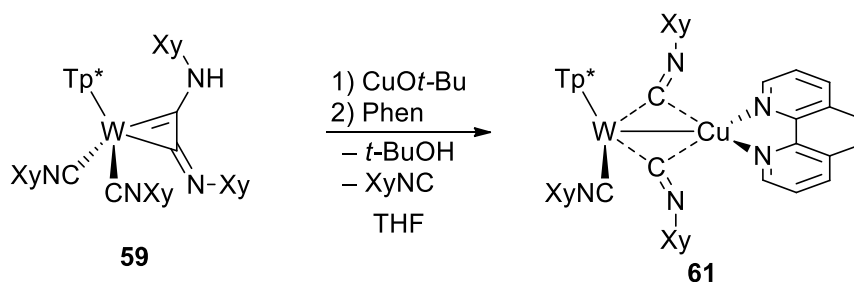
**Schema 72:** Synthese eines dinuklearen Komplexes mit **60** und CuOt-Bu als Reagenz. Rechts: Strukturmotiv eines Cu-NacNac-Komplexes durch Reaktion mit CuOt-Bu nach WARREN.<sup>[84]</sup>

CuOt-Bu wurde frisch synthetisiert eingesetzt, da das Reagenz extrem luft- und hydrolyseempfindlich ist.<sup>[85,86]</sup> Damit am Kupfer nach der Deprotonierung keine labilen Lösungsmittelmoleküle koordinieren, wurde in einer zweiten Stufe Phenanthrolin als stabiler bidentater Ligand verwendet. Nach der Reaktion von CuOt-Bu mit **59** erfolgte ein Farbumschlag von dunkelbraun zu intensiv dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Anschluss bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Lösung wurde in den Tiefkühlschrank (-26 °C) gestellt, um über Nacht einen roten Feststoff zu erhalten. Dieser wurde in THF gelöst und mit Phenanthrolin versetzt. Die Entfernung des Lösungsmittels und aller flüchtigen Stoffe erfolgte bei vermindertem Druck. Das Rohprodukt wurde erneut in THF aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Bei der Kristallisation entstanden dunkelrote Kristalle. Die Molekülstruktur ist in der folgenden Abbildung 67 gezeigt.



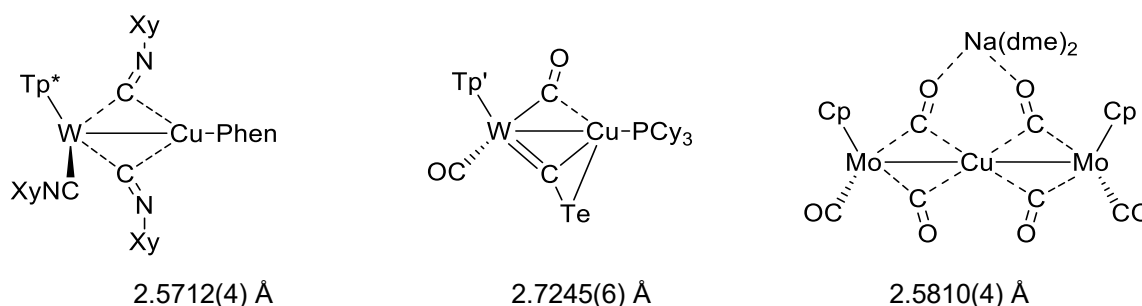
**Abbildung 67:** Molekülstruktur der Verbindung **61** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Für die Fehlordnung der Isonitrile wird die Hauptbesetzung gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W1-C1A 1.964(4), W1-C10 1.990(2), W1-C11 1.969(2), W1-Cu1 2.5712(4), Cu1-C10 2.211(2), Cu1-C11 2.056(2), C1A-N1A 1.211(5), C10-N2 1.222(3), C11-N3A 1.262(5), C1A-N1A-Xy 157.6(4), C10-N2-Xy 150.1(2), C11-N3A-Xy 130.3(4).

Interessanterweise entstand ein dinuklearer Komplex, aber nicht wie erwartet in Form von **60**. Während der Reaktion wurde das koordinierte Alkin in der C-C-Dreifachbindung wieder gespalten und es bildete sich eine W-Cu-Bindung aus, die durch zwei verbrückende Isonitrile stabilisiert wird. Einer der koordinierten XyNC-Liganden dissoziiert.



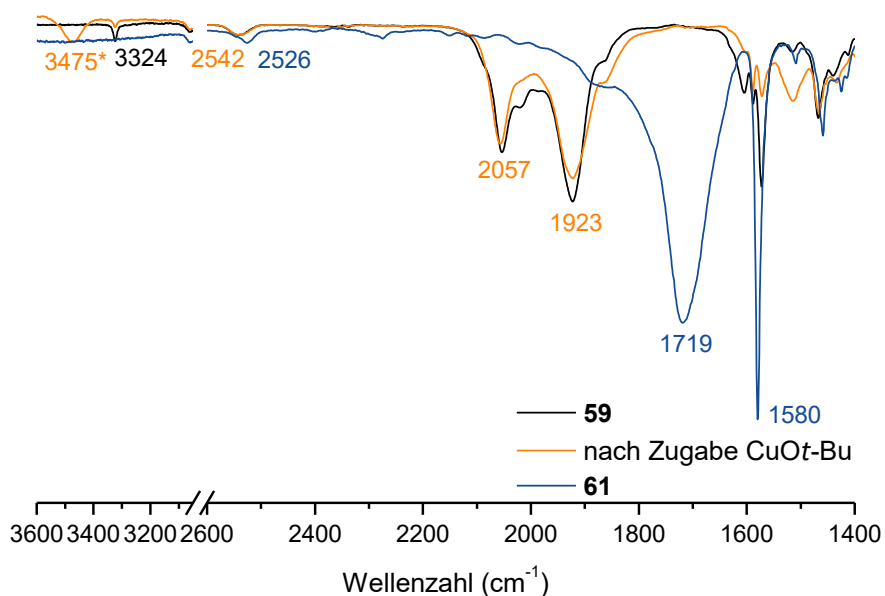
**Schema 73:** Darstellung der Verbindung **61** durch Spaltung des Alkins und Freiwerden eines XyNC-Liganden.

Die Reaktionsgleichung aus Schema 72 musste dementsprechend korrigiert werden. Neben den sehr kurzen Bindungen zwischen W1 und den Isonitrilen von 1.96 bis 1.99 Å koordinieren die verbrückenden XyNC mit einer Länge von 2.211(2) Å für Cu1-C10 und 2.056(2) Å für Cu1-C11 an das Kupferzentrum. Die Cu-C-Bindungen sind im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien relativ lang. Es handelt sich um eine schwache *side-on* Bindung. Die Bindung C11-N3A mit einer Länge von 1.262(5) Å zeigt den Charakter einer Doppelbindung, woraus ein Bindungswinkel C11-N3A-Xy mit  $130.3(4)^\circ$  resultiert. Die lineare Koordination des Liganden zum Wolfram bleibt erhalten (W1-C11-N3A,  $170.0(3)^\circ$ ). Das zweite verbrückende Isonitril unterscheidet sich in den Bindungslängen und -winkeln innerhalb der Molekülstruktur von dem am Wolfram koordinierten XyNC kaum. Die W1-Cu1 Bindung ist mit einer Länge von 2.5712(4) Å als eine echte kovalente Bindung aufzufassen.



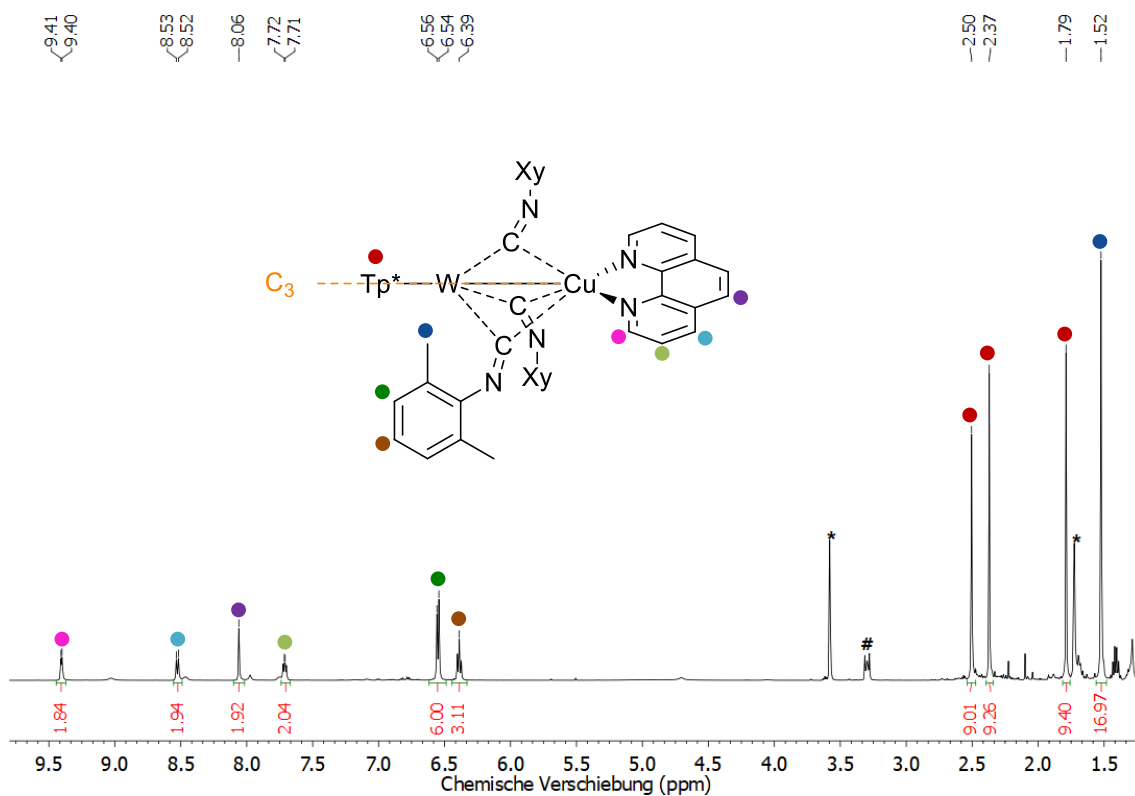
**Abbildung 68:** Vergleich der Länge der Metall-Kupferbindung von Verbindung **61** mit den Komplexen von HILL<sup>[87]</sup> und BRAUNSTEIN<sup>[88]</sup>.

Die dinukleare Verbindung **61** besitzt im Vergleich mit ähnlichen literaturbekannten Komplexen die kürzeste M-Cu Bindung.<sup>[87,88]</sup> Die gezeigten W-Cu-Komplexe liegen unterhalb der addierten Kovalenzradien von W und Cu (2.84 Å). Verbrückende Liganden bei Metall-Metall-Einfachbindungen sind üblicherweise, wie in den Beispielen von HILL und BRAUNSTEIN, Carbonyle. Isonitrile sind in der Literatur deutlich seltener als  $\mu$ -verbrückende Liganden anzutreffen.<sup>[89,90]</sup> Ein Blick auf das IR-Spektrum der Verbindung **61** zeigt einige weitere interessante Eigenschaften (Abbildung 69). Nach der Zugabe des Kupfersalzes ist erneut die Bildung von *t*-BuOH zu beobachten ( $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3475 \text{ cm}^{-1}$ ), was neben dem Verschwinden der NH-Bande bei  $3324 \text{ cm}^{-1}$  für die erfolgte Deprotonierung des Alkins spricht. Auffällig ist, dass sich die Streckschwingungen der Isonitril-Liganden bei  $2057 \text{ cm}^{-1}$  und  $1823 \text{ cm}^{-1}$  kaum in ihrer Lage ändern. Es kann davon ausgegangen werden, dass direkt nach der Deprotonierung das Alkin als *side-on* koordiniert noch intakt war und das Kupfer über den  $\kappa^2$ -Modus von den N-Donoren koordiniert wurde. **61** zeigt ein deutlich verändertes IR-Spektrum. Neben einer bei geringeren Wellenzahlen liegenden BH-Bande des Tp\*-Liganden ( $\tilde{\nu}_{\text{BH}} = 2526 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die phasenverschobene Streckschwingung der CN-Bindung der Isonitrile bei  $1719 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $1580 \text{ cm}^{-1}$  die symmetrische Schwingung zu identifizieren. Die Lage der Banden bei niedrigen Energien sprechen für ein elektronenreiches Wolframzentrum und hohen Doppelbindungscharakter in den XyNC-Liganden.



**Abbildung 69:** IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **59** mit CuOt-Bu in THF, \* *t*-BuOH.

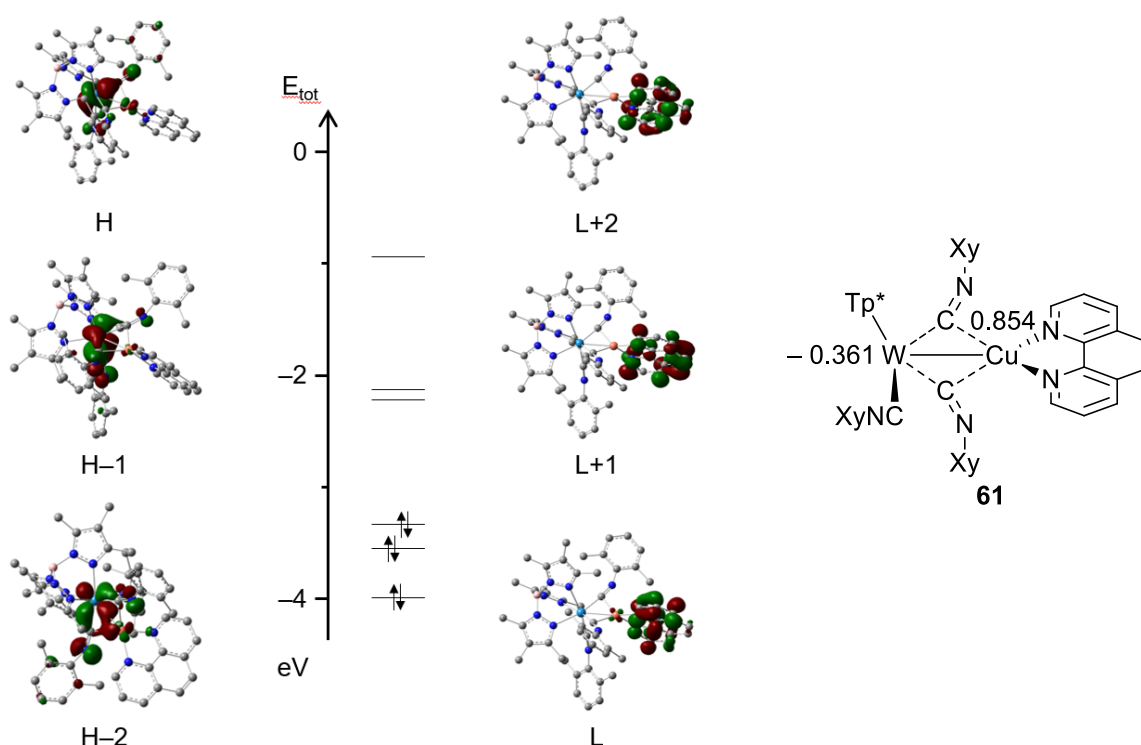
Weiterhin scheinen die phasenverschobenen Streckschwingungen der Isonitrile energetisch entartet in einer einzelnen intensiven und verbreiterten Bande liegen. Das Molekül selbst liegt offenbar in Lösung in einer anderen Konstitution als im Kristall vor. Die zwei den Isonitril-Liganden zugehörigen Banden bei 1719 und 1580  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für eine  $C_3$ -Symmetrie. Um den Verdacht zu prüfen, wurde **61** vollständig NMR-spektroskopisch unter Zuhilfenahme von 2D-Methoden charakterisiert.



**Abbildung 70:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **61** in THF- $d_8$  (\*), # THF.

Aufgrund der chemisch äquivalenten Signale für die Xy-Gruppe bei 6.55, 6.39 und 1.52 ppm und einem Satz von drei Signalen (2.50, 2.37 und 1.79 ppm) für den Tp\*-Liganden ist davon auszugehen, dass in Lösung entlang der Tp\*-W-Cu-Achse eine C<sub>3</sub>-Symmetrie in der Ligandensphäre des Wolframs vorliegt. Als Koordinationspolyeder kann erneut ein überkapptes Oktaeder herangezogen werden, wobei die überdachte Fläche vom Kupfer, sitzend auf der Symmetrieachse, besetzt wird. In Lösung sind demnach alle drei vorhandenen XyNC-Liganden  $\mu$ -verbrückend zwischen Wolfram und Kupfer, was die energetische Entartung der CN-Banden im IR-Spektrum der Abbildung 69 erklärt und der Struktur im Festkörper widerspricht. Der verbrückende Kohlenstoff der Isonitrile ist im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum bei 220.3 ppm auffindig zu machen.

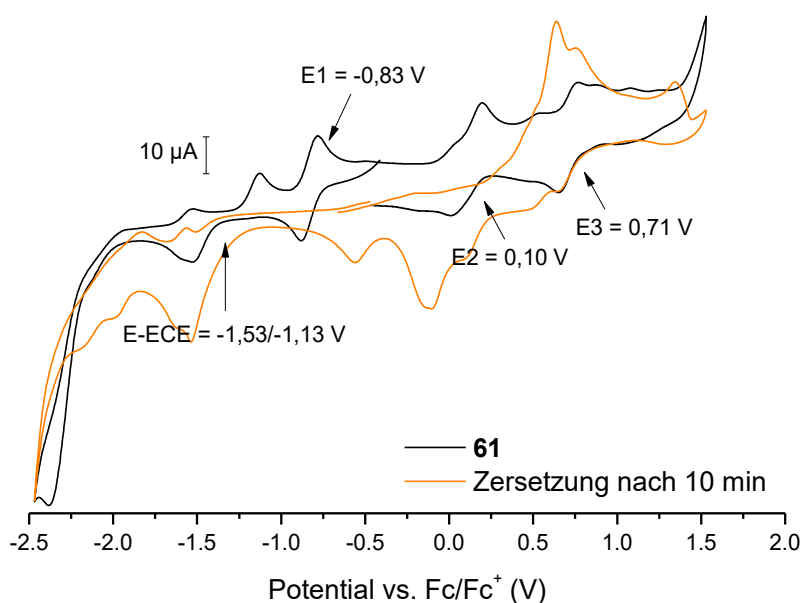
Um zu untersuchen, in welchen Oxidationsstufen sich die beiden Metalle im Komplex **61** befinden, wurden mithilfe von DFT-Rechnungen sowohl eine NBO-Analyse als auch eine Berechnung der HOMO- und LUMO-Orbitale der Verbindung auf B3LYP/6-31g(d,p)/ECP W(60)-Niveau durchgeführt. Ausgangspunkt für die Berechnungen ist die Molekülstruktur aus Abbildung 67.



**Abbildung 71:** Energiediagramm ausgewählter HOMO- und LUMO-Orbitale (links) und Ladung der Zentralatome nach NBO-Analyse (rechts) der Verbindung **61**.

Die gezeigten besetzten Grenzorbitale sind alle besetzte d-Orbitale des Wolframzentrums, was auf eine d<sup>6</sup>-Konfiguration und somit auf eine Oxidationsstufe von 0 hindeutet. Unterstützt wird die These durch die NBO Analyse, die dem Kupfer eine Oxidationsstufe von +1 zuschreibt und mit dem anionischen Tp\*-Liganden eine Gesamtladung des Komplexes von 0 erzeugt.

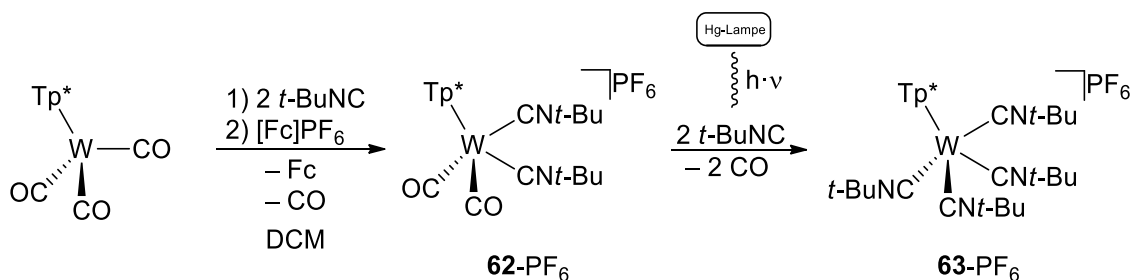
Der Wert von  $-0.631$  spricht für ein sehr elektronenreiches Wolframzentrum. Die dargestellten LUMO-Orbitale sind dem Phenanthrolin-Liganden zugehörig. Es lässt sich schlussfolgern, dass während der Reaktion von **59** mit  $\text{CuOt-Bu W}^{\text{II}}$  zu  $\text{W}^0$  reduziert wurde. Die reduktive Kupplung des Alkins wurde rückgängig gemacht und die zwei überschüssigen Elektronen wurden dem Wolfram zugeschrieben. Die Reaktion führte, aufgrund der schlechteren Akzeptor-Eigenschaften von  $\text{W}^0$ , schlussendlich zur Dissoziation eines Isonitril-Liganden



**Abbildung 72:** CV-Spektren der Verbindung **61** (schwarz) und nach Zersetzung innerhalb der Zelle (orange) in DCM (0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) vs. Fc/Fc<sup>+</sup>.

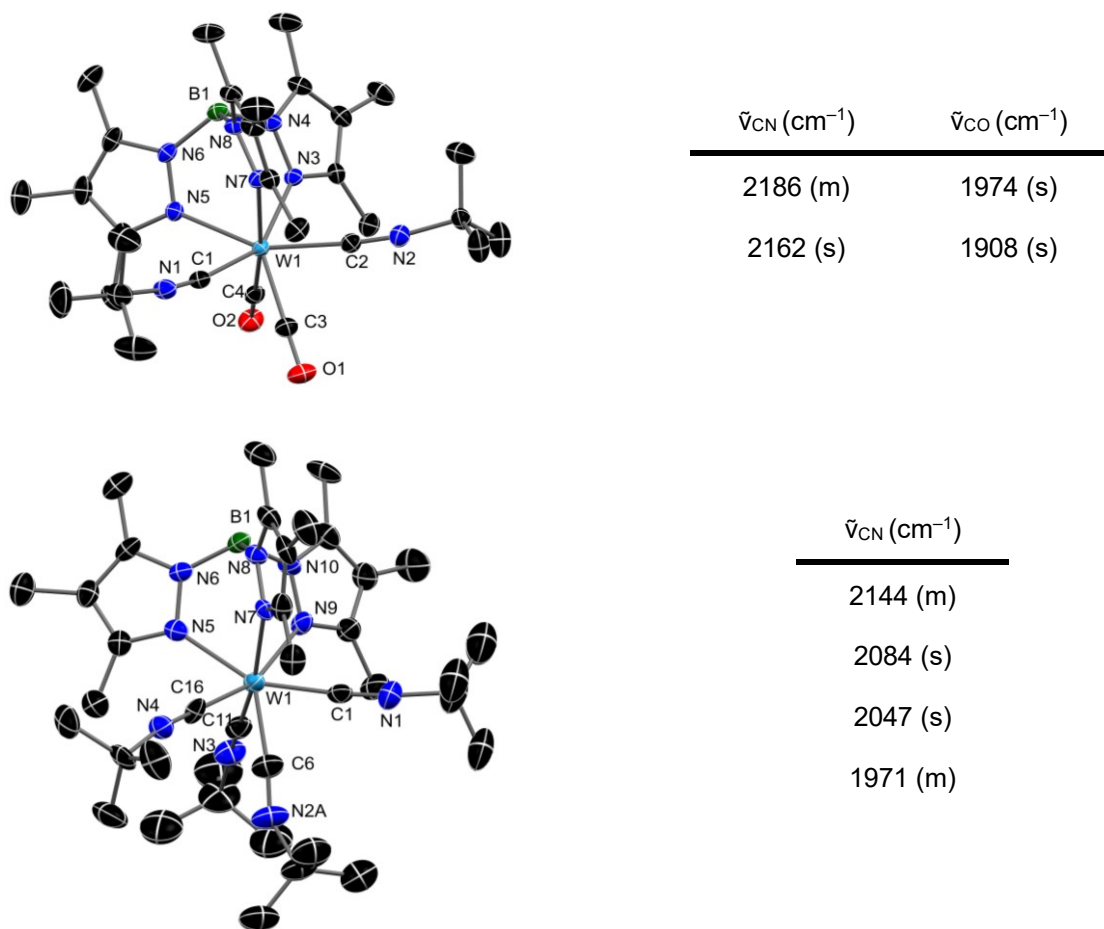
Die in der obigen Abbildung dargestellten CV-Spektren des dinuklearen Komplexes **61** zeigen eine Vielzahl an Redoxprozessen. So sind drei reversible Potentiale bei  $-0.83$ ,  $0.10$  und  $0.71$  V zu erkennen, wobei wahrscheinlich die positiven Signale die Redoxereignisse  $\text{W}^0/\text{W}^{\text{I}}$  und  $\text{W}^{\text{I}}/\text{W}^{\text{II}}$  darstellen. Das Signal bei  $-0.83$  V wird einem Redoxpotential des Phenanthrolin-Liganden, angelehnt an die Berechnung der HOMO- und LUMO-Orbitale in Abbildung 71, zugeschrieben. Ein vermuteter ECE-Mechanismus zwischen dem oxidativen Potential bei  $-1.13$  V und der Reduktion bei  $-1.53$  V ist nicht genauer definierbar. Aufgrund der mangelnden Stabilität der Verbindung **61** konnten keine genaueren Messungen durchgeführt werden. Das Zyklovoltammogramm des Zerfallsproduktes ist in orange dargestellt und war nach einem Verbleib von 10 Minuten innerhalb der CV-Zelle zu erkennen.

Um eine Spaltung des Alkins in der CC-Dreifachbindung nach Zugabe von  $\text{CuOt-Bu}$  zum Komplex **61** zu vermeiden, sollte die Art des Isonitrils geändert werden. Dazu wurde *t*-BuNC eingesetzt, denn durch die Alkylgruppe werden die Stickstoffatome im Vergleich zu  $\text{XyNC}$  nukleophiler und könnten so eine Koordination über einen N,N-Donor-Alkin-Liganden bevorzugen. Für einen geeigneten Präkursor wurde die Syntheseroute aus dem Schema 67 des Kapitels 5.1 übernommen.



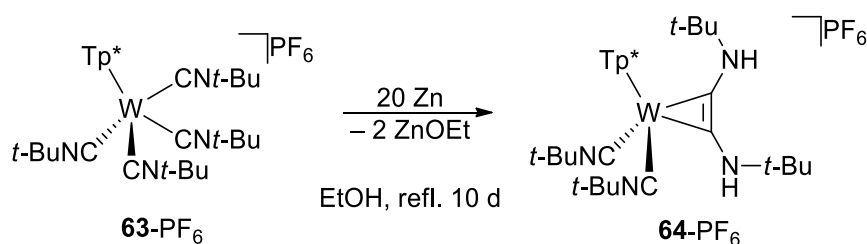
**Schema 74:** Synthese des vollständig gegen *t*-BuNC substituierten Komplex **63-PF<sub>6</sub>**.

Die Reaktion verläuft äquivalent zur Synthese von **56-PF<sub>6</sub>**. Zwei der Isocyanide koordinieren ohne und zwei weitere mit Hilfe von UV-Bestrahlung. Neben dem gelben kristallisierten Produkt **63-PF<sub>6</sub>** konnte auch die Zwischenstufe **62-PF<sub>6</sub>** als gelber Komplex isoliert und charakterisiert werden. In der folgenden Abbildung sind die Kristallstrukturen und die dazugehörigen IR-Banden, gemessen in DCM gezeigt.



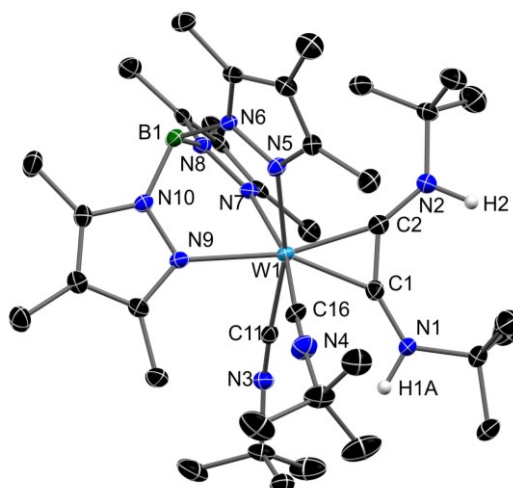
**Abbildung 73:** Molekülstrukturen der Verbindungen **62-PF<sub>6</sub>** (oben) und **63-PF<sub>6</sub>** (unten) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Anionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Für die Fehlordnung der Isocyanide in Verbindung **63-PF<sub>6</sub>** wird die Hauptbesetzung gezeigt. Auf der rechten Seite sind ausgewählte IR-Banden der jeweiligen Verbindung in DCM tabellarisiert.

Im Komplex **63**-PF<sub>6</sub> konnte wie zuvor in den ähnlichen Verbindungen mit XyNC eine C<sub>3</sub>-Symmetrieachse aufgrund des Koordinationspolyeders eines überkappten Oktaeders festgestellt werden. Beobachtbar ist die Eigenschaft im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum anhand der chemisch äquivalenten Signale für die *t*-Bu-Gruppen und einem Satz von drei Signalen für die äquivalenten Pyrazolringe des Tp\*-Liganden. Als nächstes erfolgte die reduktive Kupplung zweier Isonitrile der Verbindung **63**-PF<sub>6</sub>. Die Reaktion dauerte im Vergleich zur fünfwöchigen Synthese von **57**-PF<sub>6</sub> mit zehn Tagen deutlich kürzer. Als Reduktionsmittel wurde erneut Zink in Ethanol eingesetzt.



**Schema 75:** Synthese von **64**-PF<sub>6</sub> durch reduktive Kupplung zweier Isonitrile.

Das Produkt **64**-PF<sub>6</sub> konnte durch säulenchromatographische Trennung mit DCM als Eluent und durch Überschichtung einer DCM-Lösung mit Et<sub>2</sub>O als dunkelblaue Kristalle mit einer Ausbeute von 52 % isoliert werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist Abbildung 74 in gezeigt. Damit kann die Verbindung **64**-PF<sub>6</sub> sowohl strukturell als auch spektroskopisch mit dem XyNC-substituierten und reduktiv gekuppelten Komplex **57**-PF<sub>6</sub> verglichen werden. Dazu sind neben den Bindungslängen und -winkeln auch ausgewählte IR-Banden und <sup>1</sup>H NMR-spektroskopische Signale in Tabelle 8 zusammengefasst.



**Abbildung 74:** Molekülstruktur der Verbindung **64**-PF<sub>6</sub> im Kristall mit 50%igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle, Anionen und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1A und H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

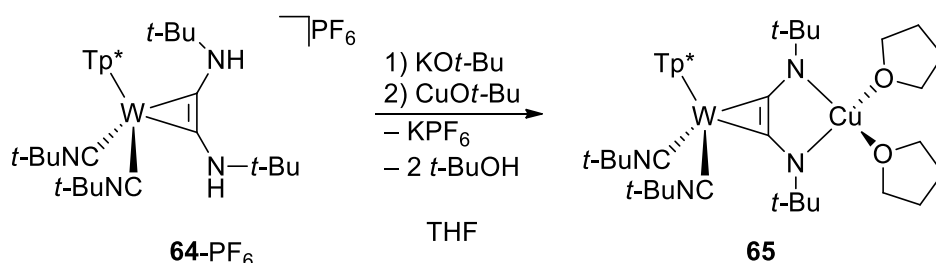
**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], <sup>1</sup>H NMR chemische Verschiebungen in CDCl<sub>3</sub> und IR-Banden in THF der Verbindungen **57**-PF<sub>6</sub> und **64**-PF<sub>6</sub>.

	<b>57</b> -PF <sub>6</sub> (XyNC)	<b>64</b> -PF <sub>6</sub> ( <i>t</i> -BuNC)
W1-C1	2.008(1)	2.015(3)
W1-C2	2.057(1)	2.069(3)
C1-C2	1.379(2)	1.357(4)
C1-N1	1.339(2)	1.342(4)
C2-N2	1.340(2)	1.344(4)
W1-C19/C11	2.029(2)	2.022(3)
W1-C28/C16	2.063(2)	2.069(3)
C19/C11-N3	1.175(2)	1.181(4)
C28/C16-N4	1.170(2)	1.159(4)
C2-C1-N1	<b>136.9(1)</b>	<b>145.5(3)</b>
C1-C2-N2	128.8(1)	134.1(3)
C19/C11-N3-Xy/ <i>t</i> -Bu	<b>156.2(2)</b>	<b>149.7(3)</b>
C28/C16-N4-Xy/ <i>t</i> -Bu	168.3(1)	172.8(3)
NH (ppm)	7.78, 7.64	7.19, 5.77
$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ (cm <sup>-1</sup> )	3334, 3275	3387, 3373
$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ (cm <sup>-1</sup> )	2093, 2024, 1991	2110, 2062, 2021
$\tilde{\nu}_{\text{C-N}}$ (cm <sup>-1</sup> )	1617, 1586	1647

In der Molekülstruktur von **64**-PF<sub>6</sub> ist im Alkin die gleiche Drehung der Substituenten wie bei **57**-PF<sub>6</sub> zu beobachten und deshalb sollte eine H-Brückenbindung des *anti*-stehenden Wasserstoffatoms zu einem benachbarten Isonitril zu erkennen sein. Aufgrund der größeren Nukleophilie des Stickstoffs von *t*-BuNC ist die Wechselwirkung zwischen N3-H14-N1 stärker als in **57**-PF<sub>6</sub>. Anhand der in Tabelle 8 hervorgehobenen Winkel ist der Unterschied verdeutlicht. Die Abwinkelung des koordinierten *t*-BuNC ist größer, erkennbar an einen kleineren Winkel von 149.7°. Gleichzeitig wird der Alkin-Donor-Winkel des zum Tp\*-Liganden *anti*-stehenden Stickstoffs um etwa 9° größer. Die Alkin-Stickstoff-Bindung wird in **64**-PF<sub>6</sub> linearer. Die nukleophileren der Stickstoff-Donoren sind im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum an dem Hochfeldshift der aminischen Wasserstoff-Signale zu erkennen. Jedoch ist die Differenz der Signale zueinander deutlich größer geworden, was die stärkere Wasserstoffbrückenbindung unterstreicht (**64**-PF<sub>6</sub>: Δ = 1.42 ppm, **57**-PF<sub>6</sub>: Δ = 0.14 ppm). Das hochfeldverschobene Signal bei 5.77 ppm ist dem *syn*-stehenden aminischen Wasserstoff-Atom H2 zuzuordnen. Im

IR-Spektrum verschieben sich die NH-Banden aufgrund einer höheren Federkraftkonstante durch die größere Nukleophile des Stickstoffs zu höheren Wellenzahlen, während sich die drei Banden der koordinierten Isonitrile um rund 30 Wellenzahlen erhöhen. Die Banden bestätigen wie bei **57**-PF<sub>6</sub> die Wechselwirkung des Alkins in Form einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem koordinierten Isonitril. Die Schwingung der C-N Einfachbindung erscheint bei 1647 cm<sup>-1</sup> nur noch als eine Bande, da Kombinationsschwingungen mit alkyllischen Gruppen nicht vorhanden sind.

Mit **64**-PF<sub>6</sub> galt es zuletzt einen dinuklearen Komplex ohne Spaltung des Alkins zu erhalten. Die Synthese erfolgte äquivalent zur Verbindung **61**, wobei auf eine Isolierung der Neutralverbindung verzichtet und lediglich das Rohprodukt durch Fällung von KPF<sub>6</sub> mit Toluol aufgereinigt wurde.



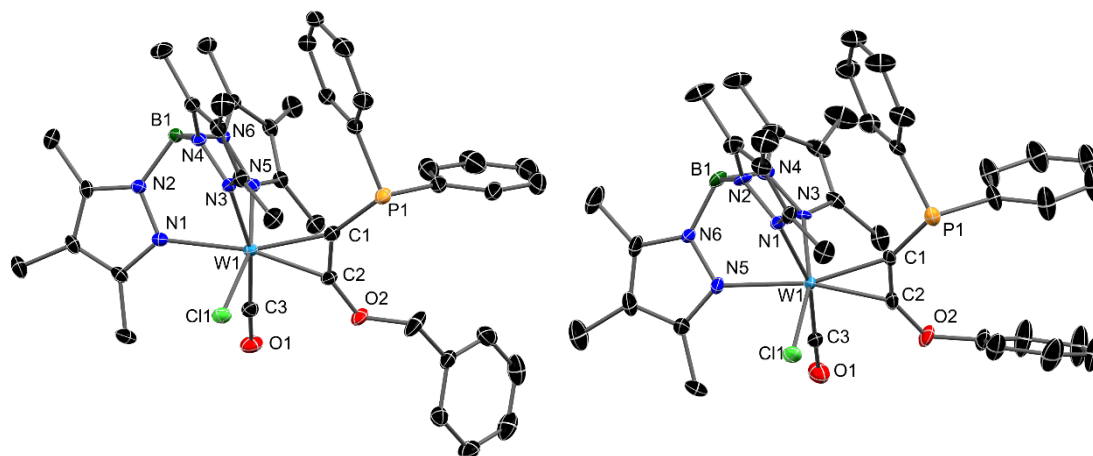
**Schema 76:** Synthese eines dinuklearen Komplexes mit **64**-PF<sub>6</sub> ohne Spaltung des Alkins.

Nach der Zugabe von KOt-Bu konnte im IR-Spektrum eine Deprotonierung durch Bildung von t-BuOH und dem Verschwinden der verbreiterten NH-Bande bei 3373 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Nach dem Entfernen von KPF<sub>6</sub> durch Lösen des Rohproduktes Toluol und dem anschließenden mehrstündigen Trocknen unter Vakuum wurde die Neutralverbindung mit CuOt-Bu umgesetzt. Auf eine Zugabe von Phenanthrolin wurde vorerst verzichtet. Nach der Umsetzung mit dem Kupfersalz verschwand die zweite NH-Bande (3387 cm<sup>-1</sup>) und erneut bildete sich t-BuOH. Die IR-spektroskopische Kontrolle nach mehreren Kristallisationsversuchen und/oder Reinigungsschritten zeigte, dass sich die Banden für die CN-Dreifachbindungen bei 2045 und 2087 cm<sup>-1</sup> des Rohproduktes nicht änderten. Es wird daher vermutet, dass die Koordination an das Kupfer über die Stickstoff-Donoren erfolgreich war und keine Spaltung des Alkins auftrat. Auch war kein freiwerdendes Isonitril, wie bei der Bildung von **61**, im IR-Spektrum zu erkennen. Trotz der vielversprechenden Beobachtungen konnten keine für die Röntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle gezüchtet oder hinreichend saubere Spektren zur eindeutigen Charakterisierung aufgenommen werden, denn das Rohprodukt war extrem empfindlich gegenüber Luft und Wasser. Im Rahmen der Promotion konnte die gewünschte Verbindung **65** nicht isoliert oder genauer charakterisiert werden.

## 6 Zusammenfassung

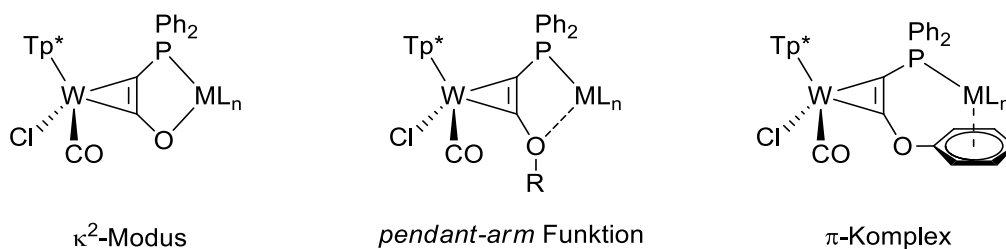
In der vorliegenden Dissertation konnte das Konzept der  $\alpha$ -Donor-substituierten Alkine als Brückenliganden zwischen zwei oder mehreren Metallzentren aufbauend auf den 2. Periode-Donoren Stickstoff und Sauerstoff um wesentliche Aspekte erweitert werden. Es wurde erfolgreich eine Synthesestrategie entwickelt um, ausgehend von freien Alkinen, Sauerstoff als Donor einzuführen. Trotz der begrenzten thermischen Stabilität der Organooxyacetylene konnten im ersten Teil der Arbeit erfolgreich Komplexe (**10<sup>Cl</sup>**, **11<sup>Cl</sup>**) vorgestellt werden.

Darauffolgend wurde eine Phosphanylgruppe über die Synthesesequenz aus Schema 12 eingeführt. Die daraufhin erstmalig synthetisierten O,P-substituierten Donor-Alkin-Komplexe **17** und **18** wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Die Verbindungen sind somit potentielle Kandidaten als redoxaktive Liganden für polynukleare Komplexe mit einer  $\kappa^2$ -Koordination des Alkins.



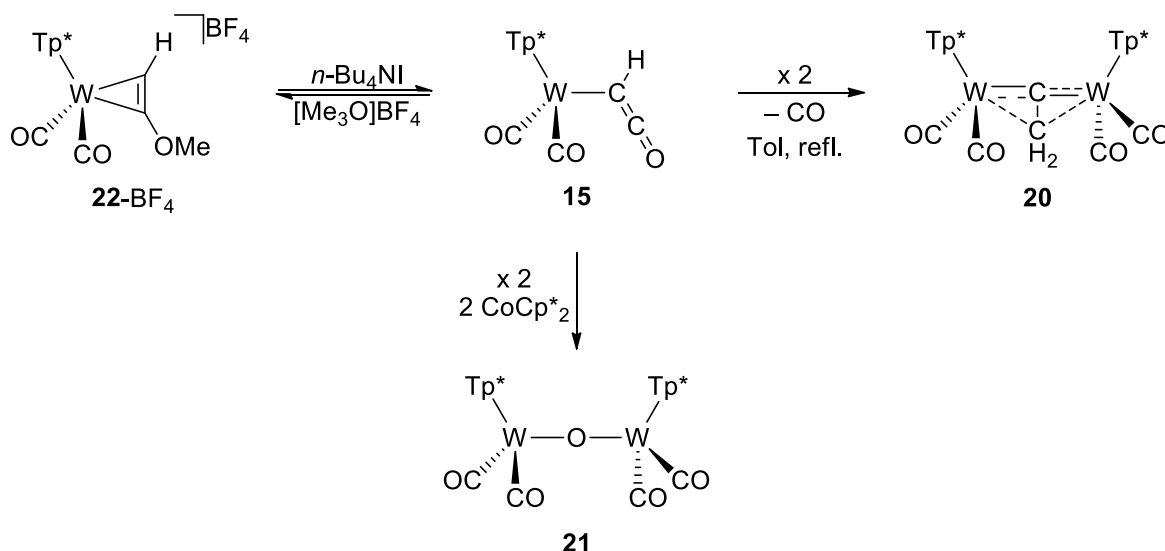
**Abbildung 75:** Molekülstrukturen der Verbindungen **17** (links) und **18** (rechts) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Verschiedene Versuche zur Bildung von bimetallichen Komplexen haben jedoch gezeigt, dass die in Schema 77 dargestellten Koordinationsmuster des Alkins an ein weiteres Metall sich nicht realisieren lassen konnten. Ein Problem stellte unter anderem die sehr schlechte Ausbeute von **17** dar. Untersuchungen zur möglichen reduktiven Spaltung der Benzylgruppe konnten somit bis auf ein paar wenige Experimente nicht effizient durchgeführt werden. Für **18** sollte eine Koordination über das Phosphan und den Phenylring als  $\pi$ -Donor beobachtet werden. Die erhaltenden Ergebnisse zeigten, dass vermutlich nur der Phosphor an ein weiteres Metall koordinierte. Die chelatartige Koordination über das  $\pi$ -System wurde nicht bevorzugt und somit war die Phenylether-Gruppe in den gezeigten Reaktionen nicht attraktiv genug.



**Schema 77:** Schematische Darstellung der möglichen Koordinationsmodi der O,P-substituierten Wolfram-Alkin-Komplexe.

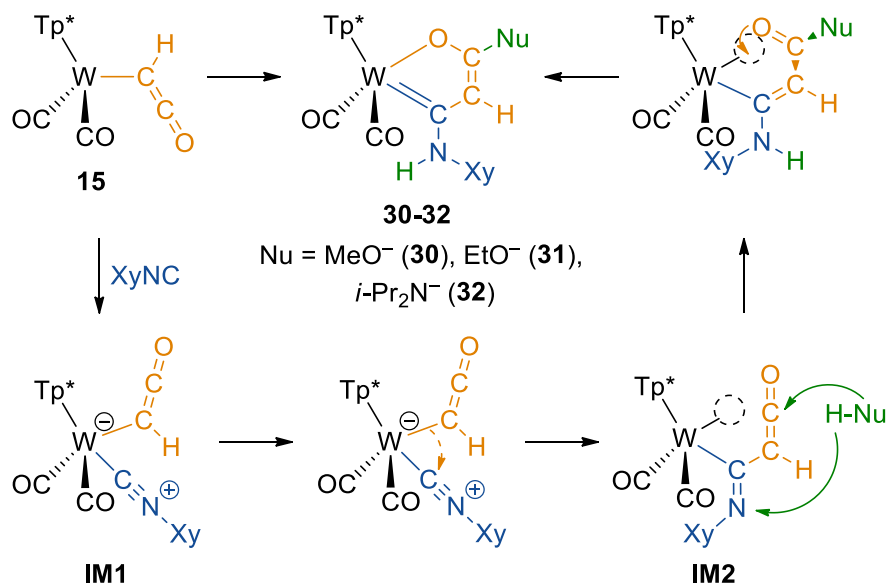
Im zweiten Teil der Arbeit wurde der ungewöhnliche Ketenyl-Komplex **15** isoliert und seine Reaktivität beschrieben. Die Synthese wurde für weitere Untersuchungen der Verbindung optimiert, sodass eine Ausbeute von bis zu 43 % erhalten werden konnte. Die Bildung von **15** ist abhängig von der Schutzgruppe am  $\alpha$ -Sauerstoff eines *side-on* koordinierten Alkins und der Möglichkeit, diese nukleophil anzugreifen.



**Schema 78:** Eigenschaften und Reaktivität des Ketenyl-Komplexes **15**.

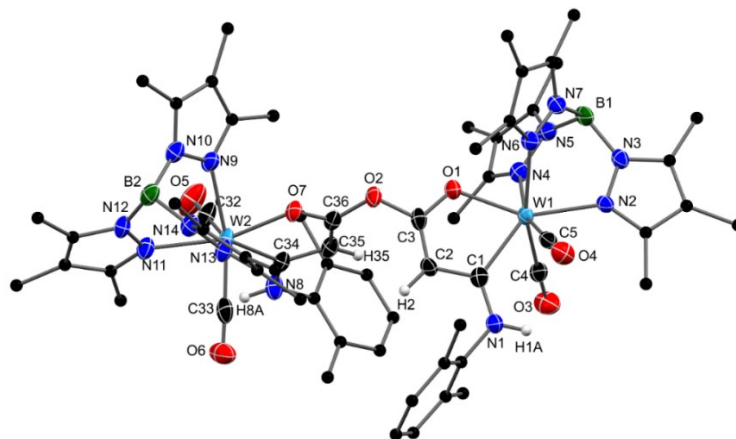
Der Ketenyl-Ligand kann als Prototyp seiner Klasse aufgefasst werden. Ohne organische Gruppen am  $\alpha$ -C-Atom wurde der Ligand an einem Wolframzentrum in der Literatur bisher nicht beobachtet. Verbindung **15** ist sowohl thermisch als auch über eine längere Zeit instabil und verliert einen CO-Liganden. Es bildet sich ein Carbin-Komplex, der anschließend zur Verbindung **20** dimerisiert.<sup>[63]</sup> Aufgrund des 16 VE-Charakters konnte der Komplex **15** reduziert werden, was jedoch zu einer Abspaltung des Ketenyl-Liganden führt. Bei dem berechneten LUMO von **15** handelt es sich um ein antibindendes Orbital der W-Ketenyl-Bindung. Der Sauerstoff des Ketenyl-Liganden konnte alkyliert und so erneut ein *side-on* koordiniertes Alkin gebildet werden (**22-BF<sub>4</sub>**). Die Reaktion ist reversibel, sodass in der Rückreaktion **15** durch Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NI entsteht. Versuche, den Sauerstoff des Liganden zu protonieren oder mit Silylgruppen umzusetzen erschienen vielversprechend, doch waren die so entstandenen Verbindungen nicht stabil genug, um weitere Untersuchungen durchführen zu können.

Weiterhin konnte eine *migratory insertion* (MI) am Komplex **15** entdeckt werden. Unter Zugabe von  $\text{XyNC}$  wandert der Ketenyl-Ligand und das Isonitril insertiert in die W-Ketenyl-Bindung. Das entstehende Intermediat **IM2** zeigt bei der Zugabe von protischen Nucleophilen eine neue Zyklisierungsreaktion. Der Reaktionsmechanismus konnte mit einer Reihe von Versuchen und unter Zuhilfenahme spektroskopischer Methoden und DFT-Berechnungen vollständig aufgeklärt werden.



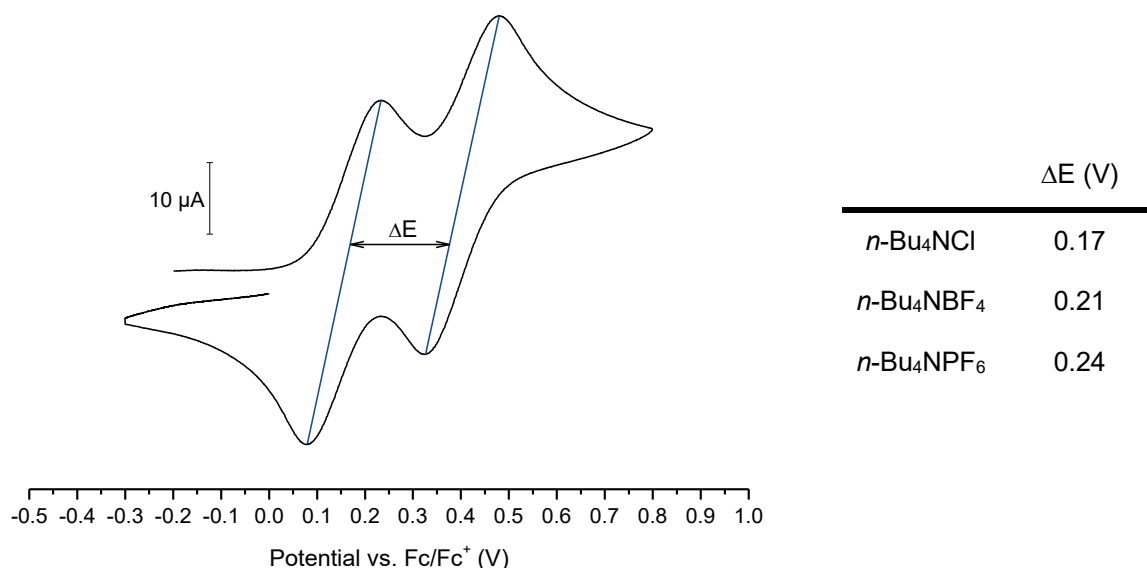
**Schema 79:** Mechanismus der MI und anschließender Bildung eines Oxametallazyklus.

Die theoretische Betrachtung hat ergeben, dass der Ringschluss als letzter Reaktionsschritt anzusehen ist. Eine MI eines Ketenyl-Liganden mit Isoncyaniden war bisher unbekannt. Im Vergleich zu **15** zeigt **IM2** eine Reaktivität mit protischen Nucleophilen. Die koordinative Bindung ändert die Eigenschaften sodass der Ligand unreaktiv gegenüber Additionsreaktionen ist. Wurde Wasser nur in Spuren als Reagenz verwendet, so kam es zur Bildung des Dimers **28** angelehnt an den beschriebenen Mechanismus aus Schema 79.



**Abbildung 76:** Molekülstruktur der Verbindung **28** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Die C-Atome von  $\text{Tp}^*$  und der Xy-Gruppen wurden als *ball and stick* dargestellt. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme der Amin-H's, H2 und H35 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

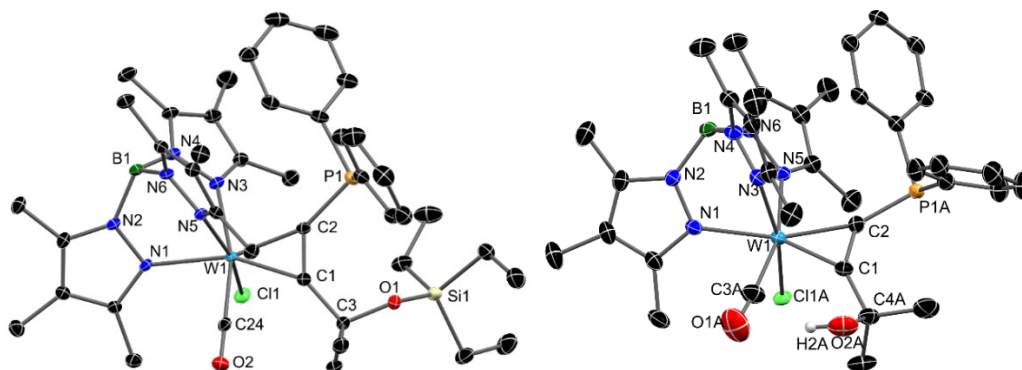
Die Verbindung zeigt interessante redoxchemische Prozesse (Abbildung 77). Durch eine überwiegend elektrostatische Kopplung der Metallzentren erscheinen die jeweiligen  $W^{II}/W^{III}$ -Redoxpotentiale bei verschiedenen Spannungswerten. Die Differenz der Potentiale konnte durch die Variation des Anions im Leitsalz und der daraus resultierenden Bildung von unterschiedlich stark ausgeprägten Kontaktionenpaaren beeinflusst werden.



**Abbildung 77:** Zyklovoltammogramm der Verbindung **28** über einen ausgewählten Bereich bei einer Scan-Rate von 200mV. Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen in Abhängigkeit vom Leitsalz ist tabellarisiert.

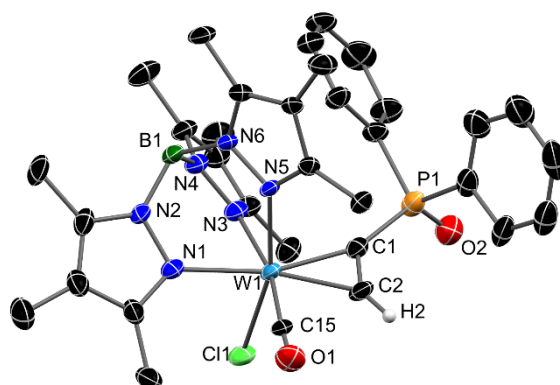
Eine spektroelektrochemische Untersuchung des Komplexes zeigte die Änderung der IR-Banden bei Durchlaufen der jeweiligen Redoxpotentiale aus Abbildung 77. In Abhängigkeit von der Verschiebung der IR-Banden ist eine Wirksamkeit der Ladung von rund 7 % in der oxidierten Spezies **28**<sup>+</sup> des  $W^{III}$ - auf das  $W^{II}$ -Zentrum berechnet worden. **28**<sup>+</sup> lässt sich nach ROBIN und DAY in die Klasse II für elektronische Wechselwirkungen zwischen zwei Metallzentren in einem dinuklearen Komplex einordnen.

Die Synthese von *side-on* koordinierten Alkin-Komplexen mit Sauerstoff in  $\beta$ -Position war Bestandteil des dritten Themengebiets dieser Dissertation. Ausgehend von 1,1-Dimethylpropargylalkohol, geschützt mit einer TES-Gruppe, konnte ein Alkin-Komplex mit Phosphan als zweitem Donor synthetisiert werden (Abbildung 78, links). Durch Zugabe von CsF und Kronenether sollte der Silylether gespalten werden und so das entstandene Alkoholat für eine Koordination an ein weiteres Metall zur Verfügung gestellt werden. Es hatte sich gezeigt, dass der Sauerstoff in Anwesenheit eines weiteren Komplexes lediglich protoniert wurde und keine Bildung eines dinuklearen Komplexes beobachtet werden konnte.



**Abbildung 78:** Molekülstrukturen des Isomers **a** der Verbindung **47** (links) und **50** (rechts) im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2A wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Aus diesem Grund sollte **50** auf einem alternativen Syntheseweg nach LUDWIG und LANGE hergestellt werden. Neben dem Vorteil, auf dieser Route das Produkt isomerenrein zu erhalten, konnte auf die Synthese eines freien Alkins verzichtet und durch den Wegfall eines weiteren Reaktionsschrittes die Ausbeute deutlich erhöht werden. Wurde zu **50** eine Base zum Deprotonieren des Alkohols zugegeben, war die deprotonierte Spezies bei gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil und es kam zur Abspaltung von Aceton. Als Produkt wurde Verbindung **52** mit terminalem Proton am koordinierten Acetylen erhalten.



**Abbildung 79:** Molekülstruktur der Verbindung **52** im Kristall mit 50 %igen thermischen Auslenkungsellipsoiden. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome mit Ausnahme von H2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Im letzten Kapitel wurde die reduktive Kupplung zweier koordinierter Isonitrile im Komplex zu einem *side-on* koordiniertes Alkin mit zwei sekundären Aminofunktionen beschrieben. Die Isonitrile  $XyNC$  und *t*-BuNC konnten stufenweise durch eine geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen an den Präkursor  $[Tp^*W(CO)_3]$  koordiniert beziehungsweise gegen CO substituiert werden. Die Verbindungen  $[Tp^*W(XyNC)_4]PF_6$  (**56**-PF<sub>6</sub>) und  $[Tp^*W(t-BuNC)_4]PF_6$  (**63**-PF<sub>6</sub>) konnten angelehnt an die Synthese von LIPPARD erfolgreich mit Zink in Ethanol umgesetzt werden. Die Verbindungen **57**-PF<sub>6</sub> und **64**-PF<sub>6</sub> wurden mit jeweils zwei reduktiv gekuppelten Isonitrilen erfolgreich isoliert.



## 7 Anhang

### 7.1 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, wobei die Standard Schlenk bzw. Glovebox Technik genutzt wurde. Glasgeräte wurden mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Die Einwaage und Lagerung hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Inertgasatmosphäre destilliert und für Experimente in Einwegspritzen überführt. Die Spritzen wurden vor Benutzung dreimal mit Argon gespült. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und destilliert.<sup>[91]</sup> THF, Toluol, Diethylether und *n*-Pentan wurden über Natrium mit Benzophenon als Indikator (außer bei Toluol) und DCM und Acetonitril über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Methanol wurde über Magnesiummethanolat getrocknet und destilliert. DMF wurde von der Firma Acros Organics bereits trocken über Molsieb gekauft und direkt verwendet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt und an den jeweiligen Stellen der Arbeit zitiert.

#### Einkristallstrukturanalyse:

Geeignete Kristalle wurden durch Übersichten von konzentrierten Lösungen der Verbindung mit Lösungsmittel, in denen sich das gewünschte Produkt nicht löst, erhalten. Bei schlechter Löslichkeit wurde die Methode der Gasphasendiffusion mit den jeweiligen Lösungsmitteln verwendet. War die Zielverbindung zu instabil oder zu gut löslich, wurden konzentrierte Lösungen angefertigt und durch stufenweises Herabsetzen der Temperatur mit verschiedenen Kühlschränken und einem Ethanol-Bad Kristalle gezüchtet. Geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 QUEST oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei einer üblichen Temperatur von 123(2) K aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*) gelöst und durch full-matrix least squares Prozeduren (*SHELXL-2013*) verfeinert.<sup>[92]</sup> Als Bedienoberflächen wurden WinGX und ShelX1e eingesetzt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

#### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250-, 300- oder 500-Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder einen externen Standard kalibriert.

### IR-Spektroskopie:

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit und ein Bruker ALPHA-T-Spektrometer verwendet.

### Raman-Spektroskopie:

Die Spektren wurden auf einem LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop, aufgenommen. Zur Anregung wurden vier verschiedene Laser mit Wellenlängen von 785, 633, 532 und 473 nm verwendet.

### Elementaranalyse:

Die Daten wurden mit einem Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder einem C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco erfasst.

### Zyklovoltammetrie:

Zyklovoltammogramme wurden mit Hilfe eines Ametek VersaSTAT 3 aufgenommen. Ein Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Graphit-, Platin- oder Gold-Arbeitselektrode, einer Platin-Gegenelektrode, einer Ag/AgBF<sub>4</sub> in MeCN Referenzelektrode und einer 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> Leitsalzlösung wurde verwendet. Zur Kalibrierung wurde das Redoxpotential von Fc/Fc<sup>+</sup> als interner Standard genutzt.

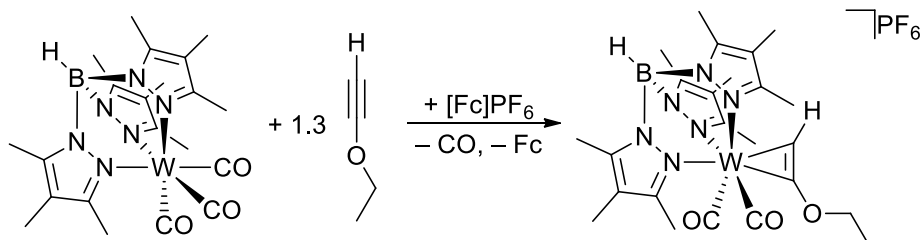
### Spektro-Elektro-Chemie:

Für die Aufnahme wurde eine präparierte IR-Zelle mit einer Platinnetz-Arbeitselektrode, einer Platin-Gegenelektrode, einer Ag/AgCl Referenzelektrode und einer 0.25 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> Leitsalzlösung in DCE verwendet.

### DFT-Rechnungen:

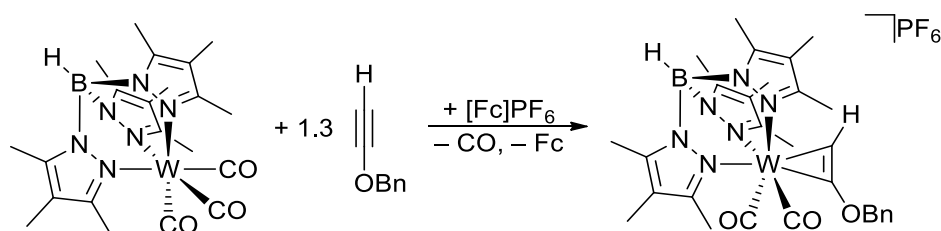
Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Gaussian09-Programmpakets auf B3LYP<sup>[93–95]</sup>- oder m06<sup>[96–98]</sup>-Niveau unter Verwendung eines 6-31G(d,p)<sup>[99–104]</sup>- oder def2-TZVP<sup>[105,106]</sup>-Basissatzes durchgeführt.<sup>[107]</sup> Für Wolfram und Kupfer wurde bei B3LYP ein ECP der Stuttgart-Gruppe verwendet. Optimierte Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minima abgesichert.

## 7.2 Synthesevorschriften

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -HCCOEt)]PF<sub>6</sub> (5-PF<sub>6</sub>)**

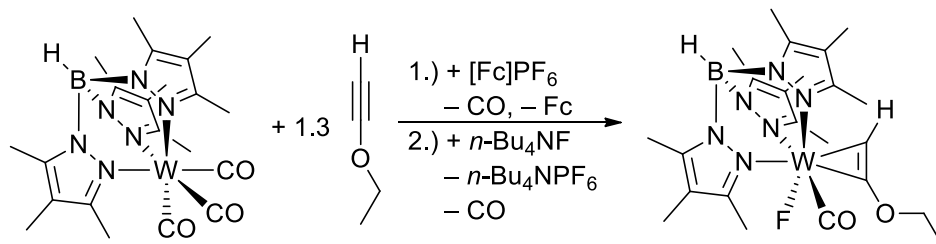
Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (2.00 g, 3.294 mmol) in 50 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0°C gekühlt. Zu der roten Lösung wird Ethoxyacetylen (0.30 g, 4.282 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (1.10 g, 3.294 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu dunkel gelb zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM gelöst und mit 60 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Der gelbe Überstand wird unter Argon dekantiert und es verbleibt nach Trocknen bei vermindertem Druck ein gräulich grüner Rückstand. Ausbeute: 1.67 g (64 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>PW · 4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1118.88 g/mol): C 28.98 (29.50), H 3.51 (3.23), N 7.51 (6.71). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = 13.08 (s, 1 H, CCH), 4.79 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 2.47 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz, 300 K):  $\delta$  (ppm) = 225.5 (WCO), 212.4 (WCOCH<sub>2</sub>), 207.0 (WCH), 151.8, 151.1, 147.0, 144.3 (CCH<sub>3</sub>), 115.4, 114.7 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 81.9 (CH<sub>2</sub>), 15.1, 14.7, 11.6, 11.0 (CCH<sub>3</sub>), 8.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = -146.9 (sept, PF<sub>6</sub>). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 282.4 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = 75.51 (d, PF<sub>6</sub>). **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2566 (w, BH), 2074 (s, CO), 1997(s, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-HCCOBn)]PF<sub>6</sub> (6-PF<sub>6</sub>)**

Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.00 g, 1.647 mmol) in 20 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird frisch hergestelltes HCCOBn (0.283 g, 2.141 mmol) verdünnt in 10 ml DCM hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (0.545 g, 1.647 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu grün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und 30 min weiter gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 3 x 20 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Es verbleibt ein grüner Rückstand. Ausbeute: 0.076 g (39 %).

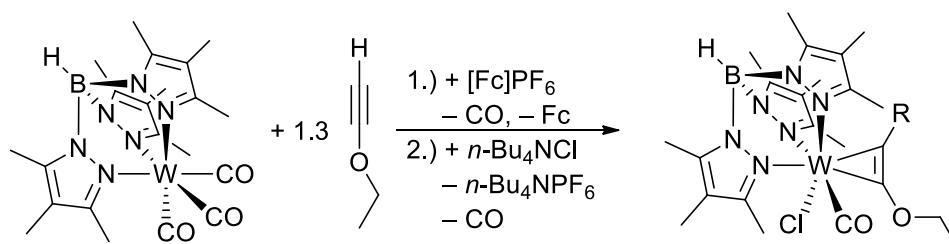
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 13.19 (s, 1 H, CCH), 7.54 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.37 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.88 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.41 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>). IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2567 (w, BH), 2073 (s, CO), 1996 (s, CO).

[Tp\*W(F)(CO)( $\eta^2$ -HCCOEt)] (9<sup>F</sup>)

Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **5**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 1.00 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.647 mmol) durchgeführt. Danach wird der gräulich grüne Rückstand in 40 ml THF aufgenommen und gerührt. Es erfolgt eine rasche Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 3 H<sub>2</sub>O (0.52 g, 1.647 mmol) zur Reaktionslösung, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 30 min ist die Lösung gelblich gefärbt und eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM:MeCN (10:1) als Eluentengemisch wird eine blau-graue Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird ein Kristallansatz mit 5 ml DCM und 50 ml Pentan bei -26 °C angefertigt. Es werden violette Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.44 g (41 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>BFN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>W · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (725.14 g/mol): C 39.75 (40.17), H 5.00 (5.03), N 11.59 (11.61). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 10.55 (s, 1 H, HCC), 4.73 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz), 4.66 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz) (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.58, 2.38, 2.37, 2.29, 2.25, 1.94, 1.85, 1.84, 1.77 (s, 9 · 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.75 MHz, 289.2 K): δ (ppm) = 235.3 (WCO), 213.4 (WCOCH<sub>2</sub>), 165.9 (WCH), 150.4, 150.4, 150.3, 143.5, 141.2, 140.6, 113.1, 113.1, 112.8 (CCH<sub>3</sub>), 77.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.11 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.50, 14.23, 13.83, 11.16, 11.07, 10.92, 8.40, 8.38, 8.15 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2542 (w, BH), 1901 (s, CO).

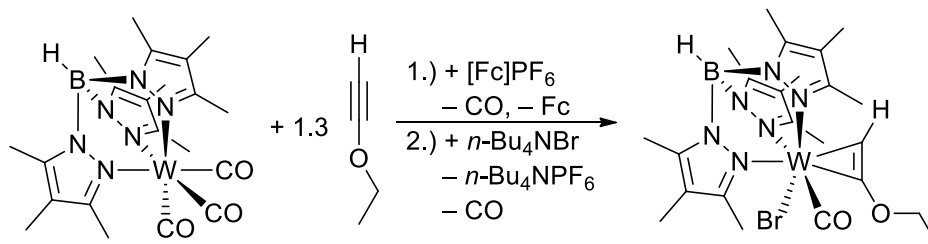
**[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -RCCOEt)] R = H (**9<sup>Cl</sup>**), C=OC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OEt (**14**)**



Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **5**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 1.000 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.647 mmol) durchgeführt mit der Ausnahme, dass kein Kristallisationsversuch unternommen wird und die Reaktion in DCM (40 ml) weiter erfolgt. Es wird *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.458 g, 1.647 mmol) zur Reaktionslösung zugegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 1 h ist die Lösung grünlich gefärbt und eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent werden eine blaue Fraktion (a) und eine weitere späte blaue Fraktion (b) entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird von Fraktion a) ein Kristallansatz mit 5 ml DCM und 50 ml Pentan angefertigt. Es werden dunkelblaue Kristalle erhalten. Ausbeute: **9<sup>Cl</sup>** = 0.378 g (35 %), **14** = 0.037 g (3 %).

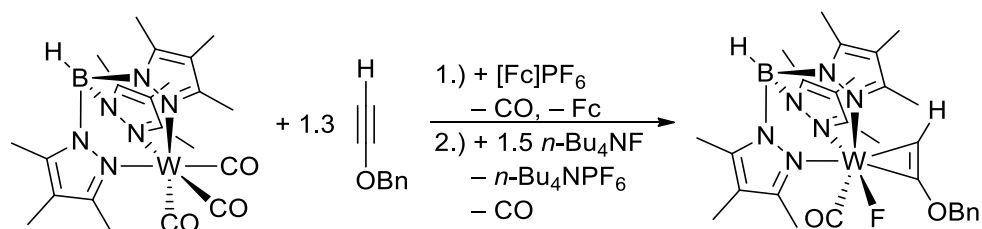
**9<sup>Cl</sup> EA** % ber. (gef.) für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>BClN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>W · 1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (741.59 g/mol): C 38.87 (38.89), H 4.89 (4.75), N 11.33 (11.55). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 11.02 (s, 1 H, HCC), 4.74 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz), 4.63 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz) (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.66, 2.52, 2.44, 2.38, 2.27, 1.98, 1.85, 1.83, 1.78 (s, 9 · 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 230.4 (WCO), 216.5 (WCOCH<sub>2</sub>), 175.6 (WCH), 152.1, 151.9, 150.2, 143.3, 141.6, 140.8, 113.6, 113.1, 113.1 (CCH<sub>3</sub>), 77.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.5, 14.2, 13.8, 11.2, 11.1, 10.9, 8.4, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1920 (s, CO).

**14 <sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 6.38 (d, 1 H, OCCHCHO), 4.88 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz), 4.60 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz) (CH<sub>2</sub>), 4.71 (d, 1 H, OCCHCHO), 2.63, 2.49, 2.40, 2.35, 2.24, 1.95, 1.82, 1.80, 1.75 (s, 9 · 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.51 (t, 3 H, CCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.07 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.90 MHz, 296.3 K): δ (ppm) = 228.0 (WCO), 216.5 (WCOCH<sub>2</sub>), 193.1 (WCC=OCH), 183.9 (WCC=OCH), 163.5 (WCC=OCH), 153.4, 152.3, 150.4, 143.5, 141.9, 140.8, 113.9, 113.5, 113.4 (CCH<sub>3</sub>), 107.0 (C=OCHCHO), 77.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 66.1 (CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 (CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + CCH<sub>3</sub>), 14.4, 13.9, 11.2, 11.0, 10.9, 8.5, 8.3, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2557 (w, BH), 1931 (s, CO), 1645 (m, C=O).

**[Tp\*W(Br)(CO)( $\eta^2$ -HCCOEt)] (9<sup>Br</sup>)**

Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **5**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 1.00 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.647 mmol) durchgeführt. Danach wird der gräulich grüne Rückstand in 40 ml THF aufgenommen und gerührt. Es erfolgt eine rasche Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NBr (0.53 g, 1.647 mmol) zur Reaktionslösung, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 1 min ist die Lösung gelblich gefärbt und eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent wird eine blaue Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird ein Kristallansatz mit 5 ml DCM und 50 ml Pentan angefertigt. Es werden blaue Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.37 g (32 %).

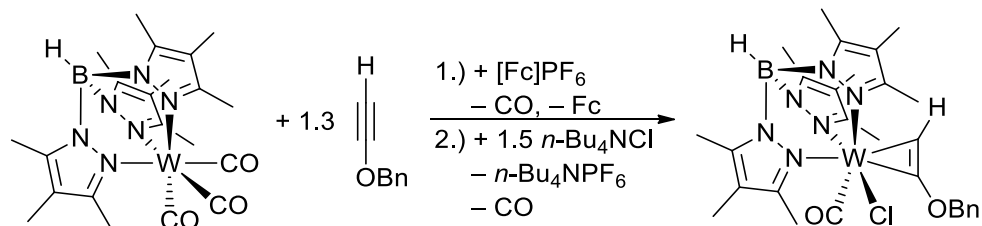
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>BBrN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>W · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (786.04 g/mol): C 36.67 (36.76), H 4.62 (4.58), N 10.69 (10.71). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 11.18 (s, 1 H, HCC), 4.73 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz), 4.62 (dq, 1 H, <sup>2</sup>J = 10.1 Hz) (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67, 2.58, 2.45, 2.38, 2.27, 1.98, 1.82, 1.82, 1.77 (s, 9 · 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.76 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 229.3 (WCO), 217.5 (WCOCH<sub>2</sub>), 178.4 (WCH), 152.7, 152.3, 150.1, 143.3, 141.7, 140.8, 113.8, 113.2, 113.1 (CCH<sub>3</sub>), 77.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.2 (CCH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0, 14.5, 11.2, 11.1, 11.0, 8.5, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1925 (s, CO).

**[Tp\*W(F)(CO)( $\eta^2$ -HCCOBn)] (10<sup>F</sup>)**

Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **6**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 1.00 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.647 mmol) durchgeführt. Der grüne Rückstand wird erneut in 20 ml THF gelöst. Es erfolgt eine Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 3 H<sub>2</sub>O (0.779 g, 2.471 mmol) als THF Lösung (10 ml). Nach 30 min ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit THF:PE (1:2) als Eluentengemisch wird eine violette Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 3 ml DCM gelöst und mit 30 ml Pentan überschichtet. Es entstehen violette Kristalle. Ausbeute: 0.109 g (9 %).

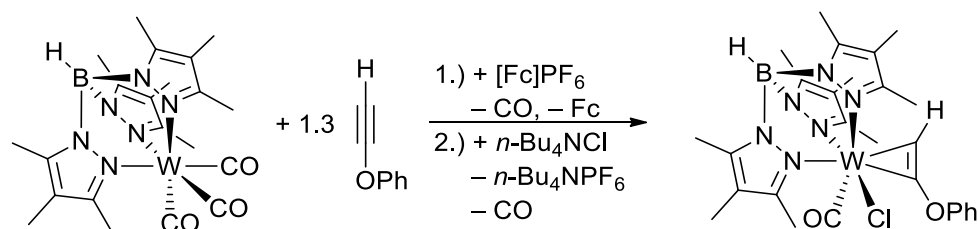
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 10.54 (s, 1 H, CCH), 7.52 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.36 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.69 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.7 Hz), 5.53 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.7 Hz) (CH<sub>2</sub>Ph), 2.56 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>).  
<sup>13</sup>C{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.5 K): δ (ppm) = 235.1 (WCO), 213.5 (WCOCH<sub>2</sub>), 166.6 (WCH), 150.5, 150.5, 150.4, 143.5, 141.3, 140.7 (CCH<sub>3</sub>), 135.9 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 128.8, 128.7 (Ph-C), 113.2, 113.1, 112.9 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 82.5 (CH<sub>2</sub>), 14.3, 13.1, 12.4, 11.3, 10.8, 10.8, 8.4, 8.2, 8.0 (CCH<sub>3</sub>). IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2542 (w, BH), 1902 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -HCCOBn)] (10<sup>Cl</sup>)**



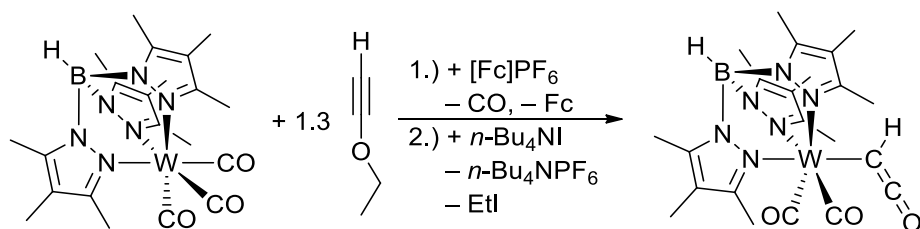
Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **6**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 1.00 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.647 mmol) durchgeführt. Der grüne Rückstand wird erneut in 30 ml DCM gelöst. Es erfolgt eine Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.687 g, 2.471 mmol) als DCM Lösung (10 ml). Nach 90 min ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM:PE (3:1) als Eluentengemisch wird eine blaue Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 3 ml DCM gelöst und mit 30 ml Pentan überschichtet. Es entstehen blaue Kristalle. Ausbeute: 0.080 g (7 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 10.99 (s, 1 H, CCH), 7.51 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 7.38 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.72 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz), 5.54 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz) (CH<sub>2</sub>Ph), 2.65 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.5 K): δ (ppm) = 230.2 (WCO), 216.5 (WCOCH<sub>2</sub>), 176.0 (WCH), 152.1, 151.9, 150.2, 143.3, 141.6, 140.7 (CCH<sub>3</sub>), 135.5 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 128.7, 128.6 (Ph-C), 113.7, 113.1, 113.1 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 82.8 (CH<sub>2</sub>), 14.3, 14.3, 13.8, 11.1, 11.1, 10.9, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2549 (w, BH), 1921 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)(HCCOPh)] (11<sup>Cl</sup>)**

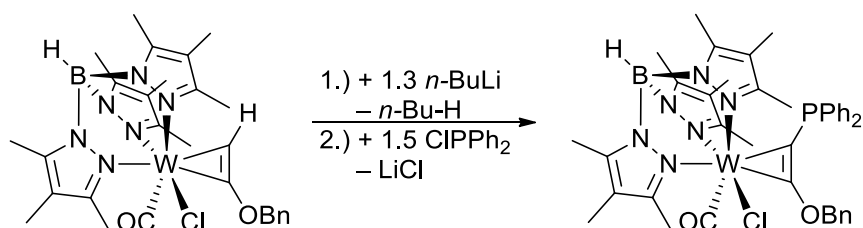
[Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (2.500 g, 4.118 mmol) wird in 60 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird frisch synthetisiertes HCCOPh (0.632 g, 5.353 mmol) hinzuge tropft. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (1.360 g, 4.118 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu dunkel grün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und für 30 min weiter gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird zur Lösung über einen Feststofftrichter schnell *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (1.144 g, 4.118 mmol) aus einem Schnappdeckelglas aus der Glovebox zugegeben. Eine intensive Gasentwicklung ist zu beobachten. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt hat, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent wird eine blaugrüne Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 5 ml DCM gelöst und mit 60 ml Pentan überschichtet. Es entstehen grünblaue Kristalle. Ausbeute: 1.440 g (49 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>BClN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>W (704.20 g/mol): C 46.02 (45.76), H 4.86 (4.79), N 11.93 (11.36). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 11.01 (s, 1 H, HCC), 7.43 (m, 4 H, Ph-H), 7.25 (m, 1 H, Ph-H), 2.70 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.76 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 230.2 (s, WCO), 214.7 (s, WCO), 177.3 (s, WCH), 160.7 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 152.1, 151.9, 150.1, 143.5, 141.7, 140.8 (CCH<sub>3</sub>), 129.8, 125.3, 117.9 (Ph-C), 113.7, 113.2, 113.1 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.6, 14.3, 13.8, 11.1, 11.1, 10.9, 8.4, 8.3, 8.1 (CCH<sub>3</sub>). **IR** Zwischenprodukt (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2575 (w, BH), 2075 (s, CO), 2005 (s, CO); Produkt (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1926 (s, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (15)**

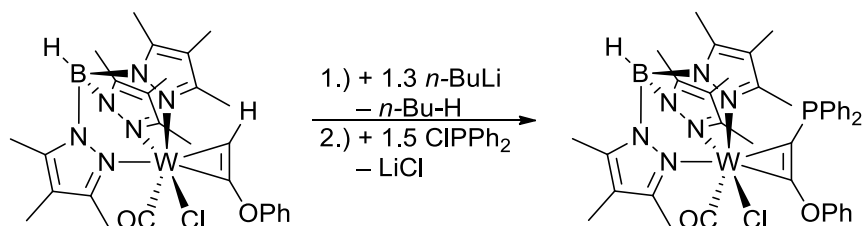
Der erste Reaktionsschritt wird, wie bei **5**-PF<sub>6</sub> dargestellt, ausgehend von 2.000 g [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (3.294 mmol) durchgeführt. Danach wird der gräulich grüne Rückstand in 40 ml THF aufgenommen und gerührt. Es erfolgt eine rasche Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NI (1.217 g, 3.294 mmol) zur Reaktionslösung, da über Zeit das Edukt mit THF polymerisiert. Nach 2 h ist die Lösung gelblich gefärbt und eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent wird eine grüne Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird mit 2 · 20 ml Pentan gewaschen und erneut getrocknet. Ausbeute: 0.875 g (43 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>W · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (668.63 g/mol): C 41.32 (40.51), H 4.52 (4.69), N 12.57 (12.47). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 14.43 (s, 1 H, HCCO), 2.51 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz, 296.3 K): δ (ppm) = 239.5 (WCO), 173.0 (HCCO), 172.1 (HCCO), 157.0, 149.7, 144.7, 142.1, 114.8, 112.7 (CCH<sub>3</sub>), 15.7, 14.9, 11.4, 10.9, 8.6, 8.3 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2547 (w, BH), 2031 (s, CCO), 1919 (s, CO), 1831 (s, CO); (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2538 (w, BH), 2012 (s, CCO), 1908 (s, CO), 1817 (s, CO). **MS** (ESI-TOF/MS) *m/z* ber. (gef.) für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>BN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>W<sup>+</sup>: [M<sup>+</sup>] 621.20 (621.20).

**[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PCCOBn)] (17)**

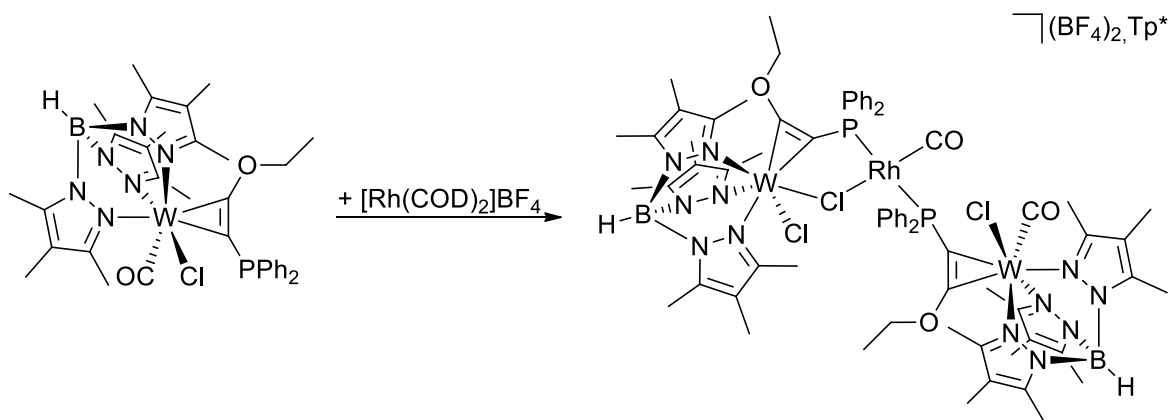
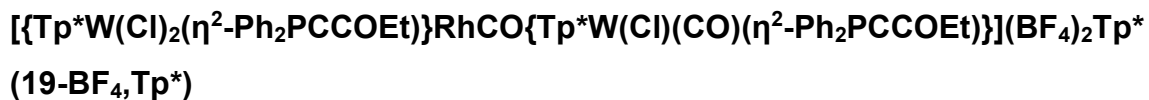
[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -HCCOBn)] (0.100 g, 0.139 mmol) wird in 20 ml THF gelöst und mit einem Kältebad auf ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die blaue Lösung wird mit *n*-BuLi (0.07 ml, 0.181 mmol, 2.5 M) tropfenweise versetzt und 30 min gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von blau zu dunkel violett. Im Anschluss wird ClPPh<sub>2</sub> (0.04 ml, 0.209 mmol) tropfenweise zur Reaktion zugegeben. Die Lösung ist von türkiser Farbe und wird langsam auf RT erwärmt. Nach 30 min ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit THF:PE (1:1) als Eluentengemisch. Es wird eine türkise Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 1 ml DCM gelöst und mit 20 ml Pentan überschichtet. Es entstehen türkisblaue Kristalle. Ausbeute: 0.030 g (24 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = 7.22 (m, 10 H, Ph-*H*), 7.08 (m, 1 H, PPh-*H*), 6.89 (m, 2 H, PPh-*H*), 6.68 (m, 2 H, PPh-*H*), 5.34 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz), 4.90 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz) (OCH<sub>2</sub>Ph), 2.65 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.23 (d, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = 233.1 (d, WCO), 222.9 (d, WCOCH<sub>2</sub>), 177.1 (d, WCPPH<sub>2</sub>), 151.9, 151.6, 150.2, 143.5, 141.5, 140.4 (CCH<sub>3</sub>), 136.8 (CH<sub>2</sub>Ph-C<sub>ipso</sub>), 136.2 (PPh-C<sub>ipso</sub>), 133.7, 133.4, 133.1, 129.2 (PPh-C), 128.6, 128.5 (CH<sub>2</sub>Ph-C), 128.2, 127.9, 127.6, 127.5, 127.4 (PPh-C), 113.7, 113.1, 113.0 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 80.8 (CH<sub>2</sub>), 15.4 (d, CCH<sub>3</sub>), 14.8, 14.4, 11.4, 11.2, 10.8, 8.8, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz, 298.5 K):  $\delta$  (ppm) = 10.8 (PPh<sub>2</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1925 (s, CO).

[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>PCCOPh)] (18)

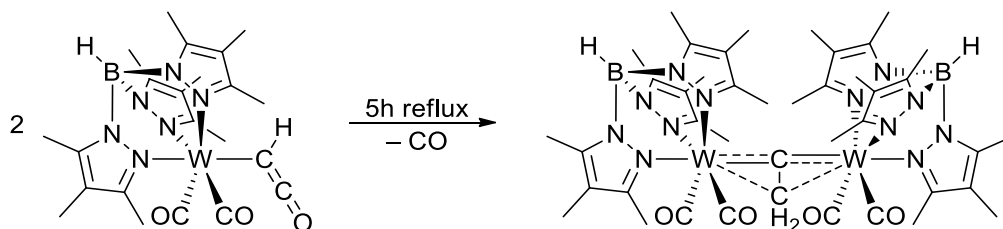
[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -HCCOPh)] (1.000 g, 1.647 mmol) wird in 40 ml THF gelöst und mit einem Kältebad auf ca.  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die blaue Lösung wird mit *n*-BuLi (0.73 ml, 2.141 mmol, 2.5 M) tropfenweise versetzt und 30 min gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von petrolblau zu nahezu schwarz. Im Anschluss wird ClPPh<sub>2</sub> (0.40 ml, 2.471 mmol) tropfenweise zur Reaktion zugegeben. Die Lösung ist von türkiser Farbe und wird langsam auf RT erwärmt. Nach 90 min ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit DCM als Eluent. Es wird eine türkise Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 3 ml DCM gelöst und mit 60 ml Pentan überschichtet. Es entstehen türkisblaue Kristalle. Ausbeute: 0.455 g (31 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>39</sub>H<sub>43</sub>BCIN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PW (888.88 g/mol): C 52.70 (52.83), H 4.88 (4.89), N 9.45 (9.53). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K):  $\delta$  (ppm) = 7.27 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.13 (m, 1 H, Ph-*H*), 7.04 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.92 (m, 4 H, Ph-*H*), 6.82 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.65 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.55 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.64 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (d, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz, 298.1 K):  $\delta$  (ppm) = 232.5 (d, WCO), 223.3 (d, WCOPh), 181.3 (d, WCPPh<sub>2</sub>), 158.8 (OPh-C<sub>ipso</sub>), 152.0, 151.5, 150.4, 143.6, 141.6, 140.4 (CCH<sub>3</sub>), 138.6, 136.2 (d, PPh-C<sub>ipso</sub>), 133.8, 133.4, 133.2, 132.8, 129.5, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.4, 127.2, 124.8 (Ph-C), 113.7, 113.1, 113.1 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.4 (d, CCH<sub>3</sub>), 14.7, 14.4, 11.3, 11.2, 10.8, 8.7, 8.2, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz, 299.0 K):  $\delta$  (ppm) = 9.3 (PPh<sub>2</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1929 (s, CO).



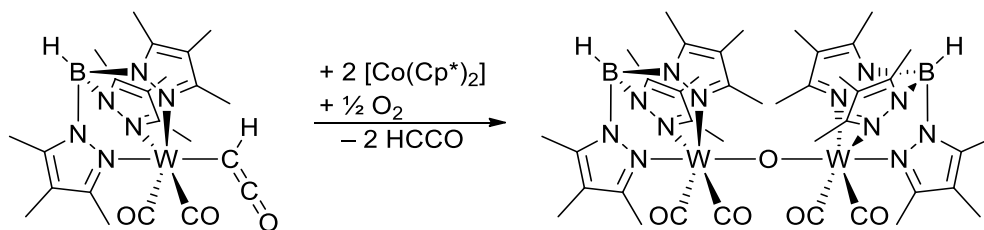
[Tp\*W(Cl)(CO)(η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>PCCOEt)] (0.050 g; 0.059 mmol) wird in 10 ml DCM gelöst. Die blaue Lösung wird mit [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.024 g; 0.059 mmol in 5 ml DCM) versetzt. Die Reaktion wird über Nacht gerührt. Das LSM wird bei vermindertem Druck entfernt. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Es bilden sich grüne Kristalle. Ausbeute: nicht bestimmt.

**IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2561 (w, BH), 2005 (s, RhCO), 1915 (s, WCO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(CH)]<sub>2</sub> (20)**

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.200 g; 0.322 mmol) wird in 20 ml Toluol gelöst. Die grüne Lösung wird 5h lang unter Rückfluss erhitzt. Es erfolgt ein Farbumschlag nach braun. Ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie zu beobachten, wird das LSM unter vermindertem Druck entfernt und eine säulenchromatographische Reinigung mit DCM als Eluent durchgeführt. Es wird eine gelb-grünliche Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Olivgrüner bis brauner Feststoff bleibt zurück. Ausbeute: 0.120 g (31 %).

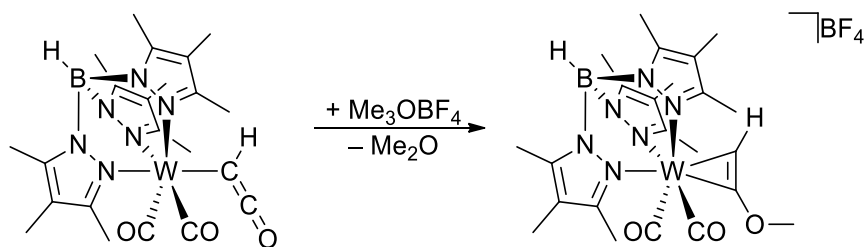
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>W<sub>2</sub> · 1.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (1322.50 g/mol): C 47.76 (47.68), H 5.23 (5.34), N 12.71 (12.71). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 2.44 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>). **IR** (Toluol):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2547 (w, BH), 1972 (s, CO), 1913 (s, CO), 1876 (s, CO), 1827 (s, CO).

**[(Tp\*W(CO)<sub>2</sub>O] (21)**

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.100 g; 0.161 mmol) wird in 20 ml THF gelöst. Die Zugabe von Decamethylcobaltocen (0.053 g; 0.161 mmol) erfolgt als Lösung in 5 ml THF. Im Anschluss wird 1 h lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Rühren bei RT über Nacht wird eine säulenchromatographische Reinigung mit THF/PE (1:4) als Eluentengemisch durchgeführt. Eine orangene Fraktion wird gewonnen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Kristalle werden bei -26 °C im Tiefkühlschrank aus einer Pentan-Lösung erhalten. Ausbeute: nicht bestimmt.

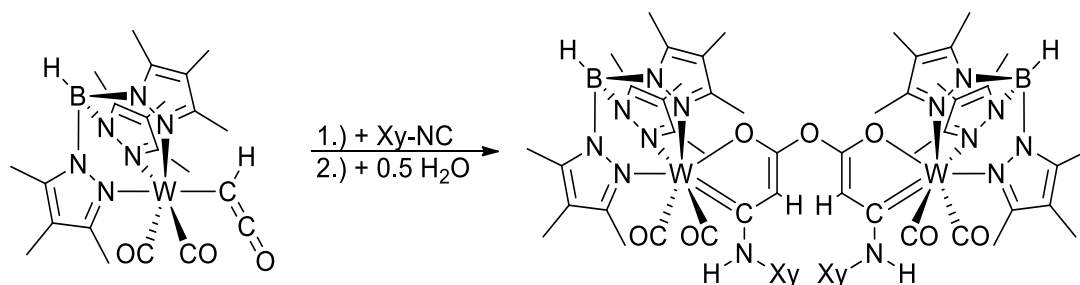
**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1938 (m, CO), 1869 (s, CO), 1831 (m, CO), 1800 (m, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-HCCOMe)]BF<sub>4</sub> (22-BF<sub>4</sub>)**



[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.200 g; 0.322 mmol) wird zusammen mit dem Meerwein-Salz (0.048 g; 0.322 mmol) in 20 ml DCM gelöst. Die grüne Lösung wird ÜN gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag grasgrün nach dunkelgrün. Ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie zu beobachten, wird das LSM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in wenig DCM aufgenommen und mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bilden sich dunkelblaue Kristalle. Ausbeute: 0.078 g (37 %).

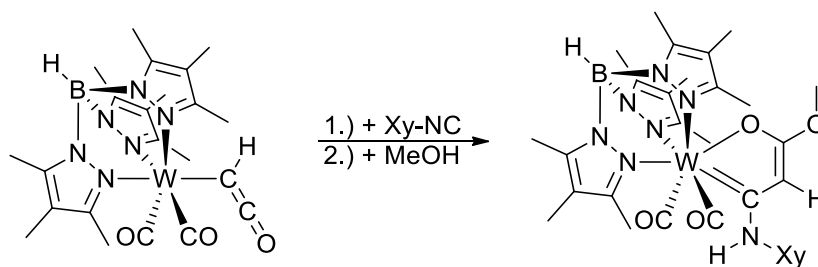
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>W (721.99 g/mol): C 38.26 (38.06), H 4.47 (4.48), N 11.64 (11.28). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 13.38 (s, 1 H, HCCO), 4.65 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 228.0 (WCOCH<sub>3</sub>), 212.4 (WCO), 207.8 (WCH), 151.8, 151.1, 146.8, 144.1, 115.3, 114.6 (CCH<sub>3</sub>), 71.7 (OCH<sub>3</sub>), 14.7, 11.6, 11.0, 8.3, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 282.4 MHz, 298.7 K): δ (ppm) = -153.0 (s, <sup>10</sup>BF<sub>4</sub>), -153.1 (s, <sup>11</sup>BF<sub>4</sub>). **IR** (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2569 (w, BH), 2075 (s, CO), 1997 (s, CO).

$$[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-O,C-XyNHCCCHCOO}_{0.5})]_2 \text{ (28)}$$


$[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-HCCO})]$  (0.200 g; 0.322 mmol) wird in 20 ml THF gelöst. Die grüne Lösung wird mit einem Kältebad auf ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Im Anschluss wird 2,6-Xylylisocyanid (0.042 g; 0.322 mmol) zugegeben und die Lösung wieder auf RT erwärmt. Während des Vorgangs löst sich XyNC und es ist ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Die Lösung wird UN gerührt. Ist die Reaktion im IR-Spektrum als abgeschlossen zu beurteilen wird das LSM bei vermindertem Druck entfernt. Andernfalls bis zur vollständigen Umsetzung weiter rühren lassen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit DCM als Eluent wird eine gelbe Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.104 g (21 %).

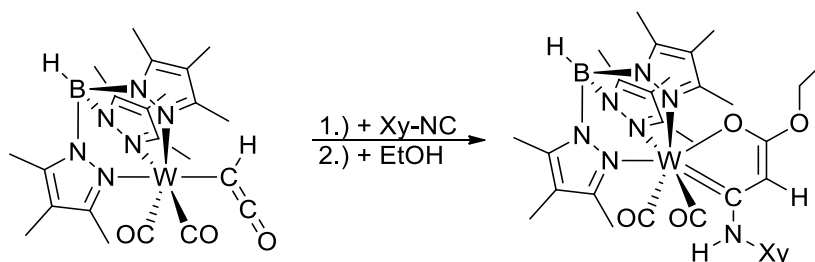
**EA** % ber. (gef.) für  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{N}_{14}\text{O}_7\text{W}_2 \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1654.08 g/mol): C 46.47 (46.44), H 4.94 (5.03), N 11.86 (11.78).  **$^1\text{H NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 300 K):  $\delta$  (ppm) = 7.15 (m, 3 H, Xy-H), 6.99 (s, 1 H, NH), 5.13 (s, 1 H, CCH), 2.35 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.30 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.25 (s, 6 H, Xy- $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.77 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.62 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 62.9 MHz, 298.0 K):  $\delta$  (ppm) = 246.0 (WCO), 219.8 (W=C), 170.6 ( $\text{CHCO}_{1.5}$ ), 150.3, 150.3, 142.9, 141.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 140.0 (Xy- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 137.1 (Xy- $\text{CCH}_3$ ), 128.7, 127.5 (Xy-CH), 113.3, 112.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 87.5 (CCHC), 18.7 (Xy- $\text{CCH}_3$ ), 14.8, 12.5, 11.6, 10.9, 8.7, 8.1 ( $\text{CCH}_3$ ). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3408 (w, NH), 2542 (w, BH), 1934 (s, CO), 1842 (s, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O,C-XyNHCCCHCOOCH<sub>3</sub>)] (30)**



[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.250 g; 0.403 mmol) wird in 20 ml THF gelöst. Die grüne Lösung wird mit einem Kältebad auf ca. -80 °C gekühlt. Im Anschluss wird 2,6-Xylylisocyanid (0.053 g; 0.403 mmol) zugegeben und die Lösung wieder auf RT erwärmt. Während des Vorgangs löst sich XyNC und es ist ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Sobald RT erreicht ist, wird MeOH (0.016 ml, 0.403 mmol) zugegeben und ÜN gerührt. Ist die Reaktion im IR-Spektrum als abgeschlossen zu beurteilen wird das LSM bei vermindertem Druck entfernt. Andernfalls bis zur vollständigen Umsetzung weiter rühren lassen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE:THF (3:1) als Eluentengemisch wird eine gelbe Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.065 g (21 %).

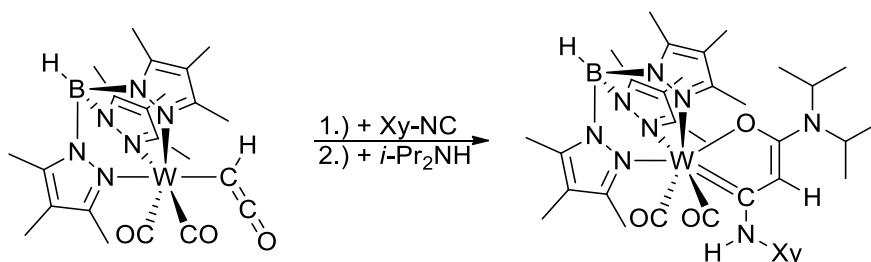
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>W (783.37 g/mol): C 48.61 (49.06), H 5.31 (5.40), N 11.51 (12.52). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 7.15 (m, 3 H, Xy-H), 7.02 (s, 1 H, NH), 5.06 (s, 1 H, CCH), 3.57 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.7 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 249.0 (WCO), 217.3 (W=C), 175.0 (CHCOMe), 150.2, 149.8, 142.7, 140.8 (CCH<sub>3</sub>), 140.2 (Xy-C<sub>ipso</sub>), 137.1 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 128.7, 127.1 (Xy-CH), 113.2, 112.4 (CCH<sub>3</sub>), 82.5 (CCHC), 54.4 (OCH<sub>3</sub>), 18.8 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 14.8, 12.2, 11.6, 11.0, 8.7, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3403 (w, NH), 2556 (w, BH), 1933 (s, CO), 1836 (s, CO).

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O,C-XyNHCCOEt)] (31)

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.250 g; 0.403 mmol) wird in 20 ml THF gelöst. Die grüne Lösung wird mit einem Kältebad auf ca. -80 °C gekühlt. Im Anschluss wird 2,6-Xylylisocyanid (0.053 g; 0.403 mmol) zugegeben und die Lösung wieder auf RT erwärmt. Während des Vorgangs löst sich XyNC und es ist ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Sobald RT erreicht ist, wird EtOH (0.024 ml, 0.403 mmol) zugegeben und ÜN gerührt. Ist die Reaktion im IR-Spektrum als abgeschlossen zu beurteilen wird das LSM bei vermindertem Druck entfernt. Andernfalls bis zur vollständigen Umsetzung weiter rühren lassen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE:THF (3:1) als Eluentengemisch wird eine gelbe Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.071 g (22 %).

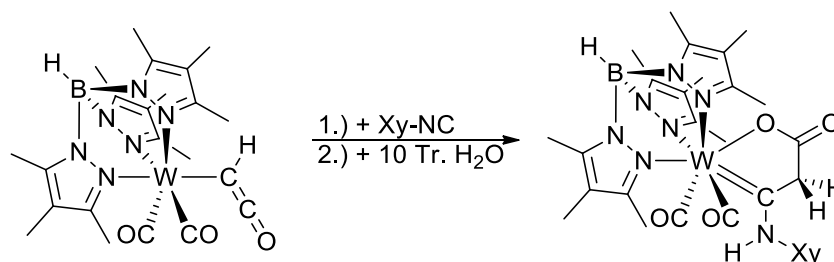
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>W (797.40 g/mol): C 49.71 (49.42), H 5.56 (5.35), N 11.95 (11.78). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.3 K): δ (ppm) = 7.13 (m, 3 H, Xy-H), 7.00 (s, 1 H, NH), 5.02 (s, 1 H, CCH), 3.88 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.13 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 249.0 (WCO), 217.2 (W=C), 174.8 (CHCOEt), 150.2, 149.7, 142.7, 140.7 (CCH<sub>3</sub>), 140.2 (Xy-C<sub>ipso</sub>), 137.2 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 128.7, 127.0 (Xy-CH), 113.2, 112.4 (CCH<sub>3</sub>), 82.6 (CCHC), 63.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.8 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.8, 12.3, 11.6, 11.0, 8.7, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3412 (w, NH), 2541 (w, BH), 1931 (s, CO), 1834 (s, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O,C-XyNHCCHCON*i*-Pr<sub>2</sub>)] (32)**



[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.200 g; 0.322 mmol) wird in 20 ml THF gelöst. Die grüne Lösung wird mit einem Kältebad auf ca. -80 °C gekühlt. Im Anschluss wird 2,6-Xylylisocyanid (0.042 g; 0.322 mmol) zugegeben und die Lösung wieder auf RT erwärmt. Während des Vorgangs löst sich XyNC und es ist ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Sobald RT erreicht ist, wird *i*-Pr<sub>2</sub>NH (0.045 ml, 0.322 mmol) zugegeben und ÜN gerührt. Ist die Reaktion im IR-Spektrum als abgeschlossen zu beurteilen wird das LSM bei vermindertem Druck entfernt. Andernfalls bis zur vollständigen Umsetzung weiter rühren lassen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit THF als Eluent wird eine orange Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es bilden sich rot-orange Kristalle. Ausbeute: 0.078 g (28 %).

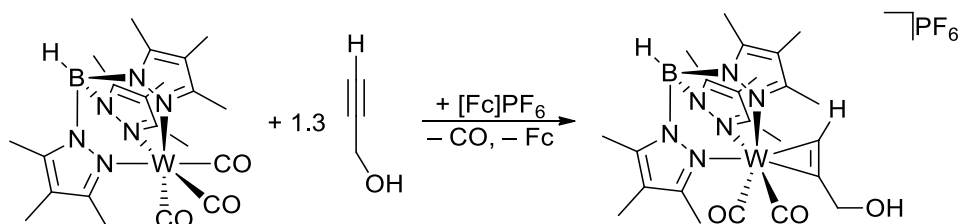
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>BN<sub>8</sub>O<sub>3</sub>W · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (900.99 g/mol): C 50.66 (50.69), H 6.04 (6.08), N 12.44 (12.53). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 7.13 (m, 3 H, Xy-H), 6.71 (s, 1 H, NH), 4.86 (s, 1 H, CCH), 3.68 (br, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.46 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 0.94 (s, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.7 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 173.6 (CHCN(*i*-Pr)<sub>2</sub>), 149.9, 149.8, 142.4 (CCH<sub>3</sub>), 141.0 (Xy-C<sub>ipso</sub>), 139.9 (CCH<sub>3</sub>), 137.0 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 128.4, 126.2 (Xy-CH), 112.8, 111.8 (CCH<sub>3</sub>), 86.6 (CCHC), 45.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 14.6, 12.6, 11.5, 11.0, 8.7, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416 (w, NH), 2540 (w, BH), 1922 (s, CO), 1824 (s, CO).

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-O,C-XyNHCCCH<sub>2</sub>COO)] (33)

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-HCCO)] (0.500 g; 0.806 mmol) wird in 30 ml THF gelöst. Die grüne Lösung wird mit einem Kältebad auf ca. -80 °C gekühlt. Im Anschluss wird 2,6-Xylylisocyanid (0.106 g; 0.806 mmol) zugegeben und die Lösung wieder auf RT erwärmt. Während des Vorgangs löst sich XyNC und es ist ein Farbumschlag nach orange zu beobachten. Sobald RT erreicht ist, werden zehn Tropfen H<sub>2</sub>O zugegeben und ÜN gerührt. Ist die Reaktion im IR-Spektrum als abgeschlossen zu beurteilen wird das LSM bei vermindertem Druck entfernt. Andernfalls bis zur vollständigen Umsetzung weiter rühren lassen. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit THF:PE (1:1) als Eluentengemisch wird eine orange Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zum Schluss wird der Rückstand mit wenig DCM aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es bilden sich dunkelgelbe Kristalle. Ausbeute: 0.120 g (19 %).

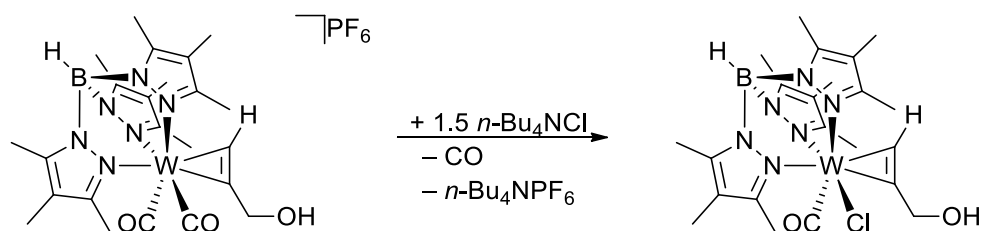
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>4</sub>W (769.34 g/mol): C 48.40 (48.87), H 5.24 (5.26), N 12.74 (11.93). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 7.91 (s, 1 H, NH), 7.19 (m, 3 H, Xy-H), 3.98 (d, 2 H, CCH), 2.39 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 245.2 (W=C), 240.2 (WCO), 180.3 (CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 150.5, 149.0, 143.7, 141.2 (CCH<sub>3</sub>), 139.4 (Xy-C<sub>ipso</sub>), 136.0 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 129.5, 129.0 (Xy-CH), 113.8, 113.0 (CCH<sub>3</sub>), 49.3 (CCH<sub>2</sub>C), 18.8 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 15.1, 13.2, 11.7, 10.9, 8.7, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3356 (w, NH), 2557 (w, BH), 1956 (s, CO), 1858 (s, CO), 1659 (m, C=O).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-HCCCH<sub>2</sub>COOH)]PF<sub>6</sub> (34-PF<sub>6</sub>)**



Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (0.500 g, 0.824 mmol) in 30 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird HCCCH<sub>2</sub>OH (0.060 g, 1.070 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (0.272 g, 0.824 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu gelbgrün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in 5 ml DCM gelöst und mit 40 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bildet sich ein grüner Rückstand. Ausbeute: 0.354 g (55 %).

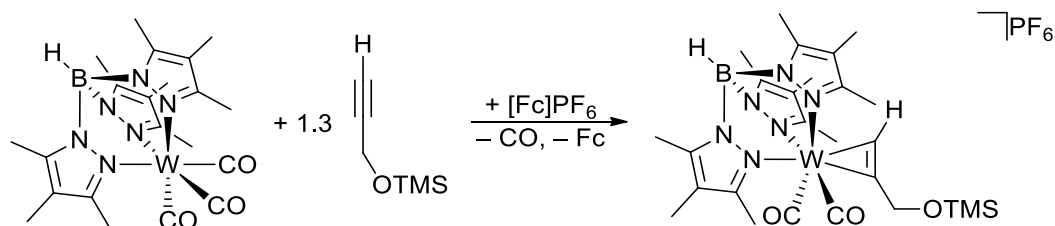
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 13.62 (s, 1 H, CCH), 5.67 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.01 (s, 1 H, OH), 2.48 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>). IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3596 (w, OH), 2568 (w, BH), 2075 (s, CO), 1987 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -HCCCH<sub>2</sub>COH)] (35)**

[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -HCCCH<sub>2</sub>COH)]PF<sub>6</sub> (0.250 g, 0.320 mmol) wird in 20 ml DCM, *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.133 g, 0.480 mmol) getrennt in 10 ml DCM gelöst. Es erfolgt eine tropfenweise Zugabe der Reagenzlösung zum Edukt. Die Reaktion wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit THF:PE (2:1) als Eluentengemisch wird eine blaue Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Es bildet sich ein blauer Rückstand. Ausbeute: 0.076 g (37 %).

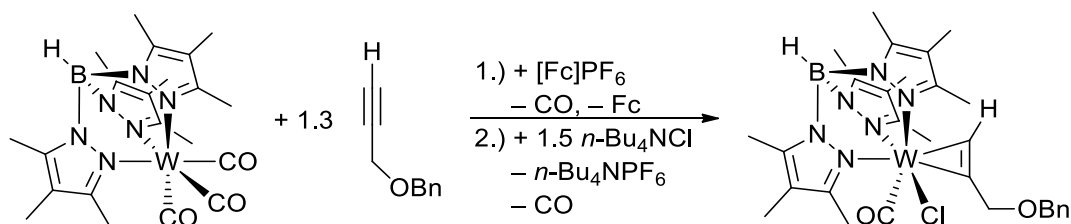
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*)  $\delta$  (ppm) = 12.03 (s, 1 H, CCH), 5.71 (dd, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 2.68 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>); Isomer **b** (*anti*)  $\delta$  (ppm) = 13.03 (s, 1 H, CCH), 5.51 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.1 Hz), 4.96 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.2 Hz) (CH<sub>2</sub>OH), 2.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.3 K): Isomer **a** (*syn*)  $\delta$  (ppm) = 232.1 (WCO), 204.9 (WCCH<sub>2</sub>), 199.1 (WCH), 152.3, 152.0, 148.9, 143.6, 141.8, 140.7 (CCH<sub>3</sub>), 113.7, 113.3, 113.1 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 70.7 (CH<sub>2</sub>), 14.5, 14.3, 13.8, 11.1, 11.0, 10.9, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3420 (br, OH), 2551 (w, BH), 1899 (s, CO).

**[Tp\*W(CO)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-HCCCH<sub>2</sub>COTMS)]PF<sub>6</sub> (39-PF<sub>6</sub>)**



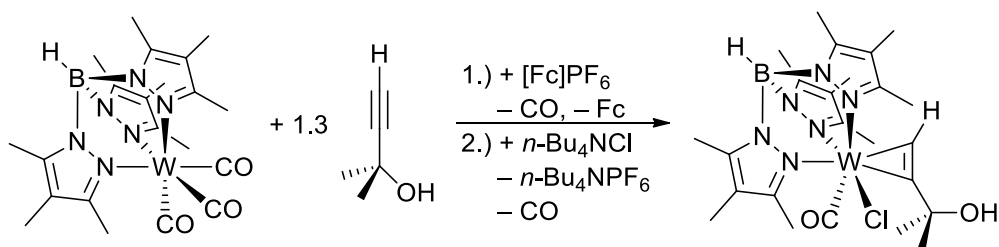
Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.000 g, 1.647 mmol) in 50 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird HCCCH<sub>2</sub>OTMS (0.275 g, 2.141 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (0.545 g, 1.647 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu gelbgrün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 5 x 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Zuletzt wird das Rohprodukt in 10 ml DCM gelöst und mit 60 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bilden sich grüne Kristalle. Ausbeute: 0.589 g (42 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 13.52 (s, 1 H, CCH), 5.65 (s, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 0.23 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). IR (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2568 (w, BH), 2072 (s, CO), 1990 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)( $\eta^2$ -HCCCH<sub>2</sub>COBn)] (40)**

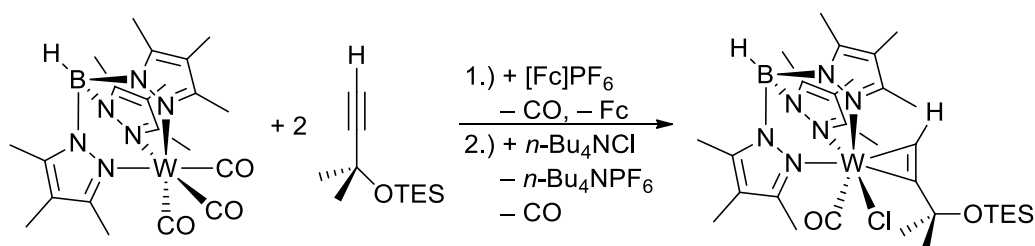
Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (0.500 g, 0.824 mmol) in 30 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird HCCCH<sub>2</sub>OBn (0.156 g, 1.070 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (0.272 g, 0.824 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu grün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt mit 4 x 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Es verbleibt ein grüner Rückstand. Der Rückstand wird erneut in 20 ml DCM gelöst. Es erfolgt eine Zugabe von *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.343 g, 1.236 mmol) als DCM Lösung (10 ml). Nach 1 h ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit DCM als Eluent. Es wird eine blaue Fraktion entfernt (auf DC zwei blaue Spots) und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 3 ml DCM gelöst und mit 40 ml Pentan überschichtet. Es entstehen blaue Kristalle des *syn*-Isomers **a**. Ausbeute: 0.151 g (25 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, 300.0 K):  $\delta$  (ppm) = 12.06 (s, 1 H, CCH), 7.40 (m, 5 H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.72 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.8 Hz), 5.54 (d, 1 H, <sup>2</sup>J = 17.8 Hz) (CCH<sub>2</sub>O), 4.80 (dd, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 2.68 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz, 297.9 K):  $\delta$  (ppm) = 232.6 (WCO), 202.3 (WCCH<sub>2</sub>O), 199.6 (WCH), 152.3, 152.1, 148.9, 143.6, 141.7, 140.6 (CCH<sub>3</sub>), 137.8 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 128.6, 128.1, 128.0 (Ph-C), 113.7, 113.2, 113.0 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 77.7 (CCH<sub>2</sub>O), 73.1 (CH<sub>2</sub>Ph), 14.5, 14.3, 13.8, 11.2, 11.1, 10.9, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (DCM): Zwischenprodukt  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2568 (w, BH), 2074 (s, CO), 1991 (s, CO); Produkt  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2557 (w, BH), 1909 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)(HCCMe<sub>2</sub>OH)] (45)**

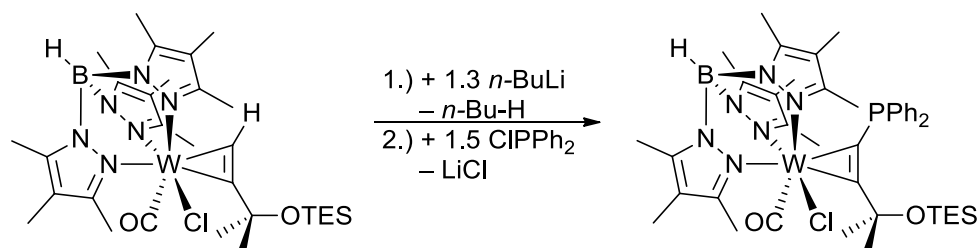
[Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (2.000 g, 3.294 mmol) wird in 50 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird HCCMe<sub>2</sub>OH (0.360 g, 4.282 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (1.089 g, 3.294 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu grün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und ÜN gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird zur Lösung über einen Feststofftrichter schnell *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.915 g, 3.294 mmol) aus einem Schnappdeckelglas aus der Glovebox zugegeben. Eine intensive Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach 1 h wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Danach wird eine säulenchromatographische Reinigung mit DCM als Eluent durchgeführt. Es wird eine türkise Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Es verbleibt ein türkiser Feststoff. Ausbeute: 0.680 g (31 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>BClN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>W (670,69 g/mol): C 42.98 (42.53), H 5.41 (5.24), N 12.53 (12.34). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): Isomerengemisch δ (ppm) = 12.79 (s, 1 H, **a**) HCC), 11.79 (s, 1 H, **b**) HCC), 2.72 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.72 (m, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). **IR** Zwischenprodukt (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3590 (w, OH), 2567 (w, BH), 2067, 1991 (s, CO); Produkt (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3576 (w, OH), 2556 (w, BH), 1912 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)(HCCMe<sub>2</sub>OTES)] (46)**

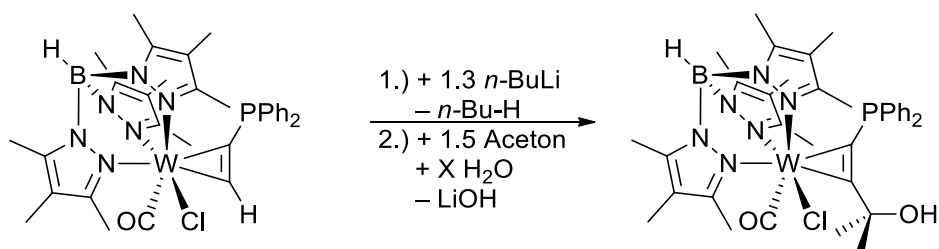
[Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (2.000 g, 3.294 mmol) wird in 50 ml DCM gelöst, gerührt und auf 0 °C gekühlt. Zu der roten Lösung wird frisch synthetisiertes HCCMe<sub>2</sub>OTES (1.500 g, 7.561 mmol) hinzugegeben. Es erfolgt 1 h lang eine portionsweise Zugabe von [Fc]PF<sub>6</sub> (1.089 g, 3.294 mmol). Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu grün zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und ÜN gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und es wird mit 2 x 10 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der Rückstand wird erneut in 50 ml aufgenommen und zur Lösung wird über einen Feststofftrichter schnell *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (0.915 g, 3.294 mmol) aus einem Schnappdeckelglas aus der Glovebox zugegeben. Eine intensive Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach 2 h wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wird eine säulenchromatographische Reinigung mit DCM als Eluent durchgeführt. Es wird eine grüne Fraktion entfernt und am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird der Rückstand in 4 ml DCM aufgenommen und mit 40 ml Pentan überschichtet. Es entstehen isomerenreine (**a**) türkise Kristalle. Der Überstand enthält ein Isomergemisch. Ausbeute: 1.483 g (56 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>BCIN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>SiW (784.95 g/mol): C 45.90 (46.50), H 6.42 (6.36), N 10.71 (10.12). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 11.91 (s, 1 H, HCC), 2.71 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.94 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.77 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.02 (t, 9 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.73 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); Isomer **b** (*anti*) δ (ppm) = 12.90 (s, 1 H, HCC), 2.74 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.33 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 0.83 (t, 9 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.45 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 235.6 (WCO), 214.5 (WCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 199.8 (WCH), 152.2, 152.0, 148.7, 143.7, 141.6, 140.4 (CCH<sub>3</sub>), 113.7, 113.3, 112.8 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 83.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 32.6, 30.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 14.5, 14.2, 13.7, 11.2, 11.2, 10.9, 8.5, 8.4, 8.2 (CCH<sub>3</sub>), 7.5 (SiCH<sub>2</sub>), 6.9 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>29</sup>Si inept NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 59.6 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 12.7 (m, SiEt<sub>3</sub>). **IR** Zwischenprodukt (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2567 (w, BH), 2064 (s, CO), 1988 (s, CO); Produkt (THF): Isomer **a** (*syn*)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2552 (w, BH), 1928 (s, CO), 1901 (s, CO, Rotamer).

[Tp\*W(Cl)(CO)(Ph<sub>2</sub>PCCMe<sub>2</sub>OTES)] (47)

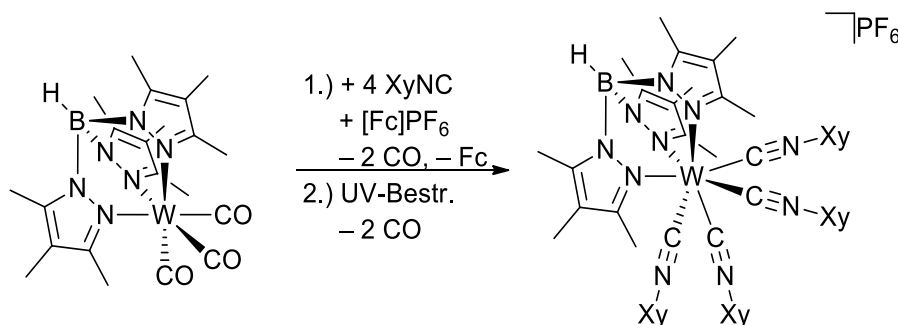
[Tp\*W(Cl)(CO)(HCCMe<sub>2</sub>OTES)] (1.000 g, 1.274 mmol) wird in 50 ml THF gelöst, gerührt und auf ca. -80 °C gekühlt. Die türkise Lösung wird mit *n*-BuLi (0.66 ml, 1.656 mmol, 2.5 M) tropfenweise versetzt und 30 min gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag zu dunkel violett. Im Anschluss wird ClPPh<sub>2</sub> (0.04 ml, 0.209 mmol) tropfenweise zur Reaktion zugegeben. Die Lösung ist von grüner Farbe und wird langsam auf RT erwärmt. Nach 1 h ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten (gelbe Lösung.). Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit DCM:PE (1:1) als Eluentengemisch. Es wird eine grüne Fraktion entfernt und diese am Rotationsverdampfer eingeeengt. Bei ca. 600 mbar fallen orangene Kristalle aus. Die Lösung wird abdekantiert und weiter eingeeengt und getrocknet. Für eine Trennung der Isomere, kann der Rückstand mit Pentan versetzt werden. Isomer **b** löst sich. Isomer **a** wird als Rohprodukt in 3 ml DCM gelöst und mit 40 ml Pentan überschichtet. Es entstehen grüne Kristalle. Ausbeute: 0.422 g (34 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 7.20 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.04 (m, 1 H, Ph-*H*), 6.85 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.62 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.03 (d, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.71 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.97 (t, 9 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.68 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); Isomer **b** (*anti*) δ (ppm) = 8.20 (m, 2 H, Ph-*H*), 7.46 (m, 6 H, Ph-*H*), 7.17 (m, 2 H, Ph-*H*), 2.55 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.69 (d, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.79 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 0.34 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.39 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.97 (t, 9 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.68 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 238.4 (WCO), 223.5 (d, WCC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 199.1 (d, WCH), 152.1, 151.2, 148.7, 143.8, 141.4, (CCH<sub>3</sub>), 140.6, 140.5 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 140.1 (CCH<sub>3</sub>), 137.2 (Ph-C<sub>ipso</sub>), 134.0, 133.7, 133.4, 128.5, 128.1, 128.0, 127.5, 127.2, 127.1 (Ph-C), 113.2, 113.2, 113.0 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 84.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 31.0, 30.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O), 15.8, 15.5, 15.3, 14.7, 11.4, 11.2, 10.7, 8.7, 8.3, 8.3 (CCH<sub>3</sub>), 7.3 (SiCH<sub>2</sub>), 6.9 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz, 298.2 K): Isomer **a** (*syn*) δ (ppm) = 12.6 (s, PPh<sub>2</sub>); Isomer **b** (*anti*) δ (ppm) = 14.2 (s, PPh<sub>2</sub>) IR Isomer **a** (*syn*) (DCM):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2555 (w, BH), 1923 (s, CO), 1902 (s, CO Rotamer); Isomer **b** (*anti*) (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2551 (w, BH), 1917 (s, CO).

**[Tp\*W(Cl)(CO)(Ph<sub>2</sub>PCCMe<sub>2</sub>OTES)] (50)**

[Tp\*W(Cl)(CO)(HCCCPPh<sub>2</sub>)] (0.400 g, 0.511 mmol) wird in 20 ml THF gelöst, gerührt und auf ca. -80 °C gekühlt. Die türkise Lösung wird mit *n*-BuLi (0.26 ml, 0.664 mmol, 2.5 M) tropfenweise versetzt und 30 min gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag zu dunkel blau. Im Anschluss wird Aceton (0.06 ml HPLC-grade, 0.767 mmol) tropfenweise zur Reaktion zugegeben. Die Lösung ist von türkiser Farbe und wird weitere 30 min bei ca. -80 °C gerührt. Im Anschluss wird eine H<sub>2</sub>O/THF Lösung tropfenweise zugegeben und die Reaktion langsam auf RT erwärmt. Nach 30 min ist eine vollständige Umsetzung mittels IR-Spektroskopie ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung zuerst mit DCM Eluent um das Edukt zu entfernen (blaue Fraktion). Danach wird auf MeCN:DCM (1:10) als Eluentengemisch gewechselt, eine grüne Fraktion entnommen und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Zuletzt wird das Rohprodukt in 2 ml DCM gelöst und mit 20 ml Pentan überschichtet. Es entstehen grüne Kristalle. Ausbeute: 0.180 g (41 %).

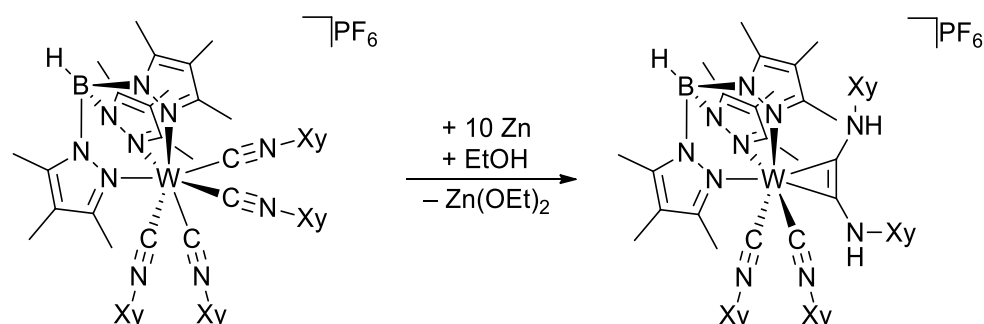
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 7.28 (m, 5 H, Ph-*H*), 7.07 (m, 1 H, Ph-*H*), 6.86 (m, 2 H, Ph-*H*), 6.62 (m, 2 H, Ph-*H*), 3.53 (s, 1 H, OH), 2.73 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.06 (d, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.56 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>O), 1.45 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>). IR (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2550 (w, BH), 1921 (s, CO), 1898 (s, CO Rotamer).

**[Tp\*W(CNXy)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (56-PF<sub>6</sub>)**

Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (1.000 g, 1.647 mmol) in 40 ml DCM gelöst und gerührt. Zu der roten Lösung wird XyNC (0.864 g, 6.588 mmol) gegeben. Es wird 1 h lang gerührt. Danach wird [Fc]PF<sub>6</sub> (0.544 g, 1.647 mmol) zugegeben. Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu gelb zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird die Lösung mit UV-Licht insgesamt 9 h lang bestrahlt und IR-spektroskopisch verfolgt. Die Bestrahlung kann nach Belieben unterbrochen werden. Ist die Reaktion abgeschlossen, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der orangene Rückstand wird mit 5 ml DCM gelöst und 40 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bilden sich große rote Kristalle. Ausbeute: 1.53 g (78 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PW (1192.46 g/mol): C 54.38 (54.68), H 5.41 (5.35), N 11.74 (11.44). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 7.07 (m, 12 H, Xy-H), 2.43 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (br, 24 H, Xy-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.6 K): δ (ppm) = 149.2, 143.6 (CCH<sub>3</sub>), 133.0 (Xy-C), 128.3 (Xy-CH), 113.7 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.7 (Xy-CH<sub>3</sub>), 14.6, 11.2, 8.3 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (DCM): 1 XyNC  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2572 (w, BH), 2173 (m, CN), 2056 (s, CO), 1988 (s, CO), 1950 (m, CO); 2 XyNC  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2568 (w, BH), 2165 (m, CN), 2136 (s, CN), 1979 (s, CO), 1919 (s, CO); 3 XyNC  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2564 (w, BH), 2094 (s, CN), 1904 (m, CO); Produkt  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2562 (w, BH), 2134 (w, CN), 2058 (s, CN), 1999 (m, CN).

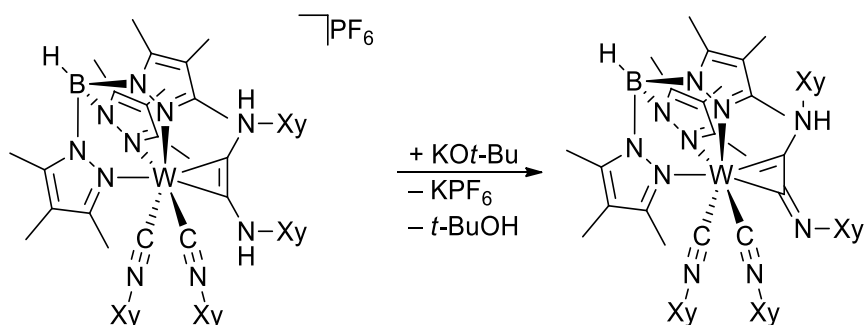
**[Tp\*W(CNXy)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-XyHNCCNHXy)]PF<sub>6</sub> (57-PF<sub>6</sub>)**



Zu Beginn wird [Tp\*W(CNXy)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (1.90 g, 1.593 mmol) in 50 ml EtOH (95 %) gelöst und gerührt. Zu der roten Lösung wird Zn (1.04 g, 15.933 mmol) gegeben. Es wird fünf Wochen lang unter Rückfluss erhitzt. Ein Farbumschlag von rot zu dunkel grün ist zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit MeCN:DCM (1:10) als Eluentengemisch. Zinkstaub kann die Säule zusetzen. Eine grüne Fraktion wird aufgenommen und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Der grüne Rückstand wird mit 5 ml DCM gelöst und 40 ml Pentan überschichtet. Zuerst ist nur Öl zu sehen, aber nach ein paar Tagen bilden sich große grüne Kristalle. Ausbeute: 1.45 g (76 %).

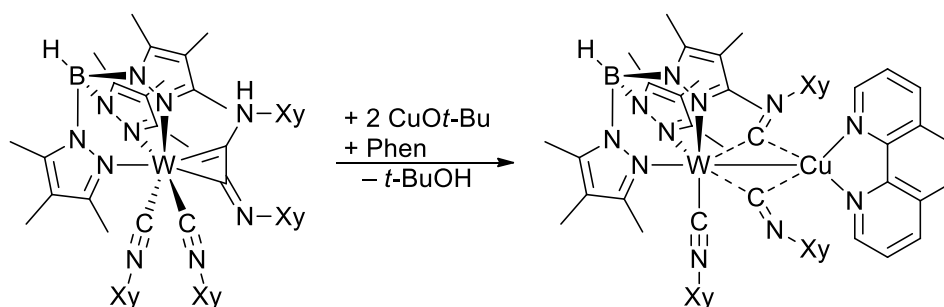
**EA** % ber. (gef.) für C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PW · 0.25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1219.02 g/mol): C 53.70 (53.71), H 5.50 (5.51), N 11.49 (11.59). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 7.78 (s, 1 H, N-H), 7.64 (s, 1 H, N-H), 7.24 (m, 9 H, Xy-H), 6.90 (m, 1 H, Xy-H), 6.70 (m, 2H, Xy-H), 2.44 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 12 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 6 H, Xy-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 150.5, 143.5 (CCH<sub>3</sub>), 138.2, 135.0 (Xy-C), 135.5, 132.5 (CCH<sub>3</sub>), 129.8, 128.8, 128.4, 125.9 (Xy-CH), 113.6, 113.1 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (CCH<sub>3</sub>), 18.7 (Xy-CH<sub>3</sub>), 16.9 (Xy-CH<sub>3</sub>), 14.8, 14.2, 11.5, 11.0, 8.2 (CCH<sub>3</sub>), 8.1 (Xy-CH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3334 (w, NH), 3275 (br, NH), 2556 (w, BH), 2093 (s, CN), 2024 (s, CN), 1991 (s, CN), 1617 (m, C-N), 1586 (m, C-N).

**[Tp\*W(CNXy)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-XyHNCCNXy)] (59)**



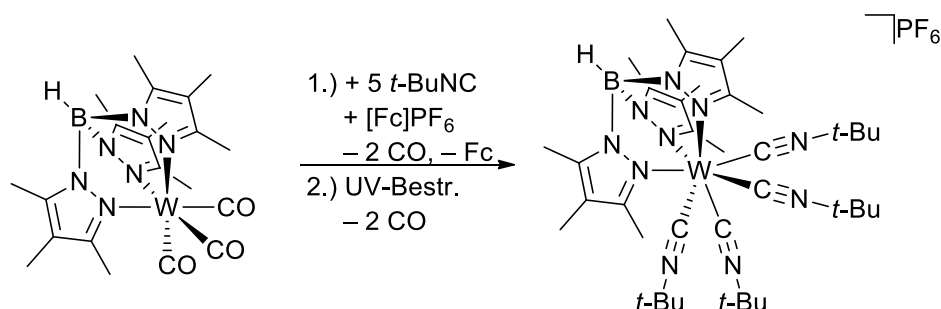
Zu Beginn wird  $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CNXy})_2(\eta^2\text{-XyHNCCNXy})]\text{PF}_6$  (1.000 g, 0.837 mmol) in 40 ml THF gelöst und gerührt. Zu der grünen Lösung wird  $\text{KO}t\text{-Bu}$  (0.093 g, 0.837 mmol) als THF Lösung (5 ml) gegeben. Es ist ein Farbumschlag von grün zu dunkel rot zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) werden das Lösungsmittel und Nebenprodukte bei vermindertem Druck entfernt. Im Anschluss wird der Rückstand mit 20 ml Toluol aufgenommen und über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird mit 2x 5 ml Toluol gewaschen. Die Lösung wird auf ca. 3 ml eingeeengt und es werden 60 ml Pentan zugegeben. Die Lösung wird in einen  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  Kühlschrank gelegt. Es fällt dunkelbraunes Pulver aus und einige schwarze Kristalle. Ausbeute: 0.580 g (66 %).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3324 (w, NH), 2536 (w, BH), 2054 (s, CN), 2020 (m, CN), 1923 (s, CN), 1572 (m, C-N).

**[Tp\*W(CNXy)(μ-CNXy)<sub>2</sub>Cu(phen)] 61**

Zu Beginn wird [Tp\*W(CNXy)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-XyHNCCNXy)] (0.100 g, 0.095 mmol) in 20 ml THF gelöst und gerührt. Zu der dunkelbraunen Lösung wird CuOt-Bu (0.026 g, 0.191 mmol) gegeben. Es ist ein Farbumschlag nach intensiv dunkelrot zu beobachten. Es wird weitere 2 h lang gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) werden das Lösungsmittel und Nebenprodukte bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 15 ml Pentan aufgenommen und in einen neuen Schlenk Kolben überführt. Der Kolben wird über Nacht in den -26 °C Kühlschrank gelegt und es fällt rotes Pulver aus. Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand erneut in 15 ml THF aufgenommen. Im Anschluss wird Phenanthrolin (0.017 g, 0.095 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird mit 2 ml THF aufgenommen und wieder in einen neuen Kolben überführt (grauer Rückstand). Zuletzt wird die Lösung mit 20 ml Pentan überschichtet. Es bilden sich bräunlich rote Kristalle. Ausbeute: 0.051 g (46 %).

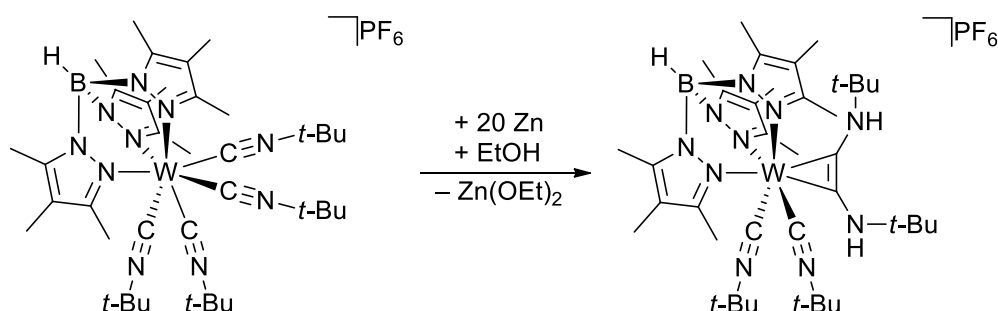
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 298.1 K): δ (ppm) = 9.40 (d, 2 H, phen-*H*), 8.53 (d, 2 H, phen-*H*), 8.06 (s, 2H, phen-*H*), 7.72 (dd, 2H, phen-*H*), 6.55 (d, 6H, Xy-*H*), 6.39 (t, 3H, Xy-*H*), 2.50 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 18 H, Xy-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.76 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 220.3 (Xy-NC), 151.3 (CCH<sub>3</sub>), 150.1 (phen-CH), 144.7 (phen-NCC<sub>2</sub>), 140.2 (CCH<sub>3</sub>), 139.7 (phen-CC<sub>3</sub>), 138.0 (phen-CH), 131.6 (Xy-CCH<sub>3</sub>), 130.0 (Xy-C<sub>ipso</sub>), 127.9 (Xy-CH), 127.6, 125.9 (phen-CH), 121.1 (Xy-CH), 111.6 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.4 (Xy-CH<sub>3</sub>), 15.2, 11.2, 8.6 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2526 (w, BH), 1719 (vs, CN), 1580 (s, CN).

**[Tp\*W(CN*t*-Bu)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (63-PF<sub>6</sub>)**

Zu Beginn wird [Tp\*W(CO)<sub>3</sub>] (2.000 g, 3.294 mmol) in 50 ml DCM gelöst und gerührt. Zu der roten Lösung wird *t*-BuNC (1.86 ml, 16.471 mmol) gegeben. Es wird 2 h lang gerührt. Danach wird [Fc]PF<sub>6</sub> (0.544 g, 1.647 mmol) zugegeben. Unter Gasentwicklung ist ein Farbumschlag von rot zu dunkel gelb zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird die Lösung mit UV-Licht insgesamt 15 h lang bestrahlt und IR-spektroskopisch verfolgt. Die Bestrahlung kann nach Belieben unterbrochen werden. Ist die Reaktion abgeschlossen, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit 5 ml DCM gelöst und 50 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bilden sich große gelbe Kristalle. Ausbeute: 1.800 g (55 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PW (1192.46 g/mol): C 45.61 (45.66), H 6.45 (6.42), N 14.00 (14.02). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 2.35 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz, 298.2 K): δ (ppm) = 148.8, 142.5 (CCH<sub>3</sub>), 112.7 (CCH<sub>3</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.1, 11.2, 8.3 (CCH<sub>3</sub>). **IR** (DCM): 1 *t*-BuNC  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2571 (w, BH), 2197 (m, CN), 2056 (s, CO), 1983 (s, CO), 1948 (m, CO); 2 *t*-BuNC  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2566 (w, BH), 2186 (m, CN), 2162 (s, CN), 1974 (s, CO), 1908 (s, CO); Produkt  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2558 (w, BH), 2144 (m, CN), 2084 (s, CN), 2047 (s, CN), 1971 (m, CN).

**[Tp\*W(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-*t*-BuHNCCNH*t*-Bu)]PF<sub>6</sub> (64-PF<sub>6</sub>)**



Zu Beginn wird [Tp\*W(CN*t*-Bu)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> (2.00 g, 1.999 mmol) in 60 ml EtOH (95 %) gelöst und gerührt. Zu der roten Lösung wird Zn (2.60 g, 39.976 mmol) gegeben. Es wird zehn Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Ein Farbumschlag von rot zu graugrün ist zu beobachten. Im Anschluss wird die Lösung auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung mit MeCN:DCM (1:10) als Eluentengemisch. Zinkstaub kann die Säule zusetzen. Eine graue Fraktion wird aufgenommen und diese am Rotationsverdampfer getrocknet. Der gräuliche Rückstand wird mit 5 ml DCM gelöst und 40 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Zuerst ist nur Öl zu sehen, aber nach ein paar Tagen bilden sich große dunkelblaue Kristalle. Ausbeute: 1.04 g (52 %).

**EA** % ber. (gef.) für C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>BF<sub>6</sub>N<sub>10</sub>PW (1194.46 g/mol): C 45.52 (45.51), H 6.64 (6.51), N 13.97 (14.04). **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 243.1 K): δ (ppm) = 7.19 (s, 1 H, N-*H*), 5.77 (s, 1 H, N-*H*), 2.53 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 1.77 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.58 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3387 (w, NH), 3373 (w, NH), 2557 (w, BH), 2110 (s, CN), 2062 (m, CN), 2021 (s, CN), 1647 (m, C-N).

## 7.3 Krystallographische Daten

	<b>9<sup>Cl</sup></b>	<b>9<sup>Br</sup></b>	<b>10<sup>Cl</sup></b>
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> BClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> W ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> BBrN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> W ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> BClN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> W ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	741.60	786.06	803.66
Farbe, Form	Blau, Blöcke	Blau, Platten	Blau, Nadeln
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.2936(4)	10.3467(7)	12.0353(5)
<i>b</i> / Å	11.0038(5)	11.0819(7)	28.7044(11)
<i>c</i> / Å	13.3415(5)	13.3728(9)	10.9386(4)
<i>α</i> / °	98.452(2)	98.991(2)	90
<i>β</i> / °	102.852(2)	102.156(2)	116.392(1)
<i>γ</i> / °	96.092(2)	96.028(2)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1442.14(10)	1465.36(17)	3385.1(2)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>ρ</i> <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.708	1.782	1.577
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	4.316	5.520	3.684
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	83572	79118	106849
Unabhängige Refl.	10022	11898	9864
Refl. mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8426	11287	7653
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1000	0.0286	0.0938
Parameterzahl	348	344	388
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0462	0.0189	0.0406
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0987	0.0482	0.0786
GooF	1.090	1.098	1.058

	<b>11<sup>Cl</sup></b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Summenformel	$C_{27}H_{34}BClN_6O_2W \cdot 0.75 CH_2Cl_2$	$C_{28}H_{40}BClN_6O_4W$	$C_{22}H_{29}BN_6O_3W \cdot 0.75 CH_2Cl_2$
$M_w / g \cdot mol^{-1}$	768.40	754.77	683.86
Farbe, Form	Grün, Blöcke	Blau, Blöcke	Gelb, Nadeln
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/n$	$P-1$
$a / \text{Å}$	9.8490(18)	9.9124(9)	10.7512(8)
$b / \text{Å}$	14.700(3)	18.4635(14)	16.3517(11)
$c / \text{Å}$	23.222(4)	17.3160(15)	16.5785(12)
$\alpha / ^\circ$	96.712(5)	90	80.596(3)
$\beta / ^\circ$	96.182(5)	97.453(5)	82.443(4)
$\gamma / ^\circ$	106.288(5)	90	71.683(3)
$V / \text{Å}^3$	3170.1(10)	3142.4(5)	2719.6(3)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}} / g \cdot cm^{-3}$	1.610	1.595	1.670
$\mu / mm^{-1}$	3.890	3.803	4.430
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
T / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	205394	55037	80992
Unabhängige Refl.	22904	10906	18666
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	19997	7904	11327
$R_{\text{int}}$	0.0516	0.0835	0.0647
Parameterzahl	703	381	696
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0505	0.0376	0.0475
$wR_2 (F^2)$	0.1022	0.0773	0.1021
GooF	1.230	1.021	1.029

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>21</b>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>43</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> B <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> W <sub>2</sub> ·3 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )
$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	987.82	888.87	1380.72
Farbe, Form	Blau, Blöcke	Blau, Blöcke	Grün, Blöcke
Kristallsystem	Triklin	Orthorombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10.3302(5)	21.8761(8)	11.5751(10)
<i>b</i> / Å	12.8833(6)	10.9902(4)	15.6964(13)
<i>c</i> / Å	16.9850(8)	16.1879(6)	18.0742(14)
$\alpha / ^\circ$	71.967(2)	90	87.026(3)
$\beta / ^\circ$	82.817(2)	90	83.712(3)
$\gamma / ^\circ$	82.554(2)	90	74.102(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2122.66(18)	3891.9(2)	3138.4(5)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{ber.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.546	1.517	1.472
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.990	3.120	3.715
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	127625	103756	23186
Unabhängige Refl.	15372	15761	23186
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	13738	14951	17013
$R_{\text{int}}$	0.0427	0.0286	0.0503
Parameterzahl	526	508	734
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0258	0.0307	0.0509
$wR_2 (F^2)$	0.0522	0.0689	0.1214
GooF	1.046	1.422	1.112

	<b>22-BF<sub>4</sub></b>	<b>28</b>	<b>30</b>
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> W <sup>+</sup> ·BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>62</sub> H <sub>78</sub> B <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>7</sub> W <sub>2</sub> ·3 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>7</sub> O <sub>4</sub> W ·0.84 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	722.01	1775.48	854.72
Farbe, Form	Blau, Blöcke	Gelb, Blöcke	Gelb, Blöcke
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10.3289(5)	15.3547(10)	10.2497(9)
<i>b</i> / Å	11.4973(5)	15.3920(10)	11.3925(9)
<i>c</i> / Å	13.0257(6)	17.9913(12)	16.0476(13)
$\alpha$ / °	98.414(1)	82.881(2)	105.219(3)
$\beta$ / °	113.051(1)	89.831(2)	96.074(3)
$\gamma$ / °	92.169(1)	62.331(2)	93.672(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1400.32(11)	3729.6(4)	1789.8(3)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.712	1.581	1.586
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4.187	3.356	3.399
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Refl.	77362	214214	75962
Unabhängige Refl.	11395	21753	10418
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	10575	15024	8281
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0295	0.0781	0.1053
Parameterzahl	383	806	461
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0224	0.0427	0.0429
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0560	0.0868	0.0837
GooF	1.112	1.070	1.027

	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
Summenformel	$C_{33}H_{44}BN_7O_4W \cdot 0.625 CH_2Cl_2$	$C_{37}H_{53}BN_8O_3W$	$C_{31}H_{40}BN_7O_4W \cdot 1.5 CH_2Cl_2$
$M_W / g \cdot mol^{-1}$	850.49	852.53	896.75
Farbe, Form	Orange, Blöcke	Orange, Blöcke	Gelb, Nadeln
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P-1$
$a / \text{Å}$	9.8806(4)	11.4957(14)	9.9415(5)
$b / \text{Å}$	22.4324(8)	22.605(3)	11.0539(6)
$c / \text{Å}$	17.6641(7)	14.7243(17)	17.5643(9)
$\alpha / ^\circ$	90	90	98.146(2)
$\beta / ^\circ$	105.658(2)	99.238(2)	97.680(2)
$\gamma / ^\circ$	90	90	105.730(2)
$V / \text{Å}^3$	3769.9(3)	3776.7(8)	1808.92(16)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}} / g \cdot cm^{-3}$	1.498	1.499	1.646
$\mu / mm^{-1}$	3.198	3.105	3.462
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
T / K	173(2)	173(2)	123(2)
Gemessene Refl.	111517	106021	86328
Unabhängige Refl.	13607	15387	12545
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	11878	12752	10776
$R_{\text{int}}$	0.0345	0.0446	0.0585
Parameterzahl	427	470	412
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0365	0.0241	0.0339
$wR_2 (F^2)$	0.0740	0.0570	0.0666
GooF	1.242	1.047	1.050

	<b>39-PF<sub>6</sub></b>	<b>40</b>	<b>46</b>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> SiW <sup>+</sup> ·PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> W	C <sub>32.08</sub> H <sub>54.95</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> SiW·0.104 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·0.396 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	852.36	732.76	822.37
Farbe, Form	Grün, Blöcke	Grün, Blöcke	Blau, Blöcke
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	24.8828(10)	12.2639(5)	10.8160(7)
<i>b</i> / Å	10.3325(4)	17.6390(7)	13.2675(9)
<i>c</i> / Å	26.7968(9)	14.8423(5)	13.9219(9)
<i>α</i> / °	90	90	70.951(2)
<i>β</i> / °	91.341(1)	107.888(1)	78.021(2)
<i>γ</i> / °	90	90	80.565(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	6887.6(4)	3055.5(2)	1837.3(2)
<i>Z</i>	8	4	2
<i>ρ</i> <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.644	1.593	1.487
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3.505	3.904	3.301
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	120736	93202	104032
Unabhängige Refl.	9390	11054	14944
Refl. mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	8567	9537	14263
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0396	0.0365	0.0168
Parameterzahl	406	374	455
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0422	0.0192	0.0167
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0935	0.0428	0.0415
GooF	1.092	1.050	1.114

	<b>47</b>	<b>50</b>	<b>52</b>
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>59</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PSiW	C <sub>36</sub> H <sub>45</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> PW	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> BCIN <sub>6</sub> O <sub>1.39</sub> PW ·0.861 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	969.12	854.86	865.10
Farbe, Form	Gelb, Blöcke	Grün, Blöcke	Grün, Blöcke
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthrombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	10.3775(9)	10.9264(4)	16.918(2)
<i>b</i> / Å	12.5480(11)	17.0223(7)	10.3995(13)
<i>c</i> / Å	18.5882(17)	19.8330(8)	21.847(3)
$\alpha / ^\circ$	73.752(2)	90	90
$\beta / ^\circ$	77.509(2)	99.719(1)	90
$\gamma / ^\circ$	67.713(2)	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2133.6(3)	3635.8(2)	3843.7(9)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{ber.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.508	1.562	1.495
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.878	3.336	3.155
$\lambda_{\text{MoK}\alpha} / \text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	17258	109537	84577
Unabhängige Refl.	17258	14812	14412
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	14839	12205	11771
$R_{\text{int}}$	0.0443	0.0368	0.0501
Parameterzahl	510	559	463
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0385	0.0275	0.0412
$wR_2 (F^2)$	0.0787	0.0659	0.0884
GooF	1.040	1.062	1.114

	<b>53-PF<sub>6</sub></b>	<b>54-PF<sub>6</sub></b>	<b>56-PF<sub>6</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> PW	C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> BN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> W <sup>+</sup> ·F <sub>6</sub> P <sup>-</sup> ·0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>64</sub> BN <sub>10</sub> W <sup>+</sup> ·F <sub>6</sub> P <sup>-</sup> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	883.29	1028.92	1277.70
Farbe, Form	Gelb, Blöcke	Gelb, Blöcke	Braun, Blöcke
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9.2888(4)	25.9695(12)	11.4148(6)
<i>b</i> / Å	13.7530(5)	14.8214(7)	15.4165(8)
<i>c</i> / Å	14.6818(6)	23.2335(12)	17.7543(8)
<i>α</i> / °	76.333(1)	90	81.384(2)
<i>β</i> / °	83.213(1)	101.190(2)	75.773(2)
<i>γ</i> / °	75.279(1)	90	70.298(2)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1759.28(12)	8772.7(7)	2843.5(2)
<i>Z</i>	2	8	2
<i>ρ</i> <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.667	1.558	1.492
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3.402	2.799	2.219
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	82745	108575	150604
Unabhängige Refl.	11131	15221	20572
Refl. mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	10486	12245	15131
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0335	0.0504	0.0998
Parameterzahl	508	527	764
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0175	0.0280	0.0455
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0446	0.0670	0.0755
GooF	1.056	1.079	1.022

	<b>57-PF<sub>6</sub></b>	<b>59</b>	<b>61</b>
Summenformel	$C_{54}H_{66}BN_{10}W^+ \cdot F_6P^- \cdot 0.5 CH_2Cl_2$	$C_{54}H_{65}BN_{10}W$	$C_{38}H_{66}BN_{10}W^+ \cdot F_6P^-$
$M_W / g \cdot mol^{-1}$	1237.26	1048.82	1160.38
Farbe, Form	Grün, Blöcke	Schwarz, Blöcke	Schwarz, Blöcke
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$	$P-1$
$a / \text{Å}$	11.0282(6)	12.433(1)	11.0576(4)
$b / \text{Å}$	14.1713(7)	14.3425(12)	12.6988(5)
$c / \text{Å}$	18.0115(9)	14.5332(12)	19.6210(7)
$\alpha / ^\circ$	83.349(2)	100.622(5)	87.007(1)
$\beta / ^\circ$	78.682(2)	97.352(4)	81.213(1)
$\gamma / ^\circ$	87.003(2)	92.898(4)	71.446(2)
$V / \text{Å}^3$	2740.3(2)	2518.9(4)	2581.27(17)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}} / g \cdot cm^{-3}$	1.499	1.383	1.493
$\mu / mm^{-1}$	2.253	2.339	2.688
$\lambda_{MoK\alpha} / \text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073
T / K	123(2)	123(2)	123(2)
Gemessene Refl.	171727	18211	180504
Unabhängige Refl.	19817	18211	21004
Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	18297	16680	19237
$R_{\text{int}}$	0.0416	0.0371	0.0347
Parameterzahl	797	616	706
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0223	0.0202	0.0323
$wR_2 (F^2)$	0.0495	0.0530	0.0758
GooF	1.056	1.080	1.149

	<b>62-PF<sub>6</sub></b>	<b>63-PF<sub>6</sub></b>	<b>64-PF<sub>6</sub></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> BN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> W <sup>+</sup> ·F <sub>6</sub> P <sup>-</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> BN <sub>10</sub> W <sup>+</sup> ·F <sub>6</sub> P <sup>-</sup> ·1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>66</sub> BN <sub>10</sub> W <sup>+</sup> ·F <sub>6</sub> P <sup>-</sup>
<i>M<sub>w</sub></i> / g·mol <sup>-1</sup>	890.38	1128.01	1002.63
Farbe, Form	Gelb, Blöcke	Gelb, Blöcke	Blau, Platten
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> / Å	11.8883(11)	11.272(6)	13.9322(8)
<i>b</i> / Å	12.6498(12)	26.634(14)	16.5186(11)
<i>c</i> / Å	25.375(2)	17.289(10)	19.6199(12)
<i>α</i> / °	90	90	90
<i>β</i> / °	90.790(2)	94.56(1)	101.326(2)
<i>γ</i> / °	90	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3815.6(6)	5174(5)	4427.4(5)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>ber.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.550	1.448	1.504
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3.137	2.478	2.710
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> / Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)	173(2)	123(2)
Gemessene Refl.	74283	10799	113578
Unabhängige Refl.	13783	10799	14108
Refl. mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	11805	7635	10290
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0391	0.0551	0.0831
Parameterzahl	457	651	602
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0382	0.0653	0.0331
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0756	0.1466	0.0609
GooF	1.164	1.052	1.009

## 7.4 Literaturverzeichnis

- [1] K. TAGAWA, D. I. ARNON, *Nature* **1962**, *195*, 537–543.
- [2] K. Fukuyama, H. Matsubara, T. Tsukihara, Y. Katsube, *J. Mol. Biol.* **1989**, *210*, 383–398.
- [3] S. Ciurli, F. Musiani, *Photosynth. Res.* **2005**, *85*, 115–131.
- [4] A. D. Sheftel, O. Stehling, A. J. Pierik, H.-P. Elsässer, U. Mühlenhoff, H. Weibert, A. Hobler, F. Hannemann, R. Bernhardt, R. Lill, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 11775–11780.
- [5] K. M. Ewen, M. Kleser, R. Bernhardt, *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1814*, 111–125.
- [6] Y. Shi, M. Ghosh, G. Kovtunovych, D. R. Crooks, T. A. Rouault, *Biochim. Biophys. Acta* **2012**, *1823*, 484–492.
- [7] G. Hanke, P. Mulo, *Plant Cell Environ.* **2013**, *36*, 1071–1084.
- [8] J. R. Colca, W. G. McDonald, D. J. Waldon, J. W. Leone, J. M. Lull, C. A. Bannow, E. T. Lund, W. R. Mathews, *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* **2004**, *286*, E252–E260.
- [9] S. E. Wiley, M. L. Paddock, E. C. Abresch, L. Gross, P. van der Geer, R. Nechushtai, A. N. Murphy, P. A. Jennings, J. E. Dixon, *J. Biol. Chem.* **2007**, *282*, 23745–23749.
- [10] M. Bergner, S. Dechert, S. Demeshko, C. Kupper, J. M. Mayer, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 701–707.
- [11] W. J. Geldenhuys, T. E. Long, P. Saralkar, T. Iwasaki, R. A. A. Nuñez, R. R. Nair, M. E. Konkle, M. A. Menze, M. V. Pinti, J. M. Hollander et al., *Commun. Chem.* **2019**, *2*.
- [12] W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976–7979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7798–7800.
- [13] C. Kisker, H. Schindelin, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 233–267.
- [14] V. K. Shah, W. J. Brill, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1977**, *74*, 3249–3253.
- [15] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [16] S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051.
- [17] H. Lange, *Dissertation*, Universität Rostock, **2020**.
- [18] W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14702–14711.
- [19] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, A. Hinz, D. Hollmann, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11191–11195.
- [20] K. Helmdach, S. Dörk, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11140–11144.
- [21] J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9270–9279.

- [22] S. Ludwig, K. Helmdach, M. Hüttenschmidt, E. Oberem, J. Rabeah, A. Villinger, R. Ludwig, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2020**.
- [23] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3288–3290.
- [24] P. B. Winston, S. J. N. Burgmayer, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* **1986**, *5*, 1707–1715.
- [25] M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3801–3803.
- [26] H. G. Viehe, M. Reinstein, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 506.
- [27] Y. Ito, T. Matsuura, S. Nishimura, M. Ishikawa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3261–3262.
- [28] H. G. Viehe (Hrsg.) *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker Inc., New York, **1969**.
- [29] de Meijere, Schaumann (Hrsg.) *Category 3, Compounds with Four and Three Carbon Heteroatom Bonds*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [30] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1167–1169.
- [31] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804–11808.
- [32] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10503–10512.
- [33] A. C. Filippou, *Polyhedron* **1990**, *9*, 727–738.
- [34] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 216–230.
- [35] J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4069–4074.
- [36] J. C. Dewan, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1682–1684.
- [37] K. Helmdach, J. Rüger, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2616–2619.
- [38] C. Timmermann, *Masterarbeit*, Institut für Chemie, Universität Rostock, **2016**.
- [39] F. Serratos, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 170–176.
- [40] P. A. Bianconi, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 311–313.
- [41] K. Helmdach, S. Ludwig, A. Villinger, D. Hollmann, J. Kösters, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5894–5897.
- [42] G. B. Dudley, K. S. Takaki, D. D. Cha, R. L. Danheiser, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3407–3410.
- [43] K. Graf, C. L. Rühl, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, *48*, 12960–12964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12727–12731.
- [44] M. C. Pirrung, J. R. Hwu, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 565–568.
- [45] R. L. Danheiser, J. Nishida, S. Savariar, M. P. Trova, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4917–4920.
- [46] D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1986**, *5*, 94–98.

- [47] H. Wadepohl, U. Arnold, H. Pritzkow, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 233–243.
- [48] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 110–111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 102–103.
- [49] K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, W. R. Kenan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4474–4483.
- [50] E. S. Taitis, P. V. Petrovskii, V. V. Krivykh, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1774–1781.
- [51] R. G. Salomon, B. Basu, S. Roy, N. D. Sachinvala, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3096–3106.
- [52] J. Cossy, J.-L. Ranaivosata, V. Bellosta, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 629–638.
- [53] M. Demina, A. Velikanov, A. Medvedeva, L. Larina, M. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 129–133.
- [54] H. Lange, H. Schröder, E. Oberem, A. Villinger, J. Rabeah, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2020**.
- [55] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- [56] W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, 624–631.
- [57] S. G. Feng, A. S. Gamble, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3504–3512.
- [58] C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3825–3830.
- [59] G. G. Lobbia, P. Cecchi, R. Spagna, M. Colapietro, A. Pifferi, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 45–53.
- [60] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [61] W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. C. Ariza, T. Pape, Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, *62*, 791–798.
- [62] B. Wrackmeyer, S. V. Ponomarev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 211–214.
- [63] G. M. Jamison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5057–5059.
- [64] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bäuml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1161–1166.
- [65] K. Jarowicki, P. Kocienski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2109–2135.
- [66] N. E. Schore, K. P. C. Vollhardt, E. Krahé, *Arbeitsbuch zu K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [67] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, 5. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [68] S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2951–2960.

- [69] M. Landman, R. Pretorius, R. Fraser, B. E. Buitendach, M. M. Conradie, P. H. van Rooyen, J. Conradie, *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 104–118.
- [70] A. van Jansen Rensburg, M. Landman, P. H. van Rooyen, M. M. Conradie, J. Conradie, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1105*, 205–213.
- [71] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [72] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [73] H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [74] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023–4027.
- [75] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 305–317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 299–311.
- [76] T. Vlaar, E. Ruijter, B. U. W. Maes, R. V. A. Orru, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7222–7236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7084–7097.
- [77] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [78] F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980–3989.
- [79] C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477–5485.
- [80] M. B. Robin, P. Day in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, **1968**, 247–422.
- [81] B. Bolte, Y. Odabachian, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7294–7296.
- [82] P. J. Kocięński, *Protecting groups*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2004**.
- [83] C. T. Lam, M. Novotny, D. L. Lewis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2127–2133.
- [84] T. K. Salvador, C. H. Arnett, S. Kundu, N. G. Sapiezynski, J. A. Bertke, M. Raghobi Boroujeni, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16580–16583.
- [85] T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 658–659.
- [86] H. Sakaguchi, Y. Uetake, M. Ohashi, T. Niwa, S. Ogoshi, T. Hosoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12855–12862.
- [87] B. J. Frogley, A. F. Hill, C. S. Onn, L. J. Watson, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15493–15497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 15349–15353.
- [88] S. Sculfort, R. Welter, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2372–2382.
- [89] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1509–1514.
- [90] R. D. Adams, D. A. Katahira, L. W. Yang, *Organometallics* **1982**, *1*, 231–235.
- [91] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **2009**.
- [92] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* **2015**, *71*, 3–8.

- [93] K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089–10094.
- [94] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [95] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [96] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126–13130.
- [97] E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1996–2000.
- [98] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [99] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [100] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [101] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [102] J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921–2923.
- [103] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [104] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797–2803.
- [105] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [106] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [107] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

## 7.5 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Christopher Timmermann  
Geburtsdatum: 27. September 1990  
Geburtsort: Schwerin

### Bildungsweg

1997-2001 Regionale Schule mit Grundschule Mühlen Eichsen  
2001-2009 Gymnasium Gadebusch mit Abschluss des Abiturs  
10/2011-10/2014 Chemiestudium an der Universität Rostock, Abschluss: Bachelor of Science, Titel der Abschlussarbeit: *„Koordinationschemie Hetero-Donoratoms substituierter Wolfram-Alkinkomplexe“*  
10/2014-10/2016 Chemiestudium an der Universität Rostock, Abschluss: Master of Science, Titel: *„Koordinationschemie Sauerstoffs substituierter Wolfram-Alkinkomplexe“*  
04/2017-06/2020 Promotionsstudium am Institut für Chemie an der Universität Rostock, Titel: *„Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von O- sowie N- substituierten Alkinen in ihren Komplexen“*

### Berufstätigkeit

04/2017-06/2020 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Metallorganische Chemie von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel

**Konferenzbeiträge**

- 15.09.-16.09.2016 Vortrag beim 19. Norddeutschen Doktorandenkolloquium in Hamburg  
*„Synthesis and Coordination Chemistry of new  $\alpha$ -Oxygen Substituted Alkyne Complexes”*
- 05.03.-07.03.2017 Posterbeitrag beim 13. Koordinationschemie-Treffen in Potsdam  
*„Synthesis and Coordination Chemistry of new  $\alpha$ -Oxygen Substituted Alkyne Complexes”*
- 18.02.-20.02.2018 Posterbeitrag beim 16<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium in Berlin  
*„Properties and Reactivity of a Ketenyl-Tungsten Complex“*
- 03.09.-04.09.2018 Posterbeitrag beim 21. Norddeutschen Doktorandenkolloquium in Braunschweig  
*„Properties and Reactivity of a Ketenyl-Tungsten Complex”*
- 03.03.-05.03.2019 Posterbeitrag beim 15. Koordinationschemie-Treffen in München  
*„Migratorische Insertion an einem Ketenyl-Komplex“*
- 01.03.-03.03.2020 Vortrag beim 16. Koordinationschemie-Treffen in Freiburg  
*„Migratory Insertion at a Ketenyl-Tungsten Complex“*

**Veröffentlichungen**

1. *„Minimalistic Ditopic Ligands: An  $\alpha$ -S,N-Donor-Substituted Alkyne as Effective Intermetallic Conjugation Linker“*  
J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, A. Hinz, D. Hollmann, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11191.
2. *„Pathways to Polynuclear Complexes with  $\alpha$ -S,N-Substituted Alkynes as Bridging Ligands“*  
J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9270.
3. *„Migratory Insertion of Isocyanides into a Ketenyl-Tungsten Bond”*  
C. Timmermann, D. Wanitschke, M. Hüttenschmidt, J. Romischke, A. Villinger, W. W. Seidel, **2021 manuscript in preparation.**