

Wolfram-Ruthenium-Zweikernkomplexe mit verbrückenden Bis(thioaldehyd)-Liganden

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Thomas Göbel
aus Würzburg

Würzburg 2009

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation „Wolfram-Ruthenium-Zweikernkomplexe mit verbrückenden Bis(thioaldehyd)-Liganden“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

(Thomas Göbel)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Dezember 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk angefertigt.

Zuerst möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk für die Bereitstellung dieses äußerst interessanten Themas bedanken. Auch möchte ich ihm für seine ständige Diskussionsbereitschaft, seine Anregungen, die gewährte Unterstützung und seine Geduld danken.

Bei allen Mitgliedern und Ehemaligen des Arbeitskreises möchte ich mich für das gute Arbeitsklima und die stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken. Großer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. Michael Schneider und Frau Dipl. Chem. Carmen Jerg für Ihr überdurchschnittliches Engagement im Rahmen ihrer F-Praktika.

Allen Hausangestellten, ohne deren Mitarbeit das Anfertigen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, danke ich sehr.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, ohne deren Unterstützung dieses Studium und diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt allen Freunden und Mitarbeitern, die an dieser Stelle vielleicht zu kurz gekommen sind – Danke!

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht

T. Göbel, W. A. Schenk, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, 11. – 14. September **2005**,
Universität Düsseldorf.

„Zweikernige Ruthenium-Wolfram-Bis(Thioaldehyd)-Komplexe: Synthese und
Reaktionen mit Nucleophilen und Elektrophilen“

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Substanzen und Substituenten:

Bz	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
dmpe	1, 2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dppe	1, 2-Bis(diphenylphosphino)ethan
depe	1, 2-Bis(diethylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
PPN	Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Me	Methyl
Et	Ethyl
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran
PE	Petrolether
acac	Acetylacetonat
maest	2-Methylacetessigsäure- <i>tert</i> -butylesterat
mde	Malonsäurediethylesterat

Isomeriedeskriptoren:

<i>m</i>	meta (am Aromaten)
<i>p</i>	para (am Aromaten)
<i>mer</i>	meridionale Stellung
<i>fac</i>	faciale Stellung

NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

IR-Spektren:

vs	sehr stark
s	stark
m	mittel
w	schwach

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Fettgedruckte Ziffern weisen auf Verbindungen hin, Zahlen in hochgestellten eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Tabellen und Abbildungen sind durchgehend nummeriert.

Verzeichnis der Verbindungen

- 1 [PPN][W(CO)₅SH]
- 2 [PPN][W(CO)₃(depe)SH]
- 3a [W(CO)₃(depe){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*m*}]
- 3b [W(CO)₃(depe){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}]
- 4 [PPN][W(CO)₃(dppm)SH]
- 5a [W(CO)₃(dppm){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*m*}]
- 5b [W(CO)₃(dppm){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}]
- 6a [W(CO)₃(dppe){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*m*}]
- 6b [W(CO)₃(dppe){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}]
- 7 [CpRu(dppe)(SH)]
- 8a [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 8b [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 9a [W(CO)₃(dppm){ μ - η^2 -S=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 9b [W(CO)₃(dppm){ μ - η^2 -S=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 10 [CpRu(dppf)(SH)]
- 11a [W(CO)₃(dppe){ μ - η^2 -S=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF₆]
- 11b [W(CO)₃(dppe){ μ - η^2 -S=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF₆]
- 12 [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF₆]
- 13a [W(CO)₃(dppe){ η^2 -S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*m*}][BPh₄]
- 13b [W(CO)₃(dppe){ η^2 -S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*p*}][PF₆]
- 14a [W(CO)₃(depe){ η^2 -S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*m*}][PF₆]
- 14b [W(CO)₃(depe){ η^2 -S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*p*}][PF₆]
- 15a [W(CO)₃(dppe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(BPh₄)₂]
- 15b [W(CO)₃(dppe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂]
- 16a [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂]
- 16b [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂]
- 17a [W(CO)₃(dmpe){ μ - η^2 -S=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 17b [W(CO)₃(dmpe){ μ - η^2 -S=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]
- 18a [W(CO)₃(dmpe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂]
- 18b [W(CO)₃(dmpe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*p*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂]

- 19 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$
- 20 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{PF}_6)_2]$
- 21a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{acac})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 21b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{acac})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 22a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{mde})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 22b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{mde})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 23a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{maest})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 23b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{maest})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 24 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{acac})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$
- 25 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{mde})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$
- 26a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Bn})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 26b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Bn})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 27a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Allyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 27b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Allyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 28a $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Vinyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 28b $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C}(\text{H})(\text{Vinyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$
- 29 Pyrido[2,1-a]isochinolin-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	3
2.1 Freie Thioaldehyde	3
2.1.1 Eigenschaften	3
2.1.2 Synthese	5
2.1.3 Reaktivität	7
2.2 Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe	9
2.2.1 Eigenschaften	9
2.2.2 Synthese	10
2.2.3 Reaktivität	14
3. Aufgabenstellung	17
4. Diskussion der Ergebnisse	18
4.1 Darstellung von [PPN][W(CO) ₃ (depe)SH]	19
4.2 Darstellung der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe	20
4.2.1 Darstellung der Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO) ₃ (depe){η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ CHO}]	20
4.2.2 Darstellung der Wolfram-dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO) ₃ (dppm){η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ CHO}]	26
4.2.3 Strukturbestimmung von <i>mer</i> -[W(CO) ₃ (dppe){η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ CHO- <i>p</i>] (6b)	28
4.3 Darstellung der Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe	30
4.3.1 Darstellung der Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ - η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF ₆]	30
4.3.2 Darstellung der Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (dppm){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ - η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF ₆]	33
4.3.3 Darstellung der Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (dppe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ - η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF ₆]	35
4.3.4 Darstellung des Zweikernkomplexes [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)- <i>p</i> - C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF ₆]	37
4.4 Reaktionen der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexe	39
4.4.1 Umsetzungen mit Me ₂ SO ₄	39

4.4.2	Umsetzungen der methylierten Einkernkomplexe mit [CpRu(dppe)(SH)]	46
4.5	Reaktionen der Zweikernkomplexe	50
4.5.1	Umsetzungen mit Me ₂ SO ₄	50
4.5.2	Umsetzungen mit Nucleophilen	54
4.5.2.1	Addition von Na(acac) an die Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF ₆	54
4.5.2.2	Addition von Na(mde) an die Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF ₆	57
4.5.2.3	Addition von Na(maest) an die Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF ₆	59
4.5.2.4	Addition von Na(acac) an den methylierten Zweikernkomplex [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S(CH ₃)=C(H)- <i>m</i> -C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)](PF ₆) ₂	61
4.5.2.5	Addition von Na(mde) an den methylierten Zweikernkomplex [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S(CH ₃)=C(H)- <i>m</i> -C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)](PF ₆) ₂	62
4.5.2.6	Versuche zur Addition von Thiiran an den Zweikernkomplex [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)- <i>m</i> -C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF ₆	64
4.5.2.7	Additionen von Grignard-Reagenzien	65
4.5.2.7.1	Addition von Benzylmagnesiumchlorid	66
4.5.2.7.2	Addition von Allylmagnesiumchlorid	68
4.5.2.7.3	Addition von Vinylmagnesiumbromid	70
4.5.2.8	Umsetzungen mit LiAlH ₄	71
4.5.3	Versuche zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition von Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester an die Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){μ-η ² -S=C(H)C ₆ H ₄ -η ¹ -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF ₆	72
4.6	Fazit und Ausblick	74
5.	Experimentalteil	75
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	75

5.2	Analytische Methoden	75
5.3	Spektroskopische Methoden	75
5.4	Röntgenstrukturanalysen	76
5.5	Lösungsmittel	76
5.6	Ausgangsverbindungen	76
5.7	Beschreibung der Versuche	77
5.7.1	Darstellung von [PPN][W(CO) ₃ (depe)SH]	77
5.7.2	Darstellung der depe- und dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe	78
5.7.2.1	Darstellung der Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO) ₃ (depe){ η^2 -S=C(H)C ₆ H ₄ CHO}]	78
5.7.2.2	Darstellung der Wolfram-dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO) ₃ (dppm){ η^2 -S=C(H)C ₆ H ₄ CHO}]	80
5.7.3	Darstellung der Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe	82
5.7.3.1	Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (depe){ μ - η^2 -S=C(H)C ₆ H ₄ - η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF ₆]	82
5.7.3.2	Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (dppm){ μ - η^2 -S=C(H)C ₆ H ₄ - η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF ₆]	85
5.7.3.3	Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe [W(CO) ₃ (dppe){ μ - η^2 -S=C(H)C ₆ H ₄ - η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF ₆]	87
5.7.3.4	Darstellung des Thioaldehyd-Zweikernkomplexes [W(CO) ₃ (depe){ μ - η^2 -S=C(H)- <i>p</i> -C ₆ H ₄ - η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF ₆]	88
5.7.4	Reaktionen der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexe	89
5.7.4.1	Umsetzungen mit Me ₂ SO ₄	89
5.7.4.2	Umsetzungen der methylierten Einkernkomplexe mit [Ru(Cp)(dppe)SH]	92
5.7.5	Reaktionen der Zweikernkomplexe	95
5.7.5.1	Umsetzungen mit Me ₂ SO ₄	95
5.7.5.2	Umsetzungen mit Nucleophilen	98
5.7.5.2.1	Additionen von C-H-aciden Verbindungen	98

5.7.5.2.2	Versuche zur Addition von Thiiran an den Zweikernkomplex $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$	104
5.7.5.2.3	Additionen von Grignard-Reagenzien	105
5.7.5.2.4	Umsetzungen mit $LiAlH_4$	109
5.7.5.3	Versuche zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition von Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester an die Zweikernkomplexe $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$	110
6.	Zusammenfassung	112
6.	Summary	122
7.	Literaturverzeichnis	132
8.	Anhang	136

1. Einleitung

Neben Sauerstoff und Stickstoff zählt Schwefel zu den wichtigsten Heteroatomen in der bioorganischen Chemie. In vielen Bereichen des menschlichen Lebens haben schwefelhaltige Substanzen eine große Bedeutung. Allerdings gelang es erst am Ende des 18. Jahrhunderts ihn als Bestandteil der belebten Materie nachzuweisen. So wurde 1781 zum ersten Mal Schwefel von N. Deyeux im Saft der Ampferwurzel gefunden.^[1] Mittlerweile konnten Schwefelverbindungen wie Alkan- und Alken-Thiole in zahlreichen Naturstoffen als Komponenten nachgewiesen werden.^[2] So dienen sie in Käse, Milch und Zwiebeln als Aromaträger. Im Kaffee ist 2-Furfurylthiol die Substanz, die für die röstige Note im Aromaprofil verantwortlich ist.^[3]

Im Knoblauch dagegen wird neben dem Aroma auch seine heilbringende Wirkung auf die schwefelhaltigen Inhaltsstoffe zurückgeführt. Thiosulfinate wie Allicin sind für die cholesterinsenkende, antihypertone, antioxidative und antibiotische Wirkung verantwortlich.^[4] Eine weitere im Knoblauch enthaltene Schwefelverbindung, Ajoen, ist als Wirkstoff in Malaria-Medikamenten nutzbar.^[5]

Schon seit über 60 Jahren im medikamentösen Einsatz ist die schwefelhaltige Substanz Penicillin, das erste und wohl bekannteste Antibiotikum. Bei der Biosynthese des Penicillins wird die Aminosäure Cystein über den Schwefel an einen Eisenkomplex koordiniert und in einer intramolekularen Oxidation zum Thioaldehyd-Liganden umgewandelt.^[6] Der sich anschließende intramolekulare, nucleophile Angriff am Thiocarbonyl-Kohlenstoff ist der Schlüsselschritt zur Bildung des β -Lactam-Rings, der maßgeblich die Wirksamkeit dieser Verbindungsklasse begründet. Die Koordination an ein Metallzentrum dient zur sterischen und elektronischen Stabilisierung des hochreaktiven Thioaldehyds. Dadurch sind gezielte Reaktionen dieser Thioaldehyd-Komplexe möglich.

Durch Verknüpfung zweier Metallzentren über Dialdehyde ist es möglich, Zweikernkomplexe zu synthetisieren.^[7] Aufgrund zweier resultierender Thioaldehydfunktionen in diesen Komplexen ergeben sich weitreichende Möglichkeiten für weiterführende Synthesen. Zudem kann man bei der Verwendung von unsymmetrischen Thioaldehyd-Zweikernkomplexen das bindungsspezifische Reaktionsverhalten von η^1 - bzw. η^2 -Koordination an einem Molekül untersuchen. Weiterhin könnten solche Verbindungen wegen der Anwesenheit zweier

elektronenreicher und leicht polarisierbarer Metallzentren nichtlineare optische Eigenschaften besitzen,^[8] welche in vielen Bereichen der Optoelektronik, wie z. B. der Frequenzverdopplung von Lasern, Anwendung finden. Mit der Synthese neuer Wolfram-Thioaldehyd-Komplexe, deren Umsetzung zu unsymmetrischen Zweikernkomplexen, sowie Untersuchungen hinsichtlich elektro- und nucleophilem Reaktionsverhalten dieser Komplexe beschäftigt sich diese Arbeit.

2. Kenntnisstand

2.1 Freie Thioaldehyde

2.1.1 Eigenschaften

Strukturell sind sich die Thioaldehyd- und die Aldehydgruppe ähnlich, so dass ein Vergleich zwischen den beiden Verbindungsklassen nahe liegt. In ihrer Stabilität und Reaktivität unterscheiden sie sich aber deutlich voneinander. Erklären lässt sich dies durch eine genauere Betrachtung der beteiligten Bindungsorbitale. Die C=O-Doppelbindung resultiert aus der Überlappung zweier 2p-Orbitale des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs. Die C=S-Doppelbindung dagegen setzt sich aus einer weniger effizienten Überlappung eines 3p-Orbitals des Schwefels und eines 2p-Orbitals des Kohlenstoffs zusammen. Mit der daraus folgenden niedrigeren Dissoziationsenergie der Thioaldehydbindung bedingt sich ihre im Vergleich zur Aldehydgruppe höhere Reaktivität.^[9]

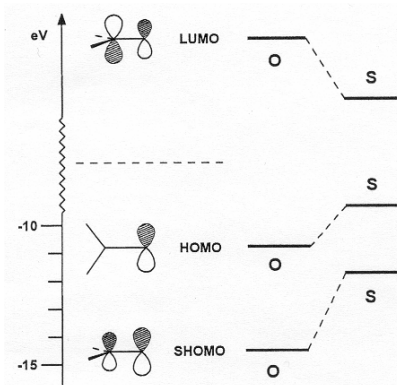


Abb. 1: Orbital-Energien von Aldehyden und Thioaldehyden

Beim Vergleich der Orbital-Energien von Aldehyden und Thioaldehyden (Abb. 1) zeigt sich für das π_{CS}^* (LUMO) eine Energieabsenkung gegenüber dem π_{CO}^* . Die antibindenden Orbitale aus p_z (C) und p_z (S) werden dadurch energetisch abgesenkt und die Elektrophilie der Bindung wird erhöht. Gleichzeitig wird das freie Elektronenpaar des Schwefels (HOMO) energetisch angehoben. Dies hat eine

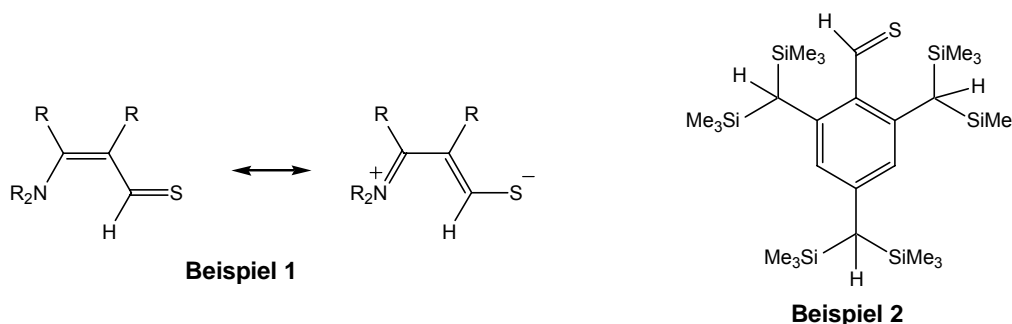
2. Kenntnisstand

Steigerung der Donorfähigkeit zur Folge, was auch die Nucleophilie im Vergleich zu den Aldehyden erhöht.^[10-12]

Auch in der Polarität der Bindungen besteht ein Unterschied zwischen den Thiocarbonylen und den Carbonylen. Während sich Kohlenstoff und Sauerstoff stark in ihren Elektronegativitäten unterscheiden, und dadurch die Carbonylbindung stark polarisiert ist, besitzen Kohlenstoff und Schwefel ähnliche Elektronegativitäten.^[13] So zeigen Thioaldehyde, im Gegensatz zu den Aldehyden, einen weichen Charakter und ambiphiles Verhalten.^[9-11]

Aufgrund der oben aufgeführten Eigenschaften der Thioaldehyde weisen diese Schwefelverbindungen unter Normalbedingungen eine große Tendenz zur Oligo- bzw. Polymerisation auf. Zum ersten Mal wurde über die Instabilität von Thioaldehyden am Ende des 19. Jahrhunderts berichtet. So konnten Baumann und Fromm über die Bestimmung der Molmasse zeigen, dass es sich bei dem vermeintlichen „Laurent’s Thioaldehyd“^[14] in Wirklichkeit um Oligomere des Thiobenzaldehyds handelt.^[15] Heute ist bekannt, dass Thiobenzaldehyd nur bei Temperaturen von 77 K stabil ist und schon ab 110 K polymerisiert.

Zur Darstellung stabiler monomerer Thioaldehyde sind deshalb entweder mesomere Effekte oder kinetische Stabilisierung nötig.



In Beispiel 1 ist Resonanzstabilisierung durch ein Heteroatom wie Stickstoff dargestellt.^[16,17] In der Struktur in Beispiel 2 verhindern die sterisch sehr anspruchsvollen Gruppen, dass die reaktiven Einheiten der Moleküle untereinander in Kontakt treten. Dadurch wird eine Oligo- bzw. Polymerisation unterbunden.^[18]

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung monomerer Thioaldehyde besteht in der Koordination an Übergangsmetalle, was im weiteren Verlauf genauer erörtert wird.

2.1.2 Synthese

Im Jahr 1960 wurden von Woodward die ersten elektronisch stabilisierten Thioaldehyde synthetisiert, in denen eine Resonanzstabilisierung durch π -Wechselwirkung zwischen der C=S-Doppelbindung und einem Heteroatom stattfindet.^[19] Abbildung 2 zeigt einige dieser Vertreter.

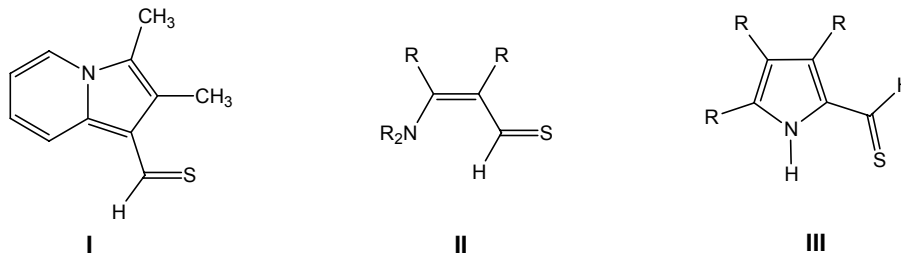
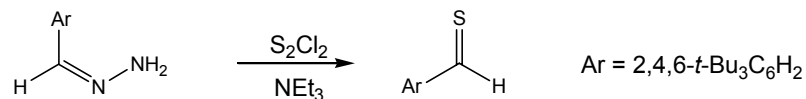


Abb. 2: Resonanzstabilisierte Thioaldehyde

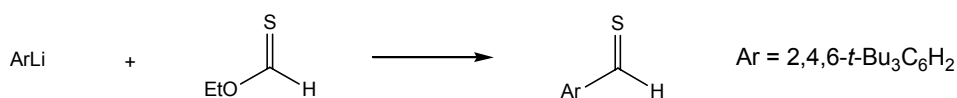
Die ersten kinetisch stabilisierten Thioaldehyde wurden 1982 von Okazaki und Mitarbeitern synthetisiert. So kann 2,4,6-Tri-*t*-butylthiobenzaldehyd durch Reaktion eines aromatischen Hydrazons mit Dischwefeldichlorid erhalten werden.^[20]

Gleichung 1:



Das gewünschte Produkt kann aber ebenso in einer metallorganischen Reaktion dargestellt werden. Dabei wird ein Lithiumorganyl mit O-Ethylthioformiat umgesetzt.^[20]

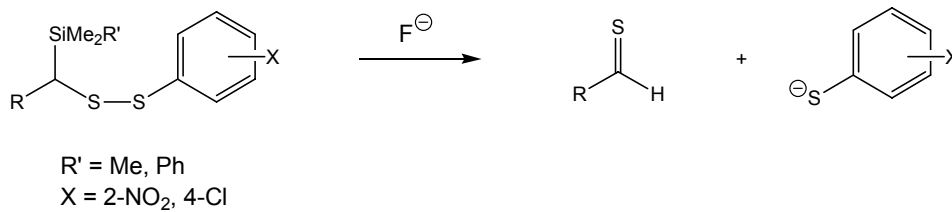
Gleichung 2:



2. Kenntnisstand

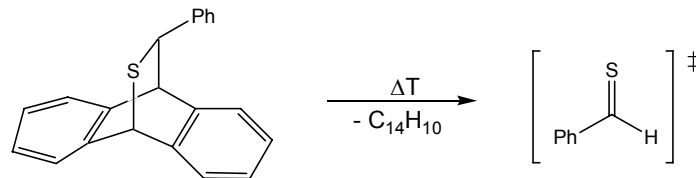
Ausgehend von α -Silyldisulfiden lassen sich Thioaldehyde durch eine äußerst milde und effiziente Methode darstellen. Dabei findet eine Fluorid-induzierte β -Eliminierung stabilisierter Thiolat-Ionen statt.^[21]

Gleichung 3:



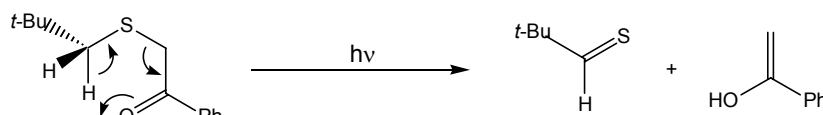
Ein weiterer Zugang zu Thiocarbonylverbindungen sind Retro-Diels-Alder-Reaktionen. Dabei werden die Thioaldehyde wieder aus den Cycloadditionsprodukten freigesetzt und so synthetisch nutzbar gemacht.^[21,22]

Gleichung 4:



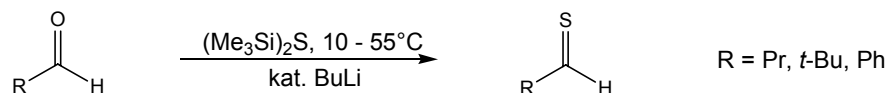
Die photoinduzierte Norrish-Typ-II-Reaktion von α -Thioacetophenonen ist eine bequeme und oft genutzte Synthese für hochreaktive Thioaldehyde aus einfachen Ausgangsmolekülen.^[23]

Gleichung 5:



Schließlich führt auch ein direkter O/S-Austausch durch H_2S , P_2S_5 , B_2S_3 oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ von Aldehyden zu den Thiocarbonylverbindungen.^[24,25]

Gleichung 6:



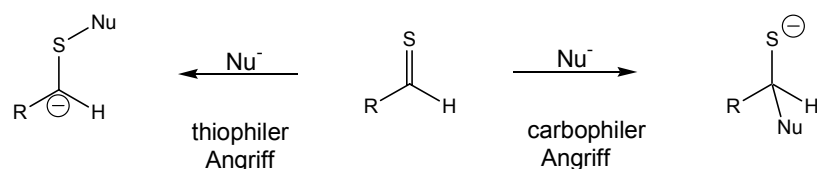
Darüber hinaus existieren noch weitere, zum Teil sehr spezielle Darstellungsmöglichkeiten, auf die hier nicht näher eingegangen wird.^[26]

2.1.3 Reaktivität

Thioaldehyde stellen eine sehr reaktive Verbindungsklasse dar. Damit verbunden sind die bereits angesprochenen Polymerisationsreaktionen, die schon bei tiefen Temperaturen stattfinden.

Darüber hinaus gehen Thioaldehyde bereitwillig Reaktionen mit Elektrophilen und Nucleophilen ein. Der elektrophile Angriff erfolgt dabei regiospezifisch am leicht polarisierbaren Schwefelatom. Nucleophile dagegen können, im Gegensatz zu den Aldehyden, sowohl am Schwefelatom als auch am Thiocarbonylkohlenstoffatom angreifen.

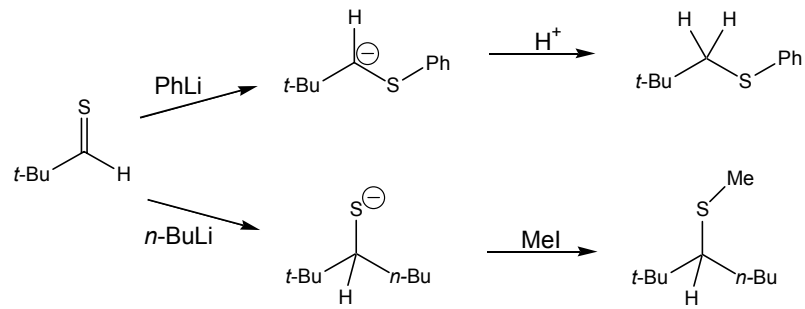
Gleichung 7:



Am Beispiel von 2,2-Dimethylpropanthial können beide Möglichkeiten demonstriert werden. So erfolgt thiophile Addition bei der Umsetzung mit Phenyllithium, während *n*-Butyllithium carbophil reagiert.^[11,27]

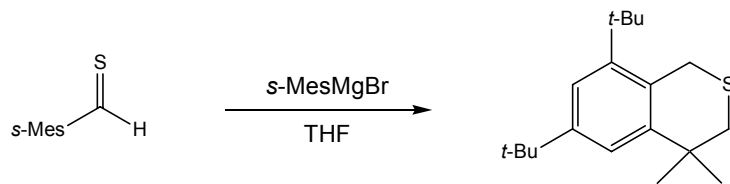
2. Kenntnisstand

Gleichung 8:



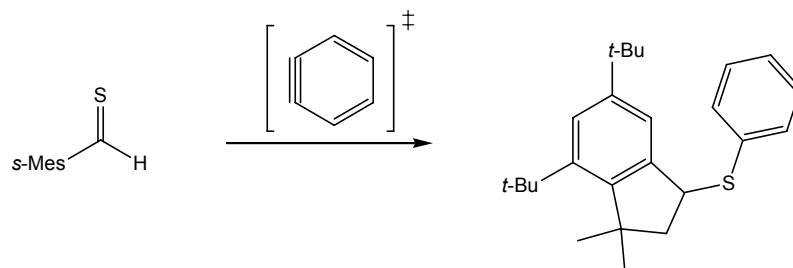
Eine elektrophile Addition mit darauffolgendem intramolekularem Ringschluss sieht man am Beispiel des *super*-Mesitylthioaldehyds in Gleichung 9.^[28]

Gleichung 9:



Bei Umsetzung mit Dehydrobenzol zeigt der gleiche Thioaldehyd unerwartetes Reaktionsverhalten. Statt einer Cycloaddition findet eine Radikalreaktion zum 1-Indenylphenylsulfid statt.

Gleichung 10:



Wegen ihrer hohen Energie eignet sich die C=S-Bindung aber auch ausgezeichnet für alle Arten von Cycloadditionen. So sind Diels-Alder-Reaktionen ein häufig

angewendetes Verfahren zum Abfangen und Identifizieren von instabilen Thiocarbonyl-Verbindungen.

2.2 Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe

2.2.1 Eigenschaften

Wie unter 2.1.1 bereits erwähnt, können Thiocarbonylverbindungen durch Koordination an Übergangsmetalle stabilisiert werden. Bei der Koordination von Thioaldehyden an ein Metallzentrum treten zwei verschiedene Bindungstypen, η^1 - und η^2 -Koordination, auf. Bei der wesentlich häufigeren η^1 -Koordination verläuft die Bindungsbildung hauptsächlich über die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Schwefelatoms (σ -Donor) mit einem unbesetzten d-Orbital des Metallatoms. Die π -Rückbindung eines besetzten d-Orbitals in das leere π^* -Orbital des Liganden stellt nur einen geringfügigen Beitrag zur Bindungsenergie dar.^[10]

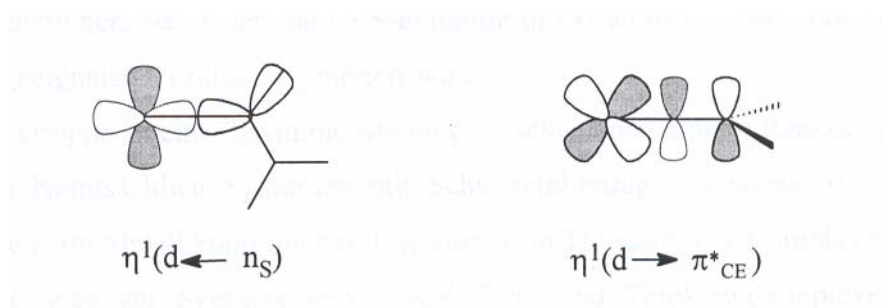


Abb. 3: σ -Bindung und π -Rückbindung in η^1 -Thioaldehyd-Komplexen

Bei der selteneren η^2 -Koordination sind die Bindungsverhältnisse genau umgekehrt. In diesem Fall dominiert die π -Rückbindung von einem besetzten d-Orbital des Metallatoms in das π^* -Orbital des Thioaldehyds. Die Wechselwirkung zwischen dem besetzten π_{CS} -Orbital und einem unbesetzten d-Orbital des Metallatoms fällt dagegen weniger ins Gewicht.^[10]



Abb. 4: Bindung und π -Rückbindung in η^2 -Thioaldehyd-Komplexen

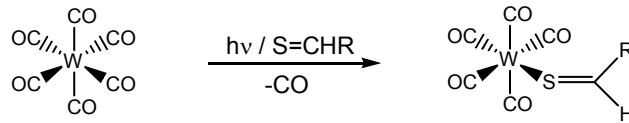
Es gibt einige Heterocarbonyl-Komplexe, wie z.B. $[W(CO)_5\{S=C(H)C_6H_4R-p\}]$, in denen ein Gleichgewicht zwischen η^1 - und η^2 -Koordination vorliegt.^[29-31] Bei Raumtemperatur findet eine schnelle Umwandlung der beiden Isomere statt. Der Nachweis des Vorhandenseins der beiden Koordinationsformen konnte durch unterschiedliche Schwingungen der CO-Liganden in der IR-Spektroskopie erbracht werden. Bei genaueren Studien zeigte sich, dass das η^1/η^2 -Gleichgewicht stark von Temperatur, Lösungsmittelpolarität und der elektronischen Konfiguration des Metalls abhängt.^[32] Mit abnehmender Temperatur und zunehmender Polarität des Solvens verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der η^2 -Koordination. Auch eine erhöhte Elektronendichte am Metall sowie $-I$ - bzw. $-M$ -Substituenten am Thioaldehydliganden begünstigen die Bildung des η^2 -Isomeren. Für die Ruthenium-Komplexe $[(Cp)Ru(dmpc)\{S=C(C_6H_4Cl-p)H\}]^+$ konnte eine freie Aktivierungsenergie von 48 kJ/mol für die Isomerisierung bestimmt werden.^[31]

Die Thioaldehyd-Metallkomplexe sind mikrokristalline Feststoffe, meist leicht handhabbar, langfristig lagerfähig und oftmals sogar begrenzt luft- und wasserstabil. In der Vielfalt ihrer Folgereaktionen stehen sie freien oder *in situ* erzeugten Thioaldehyden in nichts nach.

2.2.2 Synthese

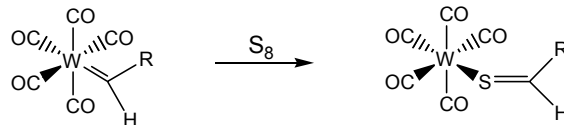
Der direkte Weg zur Darstellung von Thioaldehyd-Komplexen ist durch Austausch eines koordinierten Liganden mit einer entsprechenden Thiocarbonylverbindung möglich. Die Synthese lässt sich durch photoinduzierte Substitution eines CO-Liganden in Gegenwart einer stabilen Thioaldehydverbindung durchführen und verläuft in den meisten Fällen über die intermediäre Bildung eines Solvensadduktes.^[33]

Gleichung 11:



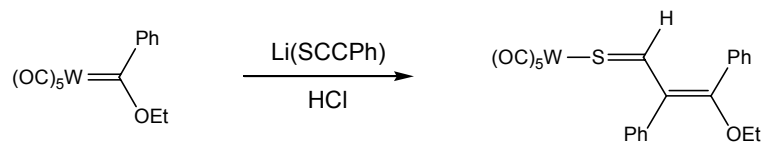
Analoge Thioaldehyd-Komplexe können durch Insertion von Schwefel in metallgebundene Carben- oder Vinyliden-Liganden dargestellt werden. Als Schwefelquelle können hierbei elementarer Schwefel S_8 , sowie auch Organylisothiocyanate $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) dienen. Etabliert wurde diese Methode von H. Fischer, der sie erstmalig 1981 bei der Synthese von am Wolfram gebundenen Thioketonen beschrieb. Kurze Zeit später wurde auch die Stabilisierung von η^1 -koordinierten Thioaldehyden nach dieser Möglichkeit verwirklicht.^[32,34]

Gleichung 12:



Ebenfalls von einer Carben-Vorstufe ausgehend, konnten Linford und Mitarbeiter 1988 erstmals einen Komplex mit einem α,β -ungesättigten Thioaldehyd-Liganden synthetisieren.^[35]

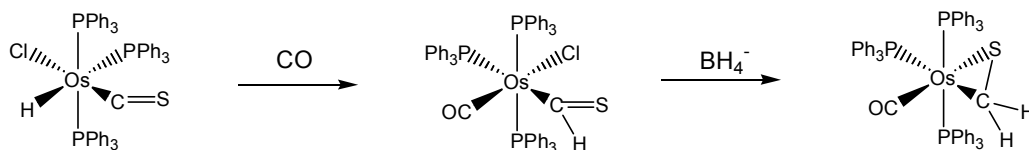
Gleichung 13:



Nach Roper lässt sich ein Thioformylosmium-Komplex durch Insertionsreaktion des CS-Liganden in die Os—H-Bindung darstellen. Dieser Komplex reagiert dann direkt unter Hydridangriff zum η^2 -gebundenen Thioformaldehyd-Komplex.^[36]

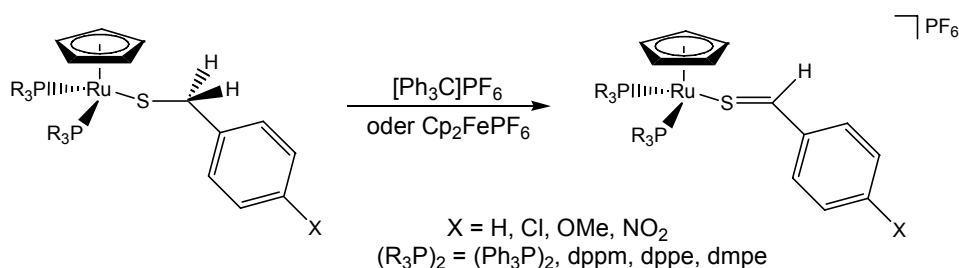
2. Kenntnisstand

Gleichung 14:



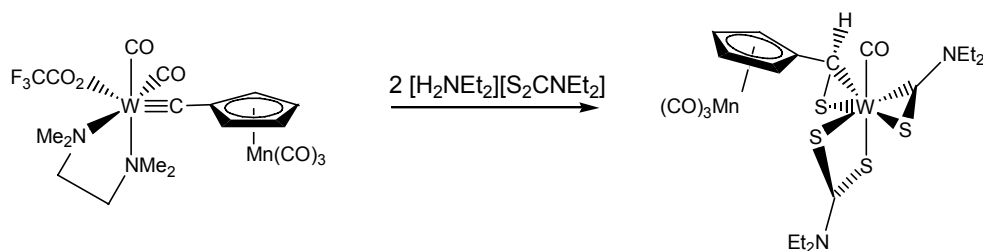
Thioaldehyd-Komplexe können außerdem auch durch Hydridabstraktions-Reaktionen generiert werden. Dies geschieht, in Gleichung 15 am Beispiel eines Thiobenzaldehyd-Komplexes, unter Verwendung von Tritylium- oder Ferroceniumsalsen. Mechanistisch verläuft diese Reaktion wahrscheinlich über eine Ein-Elektronen-Oxidation mit anschließender Wasserstoffabstraktion.^[31,37]

Gleichung 15:



Ein sehr ungewöhnlicher Thioaldehyd-Komplex konnte nach der von Mayr^[38] entwickelten Methode von Anderson und Hill durch Umsetzung eines Wolframcarbin-Komplexes mit [H₂NEt₂][S₂CNEt₂] erhalten werden.^[39]

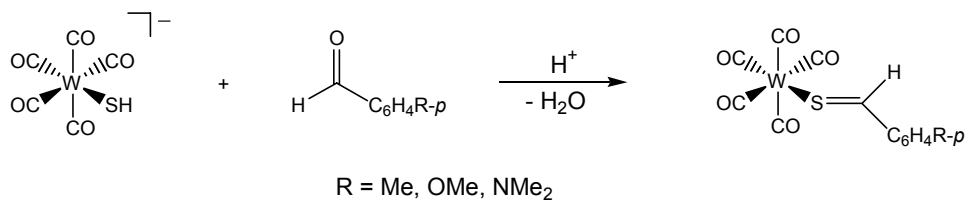
Gleichung 16:



Der effektivste Zugang zu Thioaldehyd-Komplexen ist die säurekatalysierte Kondensation eines Hydrogensulfid-Komplexes mit einem Aldehyd. Angelici und

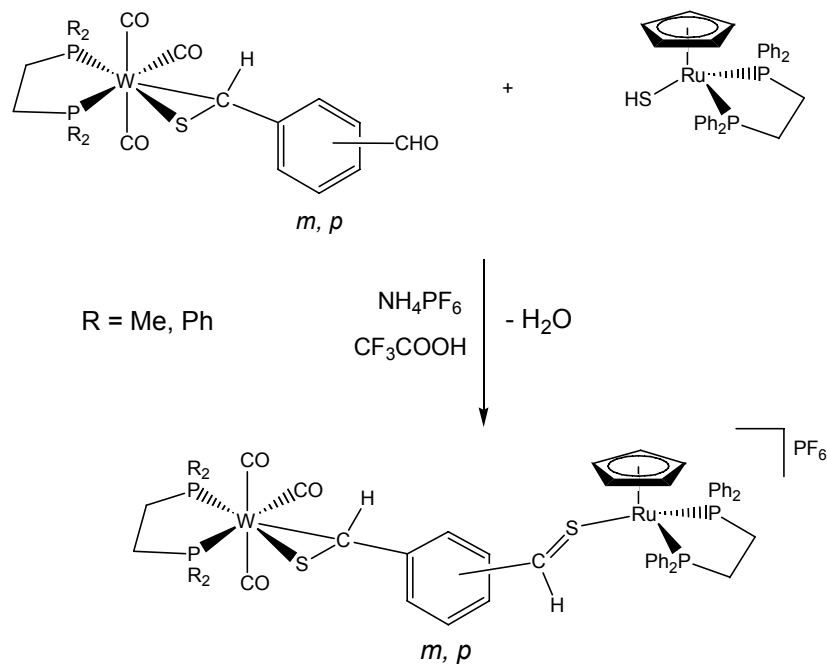
Mitarbeiter stellten 1979 auf diese Weise zum ersten Mal Wolfram-Pentacarbonyl-Thiobenzaldehyd-Komplexe dar. Wie in Gleichung 17 beschrieben, reagiert der nucleophile Hydrogensulfid-Komplex unter Säurekatalyse mit den entsprechenden Benzaldehyden. Nach Angriff des Hydrogensulfid-Liganden am Carbonyl-Kohlenstoff bildet sich unter Wasserabspaltung die Thiocarbonyl-Funktion.^[40]

Gleichung 17:



In Anlehnung an diese Synthesevorschrift konnten durch Umsetzung von Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexen des Typs $[W(CO)_3(R_2PCH_2CH_2PR_2)\{\eta^2-S=C(H)C_6H_4CHO\}]$ mit dem Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplex $[CpRu(dppe)(SH)]$ auch unsymmetrische Ruthenium-Wolfram-(Bis)Thioaldehyd-Zweikernkomplexe dargestellt werden.^[7]

Gleichung 18:

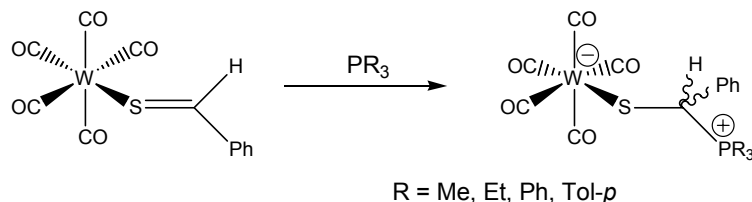


Darüber hinaus gibt es noch eine Vielzahl weiterer Darstellungsmöglichkeiten für Thioaldehyd-Komplexe. Darunter befinden sich zahlreiche Reaktionen, bei denen die C=S-Funktion direkt an das Metall koordiniert oder zuvor aus geeigneten Vorläufern generiert wurde, aber auch weitere Synthesen mit Schwefelübertragungsreagenzien, die mit einem am Metall koordinierten Liganden zum Thiocarbonyl-Komplex reagieren. Im Rahmen dieser Arbeit kann auf diese Syntheserouten allerdings nicht näher eingegangen werden.

2.2.3 Reaktivität

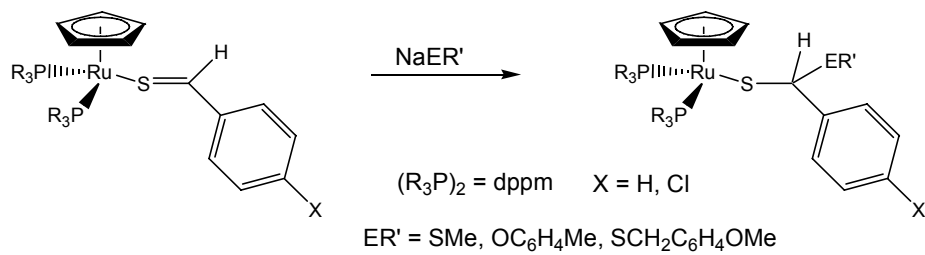
Aufgrund der schwachen S—C- π -Bindung addieren η^1 -koordinierte Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe bereitwillig eine Vielzahl von Nucleophilen.^[31] Dabei erfolgt der Angriff im Gegensatz zu freien Thioaldehyden ausschließlich am Kohlenstoffatom. In Gleichung 19 reagiert ein Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplex mit einem tertiären Phosphan.^[41]

Gleichung 19:



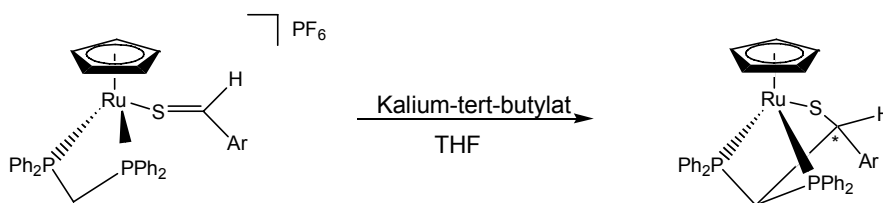
In arbeitskreiseigenen Untersuchungen wurde die Reaktivität in Bezug auf nucleophile Addition an Ruthenium-Komplexen des Typs $[\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}\{\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p\}]$ mit verschiedenen Nucleophilen, wie H^- , PR_3 , RO^- , RS^- , sowie Carbanionen getestet.^[31]

Gleichung 20:



Neben der Einführung externer Nucleophile ist auch der intramolekulare nucleophile Angriff möglich. Bei der Verwendung von dppm-Übergangsmetal-Thioaldehyd-Komplexen führt dies zur Bildung dreizähliger Liganden.^[42]

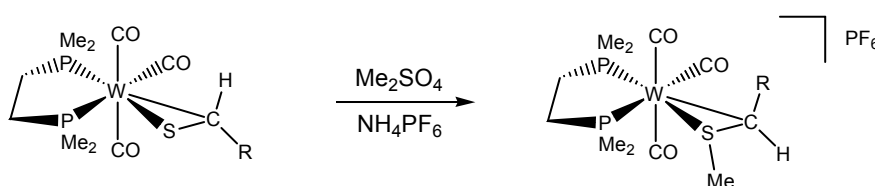
Gleichung 21:



Im Gegensatz zu den η^1 -gebundenen Thioaldehyden reagieren die η^2 -Vertreter problemlos mit Elektrophilen. Diese addieren sich dabei ausschließlich an den Schwefel. Eine Vielzahl an Thioaldehyd-Komplexen mit den Übergangsmetallen Osmium^[43,44], Cobalt^[45-47], Rhodium^[45-48], Titan^[49] und Zirkonium^[50] konnte mit Methyljodid bzw. Methyltriflat umgesetzt werden.

In arbeitskreiseigenen Beiträgen wurden Wolfram-dmpe-Thioaldehyd-Komplexe mit Dimethylsulfat alkyliert.^[51]

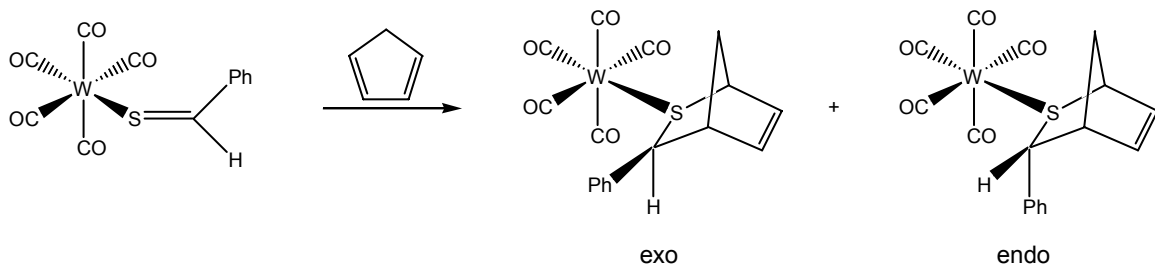
Gleichung 22:



2. Kenntnisstand

Genauso wie die freien Vertreter können auch koordinierte Thioaldehyde Cycloadditionen eingehen. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit der metallkoordinierten Komplexe geringer. η^1 -Thioaldehyd-Liganden reagieren mit verschiedenen 1,3-Dienen, wie 1,3-Cyclohexadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien oder Cyclopentadien unter [4+2]-Cycloaddition. Dabei verlaufen die Reaktionen koordinierter Vertreter im Gegensatz zu freien Thioaldehyden exoselektiv, so dass eher sterische Faktoren als sekundäre Orbital-Wechselwirkungen für die resultierenden Selektivitäten in Betracht gezogen werden müssen. Die Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}]$ mit Cyclopentadien verläuft in einem exo/endo-Verhältnis von 7.3:1.^[10]

Gleichung 23:



3. Aufgabenstellung

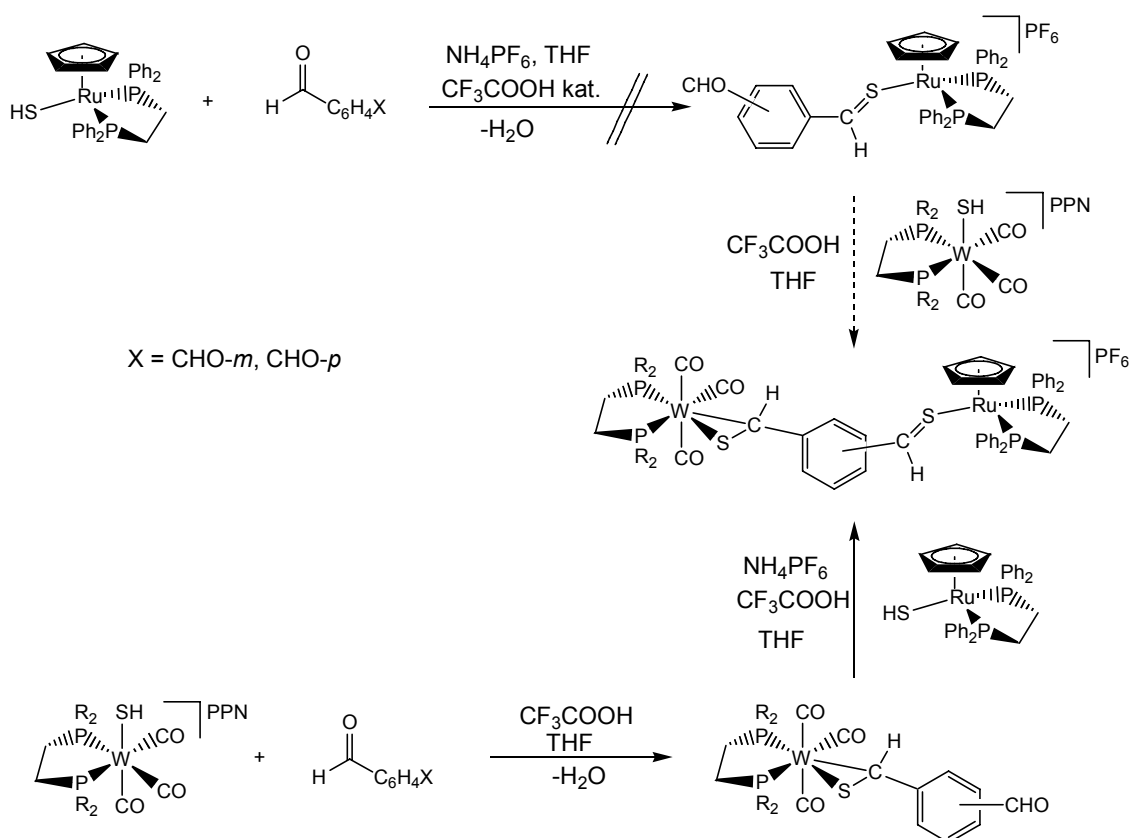
Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Synthese neuer Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe mit zusätzlicher, freier Aldehydfunktion $[W(CO)_3\{R_2P(CH_2)_nPR_2\}(\eta^2-S=C(H)C_6H_4CHO)]$ und deren Charakterisierung. Hierbei sollten *depe* und *dppm* als Chelatphosphane $R_2P(CH_2)_nPR_2$ eingesetzt werden. Darauf aufbauend sollten durch weitere Kondensationsreaktionen mit den Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexen $[Ru(Cp)(dppe)SH]$ und $[Ru(Cp)(dppf)SH]$ neue unsymmetrische Zweikernkomplexe mit Wolfram und Ruthenium als Metallzentren dargestellt werden. An die Charakterisierung dieser Zweikernkomplexe sollten sich schließlich Reaktionsuntersuchungen dieser Verbindungen anschließen. Dabei sollte zum Einen die Reaktivität der Zweikernkomplexe hinsichtlich elektrophiler Additionen an die η^2 -gebundene Thioaldehydfunktion studiert werden. Zum Anderen sollten aber auch Untersuchungen hinsichtlich ihrer Reaktivität in nucleophilen Additionen an die η^1 -gebundene Thioaldehydfunktion durchgeführt werden.

In abschließenden Versuchen sollte untersucht werden, ob sich die am Schwefel methylierten Thioaldehyd-Liganden durch einen Hydrid-Angriff in die entsprechenden Thioether umwandeln lassen und ob sich die Zweikernkomplexe in selektiver Weise in dipolaren Cycloadditionen umsetzen lassen.

4. Diskussion der Ergebnisse

In vorausgehenden Arbeiten hat sich gezeigt, dass die Darstellung der Ruthenium-Wolfram-bis-Thioaldehyd-Zweikernkomplexe durch Kondensationsreaktionen von Wolfram-Thioaldehyd-Komplexen mit Ruthenium-Hydrogensulfidkomplexen gelingt.^[7] Die alternative Syntheseroute, Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe mit Wolfram-Hydrogensulfid-Komplexen in einer Kondensationsreaktion zu den Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexen umzusetzen, scheitert an der erfolglosen Synthese der entsprechenden Ruthenium-Thiobenzaldehyd-Komplexe.

Gleichung 24:

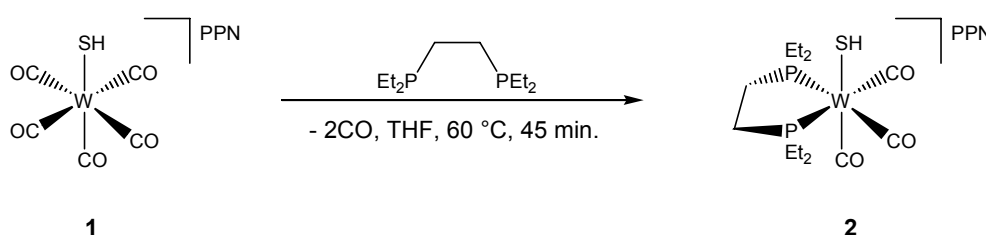


Die für die Umsetzung zu den Zweikernkomplexen benötigten Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe können problemlos aus den Chelat-Hydrogensulfid-Komplexen erhalten werden.^[51]

4.1 Darstellung von [PPN][W(CO)₃(depe)SH]

Um neben den bereits bekannten Wolfram-dppe- und Wolfram-dmpe-Thiobenzaldehyd-Komplexen^[7] auch Komplexe mit depe als Chelatphosphan zu synthetisieren, musste zunächst der Wolframhydrogensulfidkomplex [PPN][W(CO)₃(depe)SH] **2** dargestellt werden. Dies erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von D. J. Darensbourg^[52] nach der Vorschrift von B. Vedder^[51] ausgehend von [PPN][W(CO)₅SH] **1**. Das Chelatphosphan wird in leichtem Überschuss eingesetzt und durch Verdrängung zweier Carbonylgruppen erhält man die Zielverbindung **2** in sehr guter Ausbeute von über 90%.

Gleichung 25:



[PPN][W(CO)₃(depe)SH] fällt analysenrein als gelbes Pulver an. In unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Petrolether ist der Komplex unlöslich. In polaren Medien wie Aceton löst er sich dagegen sehr gut.

Der Komplex liegt in facialer Geometrie vor. Dies steht im Einklang mit bereits vorliegenden Erkenntnissen über vergleichbare Komplexe.^[51] Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakteristische IR-, ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten des Wolframhydrogensulfidkomplexes [PPN][W(CO)₃(depe)SH] **2**

		2
IR(THF)	$\tilde{\nu}$ (CO)	1892, 1796, 1751
³¹ P-NMR (CD ₃ CN)	depe	31.3 (s, ¹ J(P,W) = 198 Hz)

		2
¹ H-NMR (CD ₃ CN)	WSH	-4.06 (t, 1H, ³ J(P,H) = 7.8 Hz, ² J(W,H) = 2.3 Hz)
¹³ C-NMR (CD ₃ CN)	PCH ₂ CH ₂ P	25.5 (dd, ¹ J(P,C) = 21 Hz, ² J(P,C) = 17 Hz)

Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen die Phosphorkerne des Chelatphosphans als Singulett mit zwei Wolframsatelliten. Dies zeigt ihre Äquivalenz und beweist, dass der Komplex in Lösung facial vorliegt. Bei meridionaler Geometrie würden die Phosphorkerne aufgrund ihrer Nichtäquivalenz als zwei Dubletts auftreten.

Das Hydrogensulfidproton kommt analog zu vergleichbaren Komplexen bei -4.06 ppm stark hochfeldverschoben zum Vorschein und spaltet zu einem Triplett mit einer ³J(P,H)-Kopplung von 7.8 Hz auf.

Im IR-Spektrum treten drei Banden auf, die in etwa gleich stark sind und ebenfalls auf die faciale Struktur hinweisen. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, dem Pentacarbonyl-Hydrogensulfid-Komplex **1**, sind die Carbonylbanden erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies resultiert aus der stärkeren Rückbindung des Metalls zu den Carbonylliganden, welche durch die Koordination des Chelatphosphans und der damit verbundenen erhöhten Elektronendichte verursacht wird. Die Positionen der Absorptionsbanden entsprechen denen der analogen dmpe-substituierten Spezies, so dass man auf eine ähnlich starke σ-Donorfähigkeit schliessen kann.^[51]

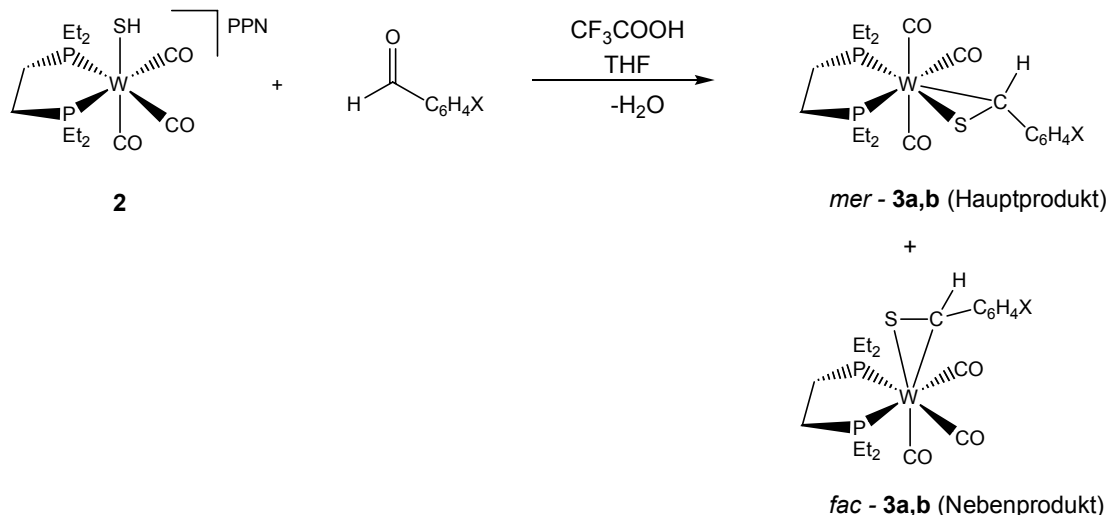
4.2 Darstellung der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe

4.2.1 Darstellung der Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO}]

Die Komplexe werden in Analogie zu arbeitskreiseigenen Beiträgen^[7,51] durch Kondensationsreaktionen mit Isophthaldialdehyd bzw. Terephthaldialdehyd gewonnen. Dabei wird der depe-Wolfram-Hydrogensulfid-Komplex [PPN][W(CO)₃(depe)(SH)] **2** mit einem geringen Überschuß des jeweiligen Dialdehyds und einer dem Ausgangskomplex äquimolaren Menge an

Trifluoressigsäure versetzt, wobei eine sofortige Verfärbung der Lösung beim *meta*-Produkt (**3a**) ins orangerote bzw. beim *para*-Produkt (**3b**) ins dunkelrote eintritt. Säulenchromatographische Aufarbeitung liefert die Thiobenzaldehyd-Komplexe **3a,b** als orangerote bzw. rote Kristallpulver in guten Ausbeuten.

Gleichung 26:



Verbindung	X
3a	CHO- <i>m</i>
3b	CHO- <i>p</i>

Die Thiobenzaldehyd-Komplexe **3a,b** liegen in Lösung sowohl in meridionaler als auch in facialer Form vor. Der Thiobenzaldehyd-Ligand tritt dabei stets η^2 -gebunden auf. Das faciale Isomer ist jedoch in einem so geringen Anteil vorhanden, dass es nur anhand einer schwachen Bande im IR-Spektrum detektiert werden kann. NMR-spektroskopisch wird dieses Isomer nicht detektiert und der prozentuale Anteil kann somit nicht mittels Integration bestimmt werden.

In der Tabelle 2 sind die wichtigsten IR-, ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der meridionalen Isomere aufgeführt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2: Charakteristische IR-, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Thiobenzaldehyd-Komplexe $mer\text{-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}\}]$ **3a,b**

		3a	3b
IR (THF)	$\tilde{\nu}$ (CO)	1994, 1918, 1870	1995, 1921, 1870
	$\tilde{\nu}$ (CHO)	1699	1695
^{31}P -NMR (C_6D_6)	depe	35.2 (d, $J(\text{P,P}) = 16$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 218$ Hz), 37.1 (d, $J(\text{P,P}) = 16$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 197$ Hz)	35.1 (d, $J(\text{P,P}) = 23$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 215$ Hz), 37.4 (d, $J(\text{P,P}) = 21$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 198$ Hz)
^1H -NMR (C_6D_6)	WS=CH	5.59 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.7$ Hz)	5.55 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.6$ Hz)
	CHO	9.88 (s)	9.68 (s)
^{13}C -NMR (C_6D_6)	WS=CH	49.5 (s)	49.7 (s)
	CHO	192.1 (s)	190.7 (s)

Die ^{31}P -Spektren zeigen jeweils zwei scharfe Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung zwischen 16 und 23 Hz, was die Nichtäquivalenz der Phosphorkerne belegt. Aufgrund der meridionalen Struktur besitzen die Wolframsatelliten beider Phosphorresonanzen unterschiedliche $^1J(\text{P,W})$ -Kopplungskonstanten von ca. 200 Hz und ca. 220 Hz.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Thioaldehyd-Proton bei für η^2 -Bindungen charakteristischen Werten von 5.55 ppm und 5.59 ppm. Die Signale von Protonen η^1 -gebundener Thiobenzaldehyde treten im Allgemeinen bei tieferen Feldern zwischen 9 und 10 ppm auf. Wie schon bei B. Vedder beschrieben, zeigen die Thioaldehyd-Protonen dieser Komplexe eine durch den Chelatliganden depe bedingte Aufspaltung zum Dublett und nicht wie erwartet zum Dublett von Dubletts. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nur ein Phosphoratom koppelt. Die Kopplung mit dem zweiten Phosphorkern wird nicht beobachtet, da der mit ihm eingeschlossene Diederwinkel nahe 90° liegt und die Konstante dieser Kopplung für diesen Fall nach der Regel von Karplus sehr klein wird und gegen Null geht.^[53]

Im ^{13}C -Spektrum werden die Signale der Thioaldehyd-Kohlenstoffatome als Singulett bei für η^2 -Bindungen typischen Werten von 49.5 ppm bzw. 49.7 ppm detektiert.

In den Infrarotspektren wird die meridionale Anordnung der Carbonylliganden durch das charakteristische Bandenmuster schwach – stark – sehr stark belegt. Aufgrund der stärkeren Rückbindung vom Metall zum Thioaldehydliganden im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2**, treten die Carbonylbanden der Komplexe zu um ca. 100 – 120 cm^{-1} höheren Wellenzahlen verschoben auf.

Von den Verbindungen **3a** und **3b** konnten für eine Diffraktometermessung geeignete klare, rote Kristalle aus THF und Pentan (**3a**) bzw. aus Benzol und Pentan (**3b**) erhalten werden (Abb. 4, 5). In der Elementarzelle lag jeweils das meridionale Isomer vor.

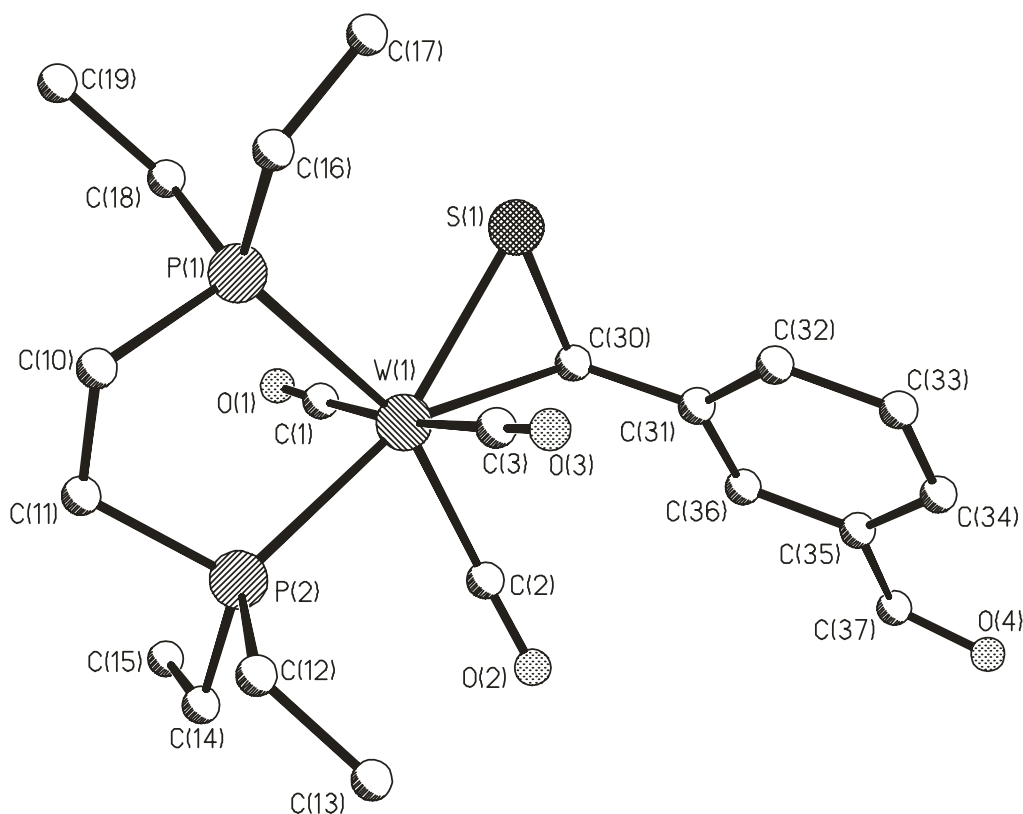


Abb. 4: Molekülstruktur von $mer\text{-}[W(CO)_3(depe)\{\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m\}]$ (**3a**)

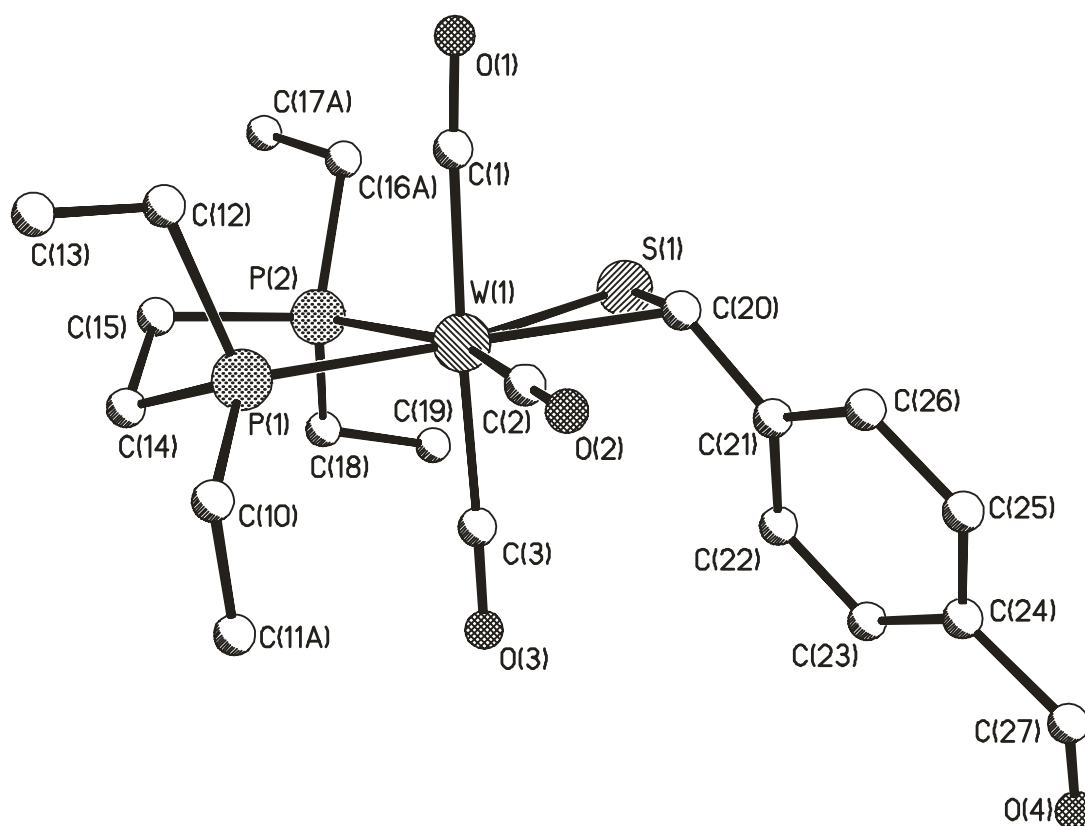


Abb. 5: Molekülstruktur von $mer\text{-}[W(CO)_3(\text{depe})\{\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{CHO-p}\}]$ (**3b**)

Die Verbindungen **3a** und **3b** zeigen keine strukturellen Anomalien im Vergleich mit literaturbekannten Wolfram-dmpe-Thioaldehyd-Komplexen.^[51,54] Der Kristall liegt jeweils in einer verzerrt-pentagonalen Bipyramide mit dem Wolframatom im Zentrum vor. Der Thioaldehydligand nimmt dabei zwei benachbarte Eckpunkte der Grundfläche ein und das Schwefelatom des Thioaldehydliganden steht in Nachbarschaft zum Phosphorchelatliganden. Innerhalb der fünfeckigen Grundfläche zeigt der S–W–C-Winkel des durch den Thiocarbonylliganden aufgespannten Dreirings eine Divergenz auf. Während die anderen Winkel benachbarter Liganden in der Größenordnung von ca. 80° liegen, nimmt er einen deutlich kleineren Wert ein. Die beiden W–P-Bindungen unterscheiden sich bei **3a** mit Werten von 2.4758 Å bzw. 2.5098 Å und bei **3b** mit Werten von 2.453 Å bzw. 2.5134 Å geringfügig in ihrer Länge. Dies könnte durch sterische Effekte sowie eine schlechtere konjugative Wechselwirkung aufgrund des *trans*-ständigen CO-Liganden verursacht werden. Die C–S-Bindungslängen von 1.747 Å (**3a**) bzw. 1.745 Å (**3b**) zeigen, wie durch Vergleich mit literaturbekannten C–S-Einfach- und C–S-Doppelbindungslängen hervorgeht,^[41] die Eigenschaft einer partiellen Doppelbindung mit überwiegendem Einfachbindungscharakter.

Die anschließenden Tabellen 3–6 geben eine Übersicht über die wichtigsten Bindungsabstände und –winkel der Verbindungen **3a,b**, wobei die Standardabweichungen in Klammern angefügt sind. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungsparameter findet sich im Anhang.

Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen von **3a**

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W(1) – S(1)	2.4922(8)	W(1) – P(1)	2.5098(7)
W(1) – C(30)	2.312(3)	W(1) – P(2)	2.4758(8)
W(1) – C(1)	2.019(3)	S(1) – C(30)	1.747(3)
W(1) – C(2)	2.009(3)	C(30) – C(31)	1.481(4)
W(1) – C(3)	2.016(3)	C(35) – C(37)	1.469(4)

Tabelle 4: Wichtige Bindungswinkel von **3a**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
S(1)–W(1)–C(30)	42.43(7)	P(1)–W(1)–P(2)	78.91(2)
S(1)–W(1)–C(1)	87.90(8)	P(2)–W(1)–C(1)	90.88(8)
P(1)–W(1)–S(1)	83.82(2)	C(1)–W(1)–C(30)	77.5(2)

Tabelle 5: Wichtige Bindungslängen von **3b**

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W(1) – S(1)	2.4904(19)	W(1) – P(1)	2.453(2)
W(1) – C(20)	2.297(5)	W(1) – P(2)	2.5134(17)
W(1) – C(1)	2.010(6)	S(1) – C(20)	1.745(6)
W(1) – C(2)	2.006(6)	C(20) – C(21)	1.480(8)
W(1) – C(3)	2.009(5)	C(24) – C(27)	1.467(9)

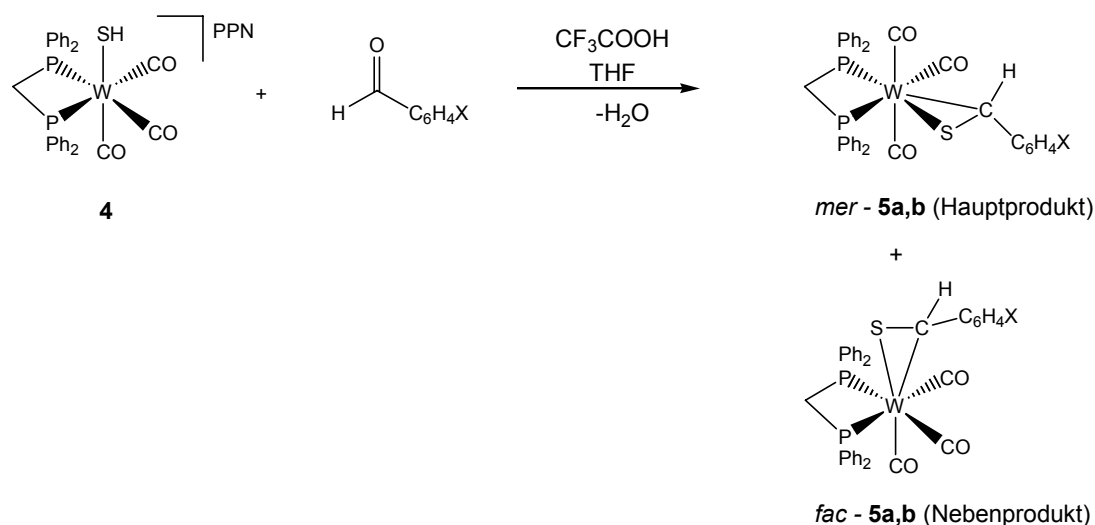
Tabelle 6: Wichtige Bindungswinkel von **3b**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
S(1)–W(1)–C(20)	42.50(15)	P(1)–W(1)–P(2)	78.29(5)
S(1)–W(1)–C(1)	86.4(2)	P(2)–W(1)–C(1)	91.73(18)
P(2)–W(1)–S(1)	85.40(5)	C(1)–W(1)–C(20)	84.0(2)

4.2.2 Darstellung der Wolfram-dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}\}]$

Die Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe **5a,b** mit dem Chelatphosphan Bis(di phenylphosphino)methan werden wie auch die bereits synthetisierten dppe-, dmpe- und depe-Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe^[7] durch eine Kondensationsreaktion gewonnen. Dabei wird zum Ausgangskomplex $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\text{SH}]$ **4**, welcher ebenfalls aus der Umsetzung des Chelatphosphans mit $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}]$ erhalten werden kann, ein leichter Überschuss an Isophthal- bzw. Terephthaldialdehyd sowie Trifluoressigsäure gegeben. Es tritt ein sofortiger Farbumschlag der Lösung von gelb nach rot-braun ein und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden die Thiobenzaldehyd-Komplexe als gelb-braunes (**5a**) bzw. rot-braunes Pulver (**5b**) erhalten. Die Ausbeuten sind jedoch niedrig und mit 24% bzw. 15% deutlich geringer als bei den schon bekannten Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexen.

Gleichung 27:



Verbindung	X
5a	CHO- <i>m</i>
5b	CHO- <i>p</i>

Die Komplexe **5a,b** treten in Lösung sowohl in meridionaler als auch in facialer Form auf. Wie schon im Falle der depe-Verbindungen **3a,b** überwiegt das *mer*-Isomer. Der faciale Anteil kann anhand einer schwachen Bande im IR-Spektrum detektiert werden. Zur Bestimmung des prozentualen Gehalts der beiden Formen erlauben die spektroskopischen Daten wiederum keine Aussage.

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der meridionalen Hauptisomere *mer-5a,b* finden sich in Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7: Charakteristische IR-, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Thiobenzaldehyd-Komplexe *mer*- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}\}]$ **5a,b**

		5a	5b
IR	$\tilde{\nu}$ (CO)	2015, 1933, 1903	2011, 1935, 1901
(THF)	$\tilde{\nu}$ (CHO)	1700	1697

		5a	5b
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	dppm	-33.7 (d, $J(P,P) = 12$ Hz, $^1J(P,W) = 185$ Hz), -27.9 (d, $J(P,P) = 12$ Hz, $^1J(P,W) = 188$ Hz)	-33.6 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 187$ Hz), -28.1 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 188$ Hz)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	WS=CH CHO	5.20 (d, $^3J(P,H) = 2.7$ Hz) 10.0 (s)	5.32 (d, $^3J(P,H) = 2.9$ Hz) 9.93 (s)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	WS=CH CHO	50.5 (s) 192.4 (s)	50.9 (s) 191.8 (s)

Die Daten der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5a,b** entsprechen weitestgehend denen der depe-Derivate **3a,b** und wurden analog zugeordnet. Im ¹H-NMR erscheint das Thioaldehyd-Proton mit 5.20 ppm bzw. 5.32 ppm in einem für η^2 -Koordination des Thiobenzaldehydliganden charakteristischen Bereich.

Die Verschiebungen der Wolframthioaldehyd-Kohlenstoffatome weisen als Singulett bei 50.5 ppm bzw. 50.9 ppm ebenfalls für η^2 -Bindungen typische Werte auf.

Analog zu den Phosphorresonanzen der depe-Vertreter zeigen auch die Phosphorkerne der Komplexe **5a,b** Nichtäquivalenz und treten als zwei scharfe Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 12 bzw. 15 Hz auf. Die Wolframsatelliten weisen Kopplungen von ca. 187 Hz mit den Phosphoratomen auf.

Die IR-spektroskopischen Daten von **5a,b** entsprechen denen der depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe **3a,b** und bestätigen die η^2 -Bindung. Die um ca. 10 – 30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschobenen Banden erklären sich durch das im Vergleich zu depe niedrigere Donorvermögen des dppm-Chelatliganden.

4.2.3 Strukturbestimmung von *mer*-[W(CO)₃(dppe){ η^2 -S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}] (**6b**)

Von der bereits im Rahmen vorheriger Arbeiten^[7] synthetisierten Verbindung **6b** konnten für eine Diffraktometermessung geeignete klare, rote Kristalle aus THF und Pentan erhalten werden (Abb. 6). In der Elementarzelle lag das meridionale Isomer vor.

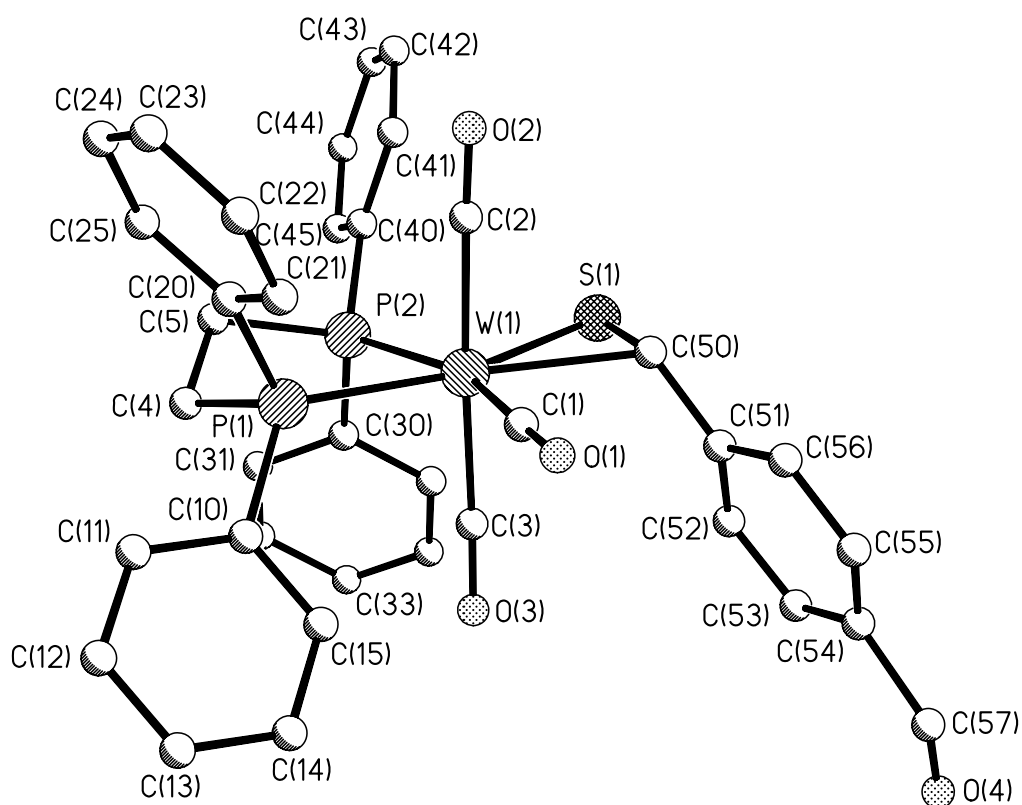


Abb. 6: Molekülstruktur von $mer\text{-}[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{CHO-p}\}]$ (**6b**)

Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefasst, wobei die Standardabweichungen in Klammern angegeben sind. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungsparameter ist im Anhang angefügt.

Tabelle 8: Wichtige Bindungslängen von **6b**

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W(1) – S(1)	2.4893(14)	W(1) – P(1)	2.4747(13)
W(1) – C(50)	2.329(7)	W(1) – P(2)	2.5294(14)
W(1) – C(1)	2.019(6)	S(1) – C(50)	1.749(9)
W(1) – C(2)	2.028(7)	C(50) – C(51)	1.462(9)
W(1) – C(3)	2.017(6)	C(54) – C(57)	1.497(11)

Tabelle 9: Wichtige Bindungswinkel von **6b**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
S(1)–W(1)–C(50)	42.4(2)	P(1)–W(1)–P(2)	79.73(4)
S(1)–W(1)–C(2)	87.74(17)	P(1)–W(1)–C(1)	81.87(17)
P(2)–W(1)–S(1)	81.73(5)	C(1)–W(1)–C(50)	74.5(3)

Analog zu den bereits diskutierten Strukturen bekannter Wolfram-dmpe- und Wolfram-depe-Thioaldehyd-Komplexe bildet auch hier die Koordinationssphäre des Wolframatoms eine pentagonal bipyramidale Struktur mit C(2) und C(3) in axialer Stellung und einem C–W–C-Winkel von annähernd 180°. Außerdem erkennt man, dass das Schwefelatom des Thioaldehydliganden zum Phosphorchelatliganden in Nachbarschaft steht. Das alternative denkbare Rotamer, das durch Drehung des Thioaldehydliganden um 180° entstehen würde, ist vermutlich instabiler und kann somit nicht beobachtet werden.^[54] Die C–S-Bindungslänge entspricht auch bei diesem Komplex mit einem Wert von 1.749 Å einer partiellen Doppelbindung mit überwiegendem Einfachbindungscharakter.

4.3 Darstellung der Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe

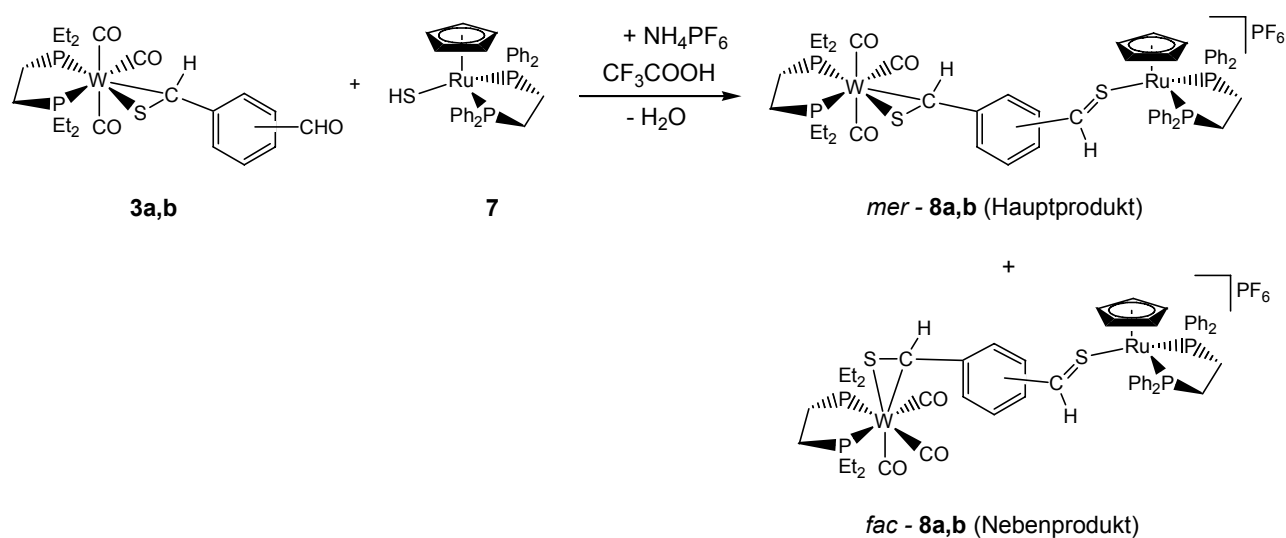
4.3.1 Darstellung der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$

Durch Umsetzung der bereits beschriebenen Wolfram-Chelatphosphan-Komplexe **3a,b** mit dem Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplex $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ **7** ist es möglich, unsymmetrische Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe zu generieren. Die Komplexe werden unter Säurekatalyse durch eine Kondensationsreaktion dargestellt. Zu einer Lösung von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ **7** in THF wird ein geringer Überschuss des jeweiligen Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexes **3a** bzw. **3b**, Ammoniumhexafluorophosphat und Magnesiumsulfat gegeben. Anschließend wird eine dem Ruthenium-Komplex äquimolare Menge an Trifluoressigsäure zugetropft. Die Umsetzung zum *para*-Isomer **8b** verlief bei äquimolarem Einsatz von Trifluoressigsäure unvollständig, was mehrfache Wiederholung des Reinigungsprozesses erforderte und die niedrige Ausbeute erklärt. Das Produkt fällt

als intensiv gefärbtes violettes Kristallpulver an. Die Umsetzung zum *meta*-Isomer **3a** erfolgte mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure und verlief mit sehr guter Ausbeute eines dunkelroten Pulvers.

Nach chromatographischer Aufarbeitung werden die Komplexe **8a,b** als violette bzw. dunkelrote Kristallpulver erhalten.

Gleichung 28:



Verbindung	Stellung am Benzolring
8a	<i>m</i>
8b	<i>p</i>

Die Zweikernkomplexe **8a,b** gleichen in der strukturellen Anordnung der Liganden um das Wolfram-Metallzentrum ihren einkernigen Vorläuferkomplexen und liegen nebeneinander sowohl in meridionaler als auch in facialer Form vor. Die Gegenwart des facialen Isomers wird durch eine schwache Bande im IR-Spektrum detektiert. Der prozentuale Anteil der beiden Isomere ist anhand der spektroskopischen Daten nicht bestimmbar.

Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die wichtigsten IR-, ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der meridionalen Isomere.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 10: Charakteristische IR-, ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der meridionalen Zweikernkomplexe $\text{mer-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ **8a,b**

		8a	8b
IR (THF)	$\tilde{\nu}$ (CO)	1992, 1918, 1868	1995, 1919, 1870
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdepe	35.6 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 213$ Hz), 37.6 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 196$ Hz)	35.5 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 16$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 210$ Hz), 37.9 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 16$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 200$ Hz)
	Rudppe	79.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 25$ Hz), 80.0 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 25$ Hz)	79.8 (s)
^1H -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	4.76 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.5$ Hz)	4.95 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.3$ Hz)
	C_5H_5	5.22 (s)	5.20 (s)
	RuS=CH	9.69 (s)	9.58 (s)

Die ^{31}P -Spektren der Komplexe **8a,b** enthalten neben den zwei scharfen Dubletts des Wolfram-depe-Chelatliganden zusätzlich Signale des Ruthenium-dppe-Liganden. Das *m*-Produkt **8a** zeigt ein AB-System bei Werten von 79.7 und 80.0 ppm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Phosphoratome magnetisch nicht äquivalent sind. Die Kopplung zwischen den beiden Kernen beträgt 25.0 Hz. Das *p*-Produkt **8b** zeigt nur ein Signal bei 79.8 ppm.

Im ^1H -Spektrum erscheinen neben den Wolfram-Thioaldehyd-Protonen bei 4.76 bzw. 4.95 ppm auch die Ruthenium-Thioaldehyd-Protonen. Mit Werten von 9.69 bzw. 9.58 ppm liegen diese in einem für η^1 -Bindungen typischen Bereich. Die Signale für den Cp-Liganden am Ruthenium-Metallzentrum liegen bei 5.22 und 5.20 ppm.

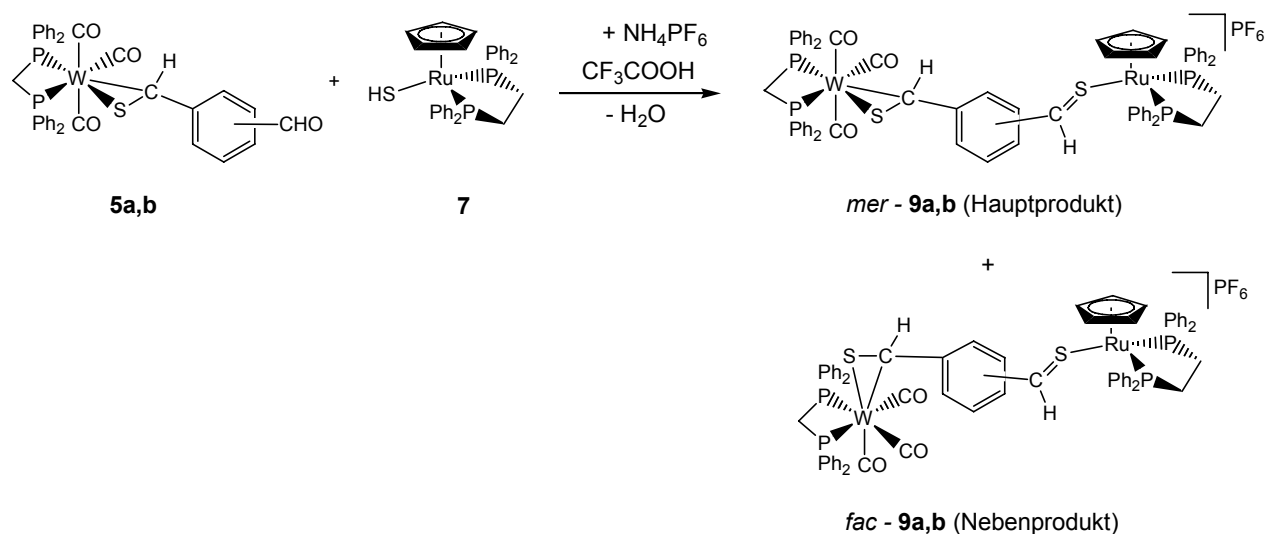
Das ^{13}C -Spektrum konnte nicht ausgewertet werden, da sich die Probe in Lösung zersetzte.

Die Daten der Infrarotspektren entsprechen denen der einkernigen Wolfram-Komplexe **3a,b** und können analog interpretiert werden.

4.3.2 Darstellung der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$

Die Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ **9a,b** können analog zu den Komplexen **8a,b** dargestellt werden. Als Ausgangsverbindungen dienen die Wolfram-dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe **5a,b** und der Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplex **7**. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten wurden zwei Äquivalente Trifluoressigsäure eingesetzt. Säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte den *meta*-Zweikernkomplex **9a** als dunkelrotes und den *para*-Zweikernkomplex **9b** als violetteres Pulver. Die Ausbeuten waren jedoch niedriger als bei den bereits synthetisierten Zweikernkomplexen.

Gleichung 29:



Verbindung	Stellung am Benzolring
9a	<i>m</i>
9b	<i>p</i>

Auch hier liegen beide Komplexe hinsichtlich der Ligandenanordnung am Wolframatom sowohl in meridionaler als auch in facialer Form vor. Im Gegensatz zum überwiegenden *mer*-Isomer, wird der faciale Anteil nur durch eine schwache

4. Diskussion der Ergebnisse

Bande im IR-Spektrum registriert. Anhand der spektroskopischen Daten kann der prozentuale Gehalt der beiden Isomere nicht bestimmt werden.

In Tabelle 11 sind die wichtigsten IR-, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der *mer*-Komplexe **9a,b** zusammengefasst.

Tabelle 11: Charakteristische IR-, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der meridionalen Zweikernkomplexe *mer*- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ **9a,b**

		9a	9b
IR (THF)	$\tilde{\nu}$ (CO)	2014, 1929, 1898	2014, 1936, 1900
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdppm	-33.8 (d, $J(\text{P,P}) = 12$ Hz), -28.0 (d, $J(\text{P,P}) = 12$ Hz)	-33.9 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz), -28.2 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz)
	Rudppe	79.9 (d, $J(\text{P,P}) = 35$ Hz) 80.1 (d, $J(\text{P,P}) = 35$ Hz)	79.8 (s)
^1H -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	5.20 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.9$ Hz)	5.02 (d, $^3J(\text{P,H}) = 3.2$ Hz)
	C_5H_5	5.18 (s)	5.07 (s)
	RuS=CH	9.85 (s)	9.46 (s)
^{13}C -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	50.8 (s)	51.8 (s)
	C_5H_5	87.0 (s)	86.0 (s)
	RuS=CH	193.3 (m)	193.3 (m)

Die Daten der ^1H -NMR-Spektren von **9a,b** entsprechen weitestgehend denen der Komplexe **8a,b** und wurden analog zugeordnet. Die Wolfram-Thioaldehyd-Protonen erscheinen bei 5.20 ppm und 5.02 ppm und somit bei etwas tieferem Feld. Die Kopplung mit dem dppm-Chelatliganden führt zu einer Aufspaltung zum Dublett und beträgt 2.9 bzw. 3.2 Hz. Die Ruthenium-Thioaldehyd-Protonen erscheinen als Singuletts bei für η^1 -Bindungen typischen Werten von 9.85 und 9.46 ppm.

Die ^{13}C -Signale der Wolfram-Thioaldehyd-Kohlenstoffe liegen bei 50.8 und 51.8 ppm und sprechen für die erwartete η^2 -Bindung. Der Ruthenium-Thioaldehyd-Kohlenstoff wird als Multiplett bei 193.3 ppm detektiert. Die weite Tieffeld-Verschiebung ist ein Indiz für die η^1 -Thioaldehyd-Bindung.

Die ^{31}P -spektroskopischen Daten der Wolfram-dppm-Einheit von **5a,b** sind auf die Komplexe **9a,b** übertragbar. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen der zwei scharfen Dubletts betragen 12 bzw. 15 Hz. Zusätzlich werden die Ruthenium-dppe-Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. Ähnlich wie bei **8a** spalten die dppe-Signale von **9a** zu einem AB-System auf. Die Phosphoratome der *m*-Verbindung sind somit nicht magnetisch äquivalent. Die Signale liegen bei 79.9 und 80.1 ppm. Die Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen beträgt 35 Hz. Für den dppe-Liganden des *p*-Produktes **9b** ist ein Signal bei 79.8 zu verzeichnen.

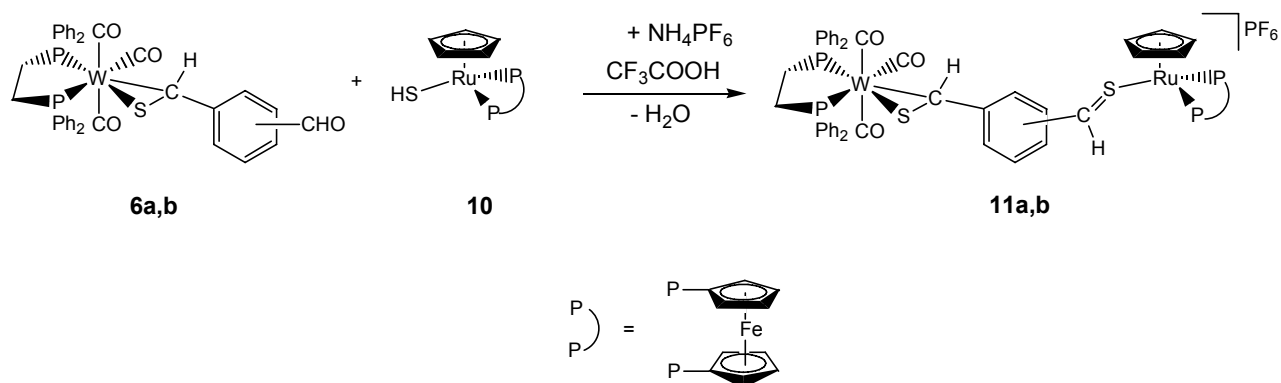
Die Infrarotspektren zeigen im Vergleich zu den einkernigen Komplexen **5a,b** keine Besonderheiten und können analog interpretiert werden. Durch das Bandenmuster wird die meridionale Anordnung der Carbonylliganden bestätigt.

4.3.3 Darstellung der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}\text{(H)C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppf})][\text{PF}_6]$

Bei den bisher synthetisierten Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexen wurden die Chelatphosphane lediglich auf der Wolframseite variiert. Durch Einsatz von $[\text{CpRu}(\text{dppf})(\text{SH})]$ anstelle von $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ können die entsprechenden dppf-Vertreter dargestellt werden. Die Umsetzung erfolgt analog $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ durch eine Kondensationsreaktion unter Säurekatalyse. Dabei wird zu einer Lösung von $[\text{CpRu}(\text{dppf})(\text{SH})]$ **10** in THF ein geringer Überschuss des jeweiligen Wolfram-dppe-Thiobenzaldehyd-Komplexes **6a,b** sowie Ammoniumhexafluorophosphat und Magnesiumsulfat gegeben. Im Anschluss wird eine dem Ruthenium-Komplex äquimolare Menge an Trifluoressigsäure zugetropft, wodurch eine Verfärbung der Reaktionslösung von orangerot nach violett eintritt. Die anschließende chromatographische Aufarbeitung liefert die Komplexe **11a,b** als violette bzw. tiefviolette Kristallpulver in guten Ausbeuten.

4. Diskussion der Ergebnisse

Gleichung 30:



Verbindung	Stellung am Benzolring
11a	<i>m</i>
11b	<i>p</i>

Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **11a,b** sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppf})][\text{PF}_6]$ **11a,b**

		11a	11b
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdppe	40.8 (d, $J(\text{P,P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 203$ Hz), 42.6 (d, $J(\text{P,P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 225$ Hz)	41.4 (d, $J(\text{P,P}) = 13$ Hz), 42.2 (d, $J(\text{P,P}) = 13$ Hz)
	Rudppf	51.2 – 52.6 (m)	52.1 (m)
^1H -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	5.19 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.4$ Hz)	5.31 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.7$ Hz)
	C_5H_5	4.82 (s)	4.90 (s)
	RuS=CH	10.2 (s)	10.1 (s)

		11a	11b
¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton)	WS=CH	49.8 (s)	51.0 (s)
	C ₅ H ₅	87.2 (s)	87.0 (s)
	RuS=CH	konnte nicht detektiert werden	konnte nicht detektiert werden

Die NMR-Signale der Ruthenium-dppf-Wolfram-dppe-Zweikernkomplexe sind vergleichbar mit den bereits diskutierten Zweikernkomplexen.

Die ³¹P-Spektren enthalten neben den zwei scharfen Dubletts des Wolfram-dppe-Chelatliganden zusätzlich Signale des Ruthenium-dppf-Liganden. Beide Verbindungen zeigen ein Multiplett bei Werten von ca. 50 ppm, was den Verschiebungen ähnlicher einkerniger Ruthenium-dppf-Komplexen entspricht.^[55] Bei Verbindung **11a** werden die Wolframsatelliten detektiert und weisen Kopplungen von 203 bzw. 225 Hz mit den Phosphoratomen auf.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Ruthenium-Thioaldehyd-Proton mit Werten von knapp über 10 ppm etwas mehr tieffeldverschoben als bei den bisher diskutierten Zweikernkomplexen, aber immer noch im für η¹-Bindungen charakteristischen Bereich.

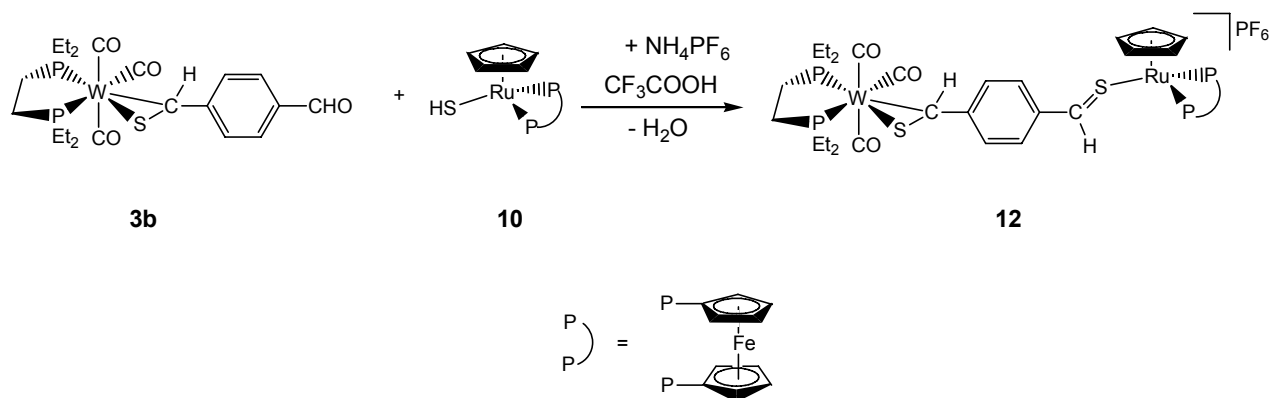
Die ¹³C-Spektren können analog den Daten schon bekannter ähnlicher Komplexe zugeordnet werden. Die Thioaldehyd-Kohlenstoffatome auf der Rutheniumseite konnten nicht detektiert werden.

4.3.4 Darstellung des Zweikernkomplexes [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-p-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF₆]

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde auch der Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplex **3b** mit [CpRu(dppf)(SH)] **10** umgesetzt. Der resultierende Ruthenium-dppf-Wolfram-depe-Zweikernkomplex **12** kann als rotes Pulver in guter Ausbeute erhalten werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Gleichung 31:



Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung **12** sind in Tabelle 13 wieder gegeben.

Tabelle 13: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppf})][\text{PF}_6]$ **12**

		12
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdepe	35.4 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 16$ Hz), 37.9 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 16$ Hz)
	Ru dppf	48.1 – 52.1 (m)
^1H -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	4.95 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.5$ Hz)
	C_5H_5	5.11 (s)
	RuS=CH	9.75 (s)
^{13}C -NMR (d_6 -Aceton)	WS=CH	47.7 (s)
	C_5H_5	84.5 (s)
	RuS=CH	konnte nicht detektiert werden

Die Spektren können in Analogie zu den beschriebenen Ruthenium-dppf-Wolfram-dppe-Zweikernkomplexen **11a,b** interpretiert werden. Mit Werten von ca. 50 ppm erscheint der dppf-Chelatligand als Multiplett im ^{31}P -Spektrum.

Die ^1H -NMR-Daten entsprechen weitestgehend denen vorangegangener Komplexe und können analog zugeordnet werden.

Das Ruthenium-Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom konnte nicht im ^{13}C -Spektrum detektiert werden.

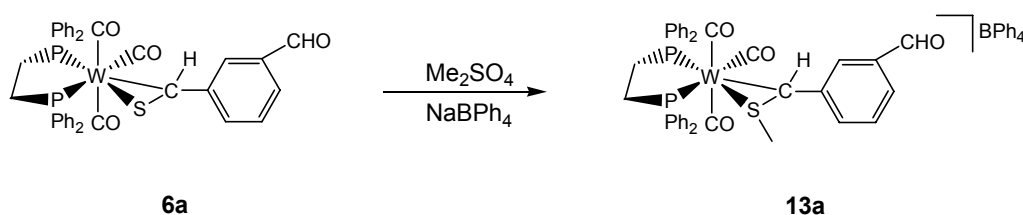
4.4 Reaktionen der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexe

4.4.1 Umsetzungen mit Me_2SO_4

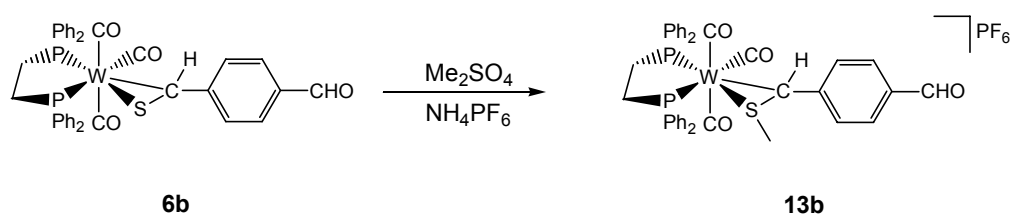
Wie schon in Kapitel 2.2.3 erwähnt, reagieren η^2 -gebundene Wolfram-Thioaldehyd-Komplexe problemlos mit Elektrophilen. In Anlehnung an die Arbeiten von B. Vedder^[51] sollten entsprechende Methylierungsreaktionen mit Dimethylsulfat an den Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexen durchführbar sein.

Die Umsetzung von **6a,b** mit Dimethylsulfat in Benzol und anschließende Umsalzung zum BPh_4^- - bzw. PF_6^- -Salz führt zu den am Schwefel methylierten Thiobenzaldehyd-Komplexen **13a,b** (Gleichungen 32, 33).

Gleichung 32:



Gleichung 33:



4. Diskussion der Ergebnisse

Die Verbindungen werden als braun-gelbe Kristallpulver in Ausbeuten von 77 bis 85% erhalten. Sie sind löslich in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Aceton, unlöslich dagegen in unpolaren Medien wie Diethylether und Pentan. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Einkernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m)\}][\text{BPh}_4]$ **13a** und $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}p)\}][\text{PF}_6]$ **13b**

		13a	13b
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	dppe	36.3 (d, $J(\text{P,P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 200$ Hz), 36.7 (d, $J(\text{P,P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 203$ Hz)	36.2 (d, $J(\text{P,P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 197$ Hz), 36.7 (d, $J(\text{P,P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 206$ Hz)
^1H -NMR (d_6 -Aceton)	WS(CH_3)	3.84 (s)	3.85 (s)
	WS=CH	5.21 (s)	5.51 (s)
	CHO	9.88 (s)	9.83 (s)
^{13}C -NMR (d_6 -Aceton)	WS(CH_3)	27.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2$ Hz)	27.6 (s)
	WS=CH	47.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz)	46.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz)
	CHO	192.6 (s)	192.0 (s)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der am Schwefel methylierten Komplexe können analog zu den unmethylierten Einkernkomplexen interpretiert werden. Die Verschiebungen von 5.21 ppm bzw. 5.51 ppm der Thioaldehydprotonen bestätigen die η^2 -Koordination. Zusätzlich erscheinen die Methylgruppen am Schwefel als Singuletts bei Werten von 3.84 ppm und 3.85 ppm. Die Signale der freien Aldehydgruppen werden bei gewohnt tieffeldigen Verschiebungen von 9.88 ppm und 9.83 ppm detektiert.

Im ^{13}C -Spektrum treten die Singuletts der Thioaldehyd-Kohlenstoffatome bei η^2 -typischen Werten von 47.4 ppm und 46.3 ppm auf. Die Signale der Methylgruppen liegen bei 27.6 ppm.

Die Phosphoresonanzen von **13a,b** treten im ^{31}P -NMR-Spektrum als zwei Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 14 Hz auf und zeigen somit analog zu

den Verbindungen **6a,b** eine Nichtäquivalenz der Phosphorkerne auf. Die Wolfram-Satelliten treten mit Kopplungen von ca. 200 Hz mit den Phosphoratomen auf.

Von den Verbindungen **13a** und **13b** konnten für eine Diffraktometermessung geeignete klare, gelbe Kristalle aus THF und Pentan erhalten werden (Abb. 7, 8). In der Elementarzelle lag jeweils das meridionale Isomer vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in den Abbildungen 7 und 8 das BPh_4^- bzw. das PF_6^- -Gegenion weggelassen.

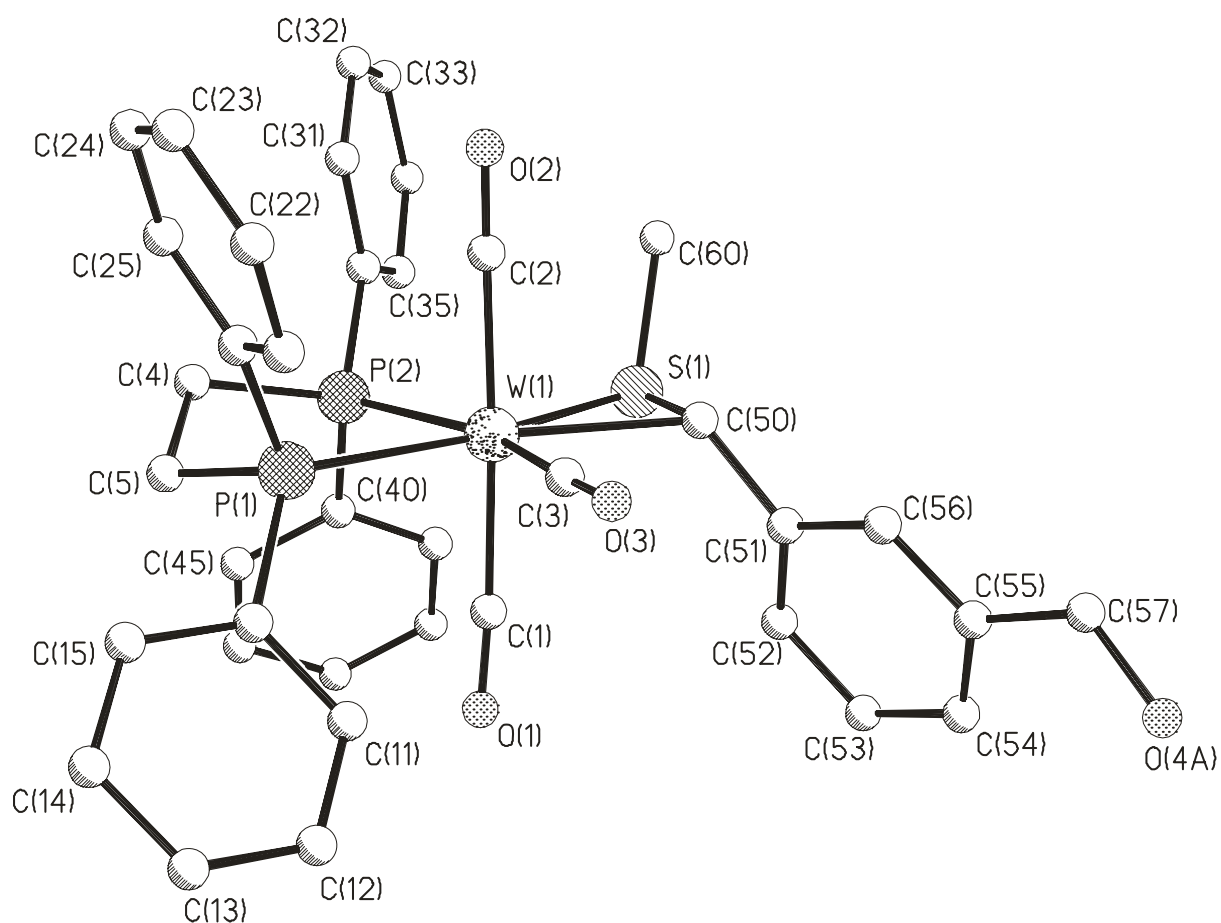


Abb. 7: Molekülstruktur von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m\}][\text{BPh}_4]$ (**13a**)

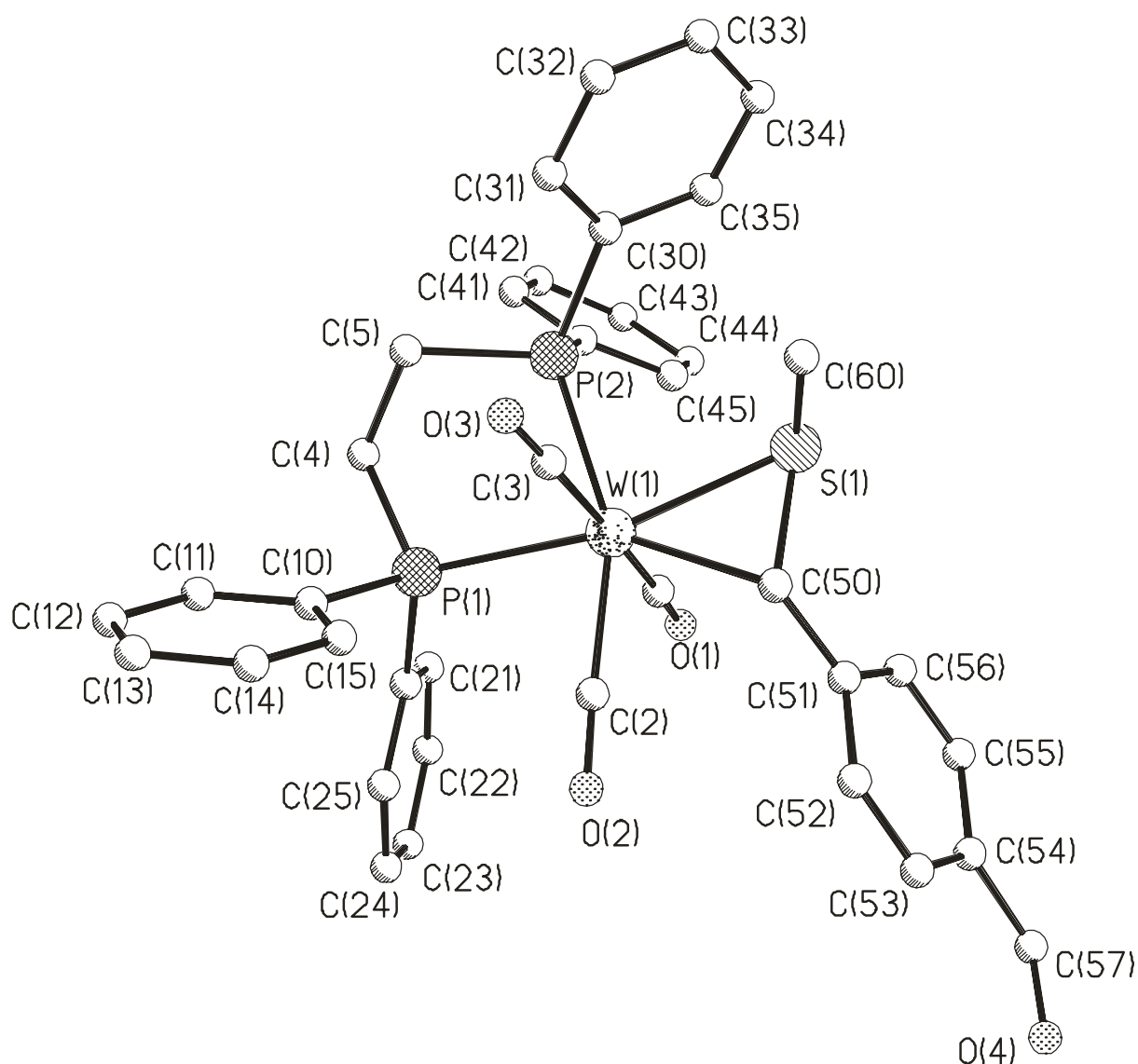


Abb. 8: Molekülstruktur von $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-p\}][PF_6]$ (**13b**)

Die Verbindungen **13a** und **13b** sind strukturell mit den bereits in dieser Arbeit diskutierten unmethylierten Einkernkomplexen vergleichbar. Auch hier liegt der Kristall jeweils in einer verzerrt-pentagonalen Bipyramide um das Wolfram-Zentralatom vor. Innerhalb der fünfeckigen Grundfläche nimmt der Winkel des Thioaldehyd-Dreirings S(1)-W(1)-C(50) mit 42.9° und 43.5° den kleinsten Wert ein. Die S(1)-C(50)-Bindungslängen liegen mit 1.742 \AA und 1.764 \AA im Bereich der unmethylierten Einkernkomplexe **3a,b** und **6b** und bestätigen die partielle Doppelbindung mit überwiegendem Einfachbindungscharakter. Die am Schwefel gebundenen Methylgruppen stehen mit 72.3° bzw. 72.0° aus der durch den Thioaldehyd-Dreiring gebildeten Fläche heraus.

Die S(1)-C(60)-Bindungslängen entsprechen mit 1.799 Å und 1.801 Å den Werten einer S-C-Einfachbindung.

Die anschließenden Tabellen 15–18 listen die wichtigsten Bindungsabstände und –winkel der Verbindungen **13a,b** auf. Die Standardabweichungen sind dabei in Klammern angegeben. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungsparameter ist im Anhang angefügt.

Tabelle 15: Wichtige Bindungslängen von **13a**

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W(1) – S(1)	2.4581(8)	W(1) – P(1)	2.5084(8)
W(1) – C(50)	2.293(3)	W(1) – P(2)	2.5428(8)
W(1) – C(1)	2.023(3)	S(1) – C(50)	1.742(3)
W(1) – C(2)	2.018(3)	C(50) – C(51)	1.489(4)
W(1) – C(3)	2.039(3)	C(55) – C(57)	1.466(5)
S(1) – C(60)	1.799(4)		

Tabelle 16: Wichtige Bindungswinkel von **13a**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
S(1)–W(1)–C(50)	42.85(9)	P(1)–W(1)–P(2)	79.22(2)
S(1)–W(1)–C(1)	90.99(9)	P(2)–W(1)–C(1)	87.54(9)
P(2)–W(1)–S(1)	84.44(3)	C(1)–W(1)–C(50)	93.80(12)

Tabelle 17: Wichtige Bindungslängen von **13b**

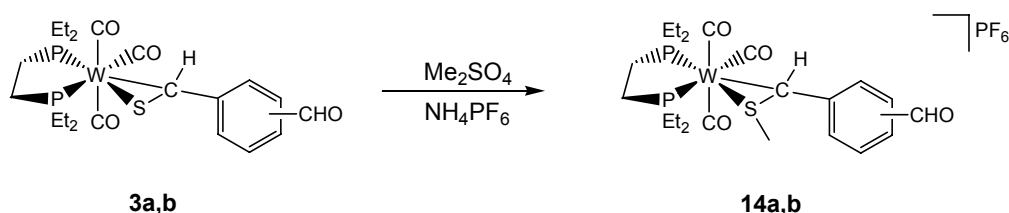
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
W(1) – S(1)	2.4596(17)	W(1) – P(1)	2.5071(16)
W(1) – C(50)	2.285(6)	W(1) – P(2)	2.5326(16)
W(1) – C(1)	2.015(7)	S(1) – C(50)	1.764(7)
W(1) – C(2)	2.018(7)	C(50) – C(51)	1.478(9)
W(1) – C(3)	2.034(6)	C(54) – C(57)	1.475(12)
S(1) – C(60)	1.801(8)		

Tabelle 18: Wichtige Bindungswinkel von **13b**

Eckpunkte	Winkel [°]	Eckpunkte	Winkel [°]
S(1)–W(1)–C(50)	43.46(17)	P(1)–W(1)–P(2)	78.50(5)
S(1)–W(1)–C(1)	92.2(2)	P(2)–W(1)–C(1)	91.8(2)
P(2)–W(1)–S(1)	88.19(6)	C(1)–W(1)–C(50)	93.3(2)

Analog zu den dppe-Komplexen können auch die Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe **3a,b** mit Dimethylsulfat in Benzol umgesetzt werden. Die entsprechenden am Schwefel methylierten Additionsprodukte **14a,b** fallen als orange-gelbe Pulver ebenfalls in guten Ausbeuten an.

Gleichung 34:



Verbindung	Stellung am Benzolring
14a	<i>m</i>
14b	<i>p</i>

Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die wesentlichen spektroskopischen Daten der Komplexe **14a,b**.

Tabelle 19: Charakteristische IR-, ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Einkernkomplexe [W(CO)₃(depe){η²-S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO}][PF₆] **14a,b**

		14a	14b
IR	$\tilde{\nu}$ (CO)	2026, 1961, 1902	2027, 1962, 1903
(THF)	$\tilde{\nu}$ (CHO)	1699	1700

		14a	14b
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	depe	32.2 (d, $J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 186$ Hz), 33.5 (d, $J(P,P) = 16$ Hz, $^1J(P,W) = 198$ Hz)	32.2 (d, $J(P,P) = 16$ Hz, $^1J(P,W) = 184$ Hz), 33.8 (d, $J(P,P) = 16$ Hz, $^1J(P,W) = 198$ Hz)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	WS(CH ₃) WS=CH CHO	2.84 (d, $^4J(P,H) = 0.9$ Hz) 5.21 (d, $^3J(P,H) = 1.8$ Hz) 9.91 (s)	2.97 (d, $^4J(P,H) = 1.0$ Hz) 5.32 (d, $^3J(P,H) = 1.4$ Hz) 9.98 (s)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	WS=CH CHO	42.7 (d, $^2J(P,C) = 5$ Hz) 192.7 (s)	42.7 (d, $^2J(P,C) = 5$ Hz) 192.0 (s)

Die spektroskopischen Daten der methylierten Verbindungen **14a,b** entsprechen weitestgehend den Werten der dppe-Komplexe **13a,b** und können analog zugeordnet werden.

Die Thioaldehydprotonen treten als Dubletts bei Verschiebungen von 5.21 ppm und 5.32 ppm auf. Die (P,H)-Kopplungskonstanten betragen 1.8 Hz und 1.4 Hz. Im ¹H-Spektrum erscheinen außerdem die Methylprotonen als Dubletts bei 2.84 ppm und 2.97 ppm. Die schwache ⁴J-Kopplung zum Phosphorkern beträgt 0.9 Hz bzw. 1.0 Hz. Im ¹³C-NMR-Spektrum können die Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 5 Hz bei 42.7 ppm detektiert werden. Die Signale der am Schwefel gebundenen Methylgruppen sind durch das Lösungsmittel verdeckt.

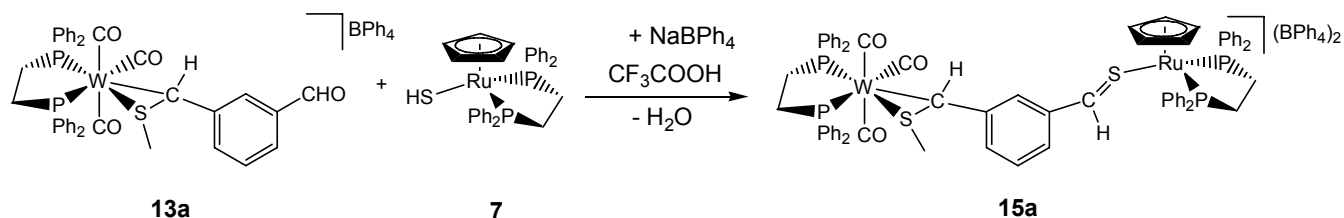
Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das gleiche Signalmuster wie bei den Verbindungen **13a,b**. Die depe-Liganden werden als zwei scharfe Dubletts wiedergegeben. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungen betragen 14 Hz bzw. 16 Hz. Die Wolframsatelliten der Phosphorresonanzen besitzen ¹J(P,W)-Kopplungskonstanten von ca. 185 Hz und 198 Hz.

Von den Verbindungen **14a,b** wurden auch Infrarotspektren aufgenommen. Das Bandenmuster entspricht den Mustern der unmethylierten Einkernkomplexe. Mit CO-Frequenzen von 2026 cm⁻¹/1961 cm⁻¹/1902 cm⁻¹ bzw. 2027 cm⁻¹/1962 cm⁻¹/1903 cm⁻¹ treten die Carbonylliganden zu höheren Wellenzahlen verschoben auf, was auf eine stärkere Rückbindung vom Metall zum Thioaldehydliganden schliessen lässt.

4.4.2 Umsetzungen der methylierten Einkernkomplexe mit [CpRu(dppe)(SH)]

In weiteren Untersuchungen sollten die synthetisierten methylierten Einkernkomplexe mit [CpRu(dppe)(SH)] **7** umgesetzt werden, um zu den entsprechenden am Schwefel methylierten Zweikernkomplexen zu gelangen. Die Umsetzungen erfolgten analog zu den bereits diskutierten Zweikernkomplexsynthesen in einer Kondensationsreaktion unter Trifluoressigsäurekatalyse. Die Zweikernkomplexe konnten als dunkelrote Pulver in guten Ausbeuten erhalten werden.

Gleichung 35:



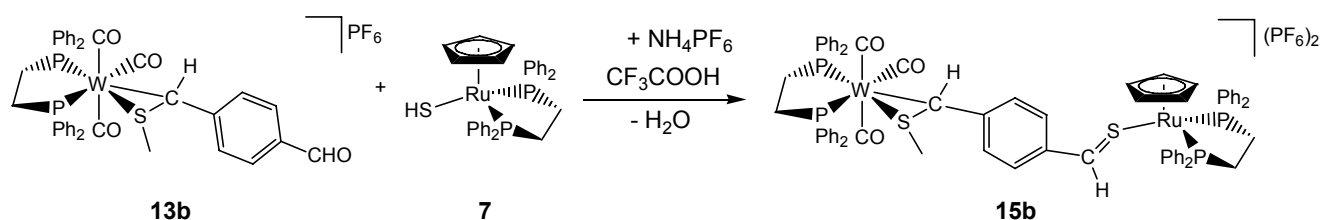
Die wichtigsten spektroskopischen Daten von Verbindung **15a** sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{BPh}_4)_2]$ **15a**

		15a
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdppe	36.3 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 200$ Hz), 36.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 14$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 204$ Hz)
	Rdppe	82.8 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 21$ Hz), 83.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 21$ Hz)

		15a
¹ H-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	3.12 (s)
	WS=CH	5.00 (s)
	C ₅ H ₅	5.20 (s)
	RuS=CH	9.88 (s)
¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	27.6 (s)
	WS=CH	52.9 (d, ² J(P,C) = 5 Hz)
	C ₅ H ₅	83.9 (s)
	RuS=CH	konnte nicht detektiert werden

Gleichung 36:



In Tabelle 21 sind die wesentlichen spektroskopischen Daten von Verbindung **15b** aufgelistet.

Tabelle 21: Charakteristische ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes
 $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{PF}_6)_2]$ **15b**

		15b
³¹ P-NMR (d ₆ -Aceton)	Wdppe	36.2 (d, J(P,P) = 14 Hz), 36.7 (d, J(P,P) = 14 Hz,)
	Rudppe	80.0 (d, J(P,P) = 23 Hz), 80.1 (d, J(P,P) = 23 Hz)

		15b
¹ H-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	3.15 (s)
	C ₅ H ₅	5.11 (s)
	WS=CH	5.21 (s)
	RuS=CH	9.84 (s)
¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	27.5 (s)
	WS=CH	46.8 (d, ² J(P,C) = 4 Hz)
	C ₅ H ₅	87.1 (s)
	RuS=CH	206.2 (m)

Die NMR-Spektren der Verbindungen **15a,b** sind weitestgehend mit den Spektren bereits diskutierter Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe dieser Art vergleichbar.

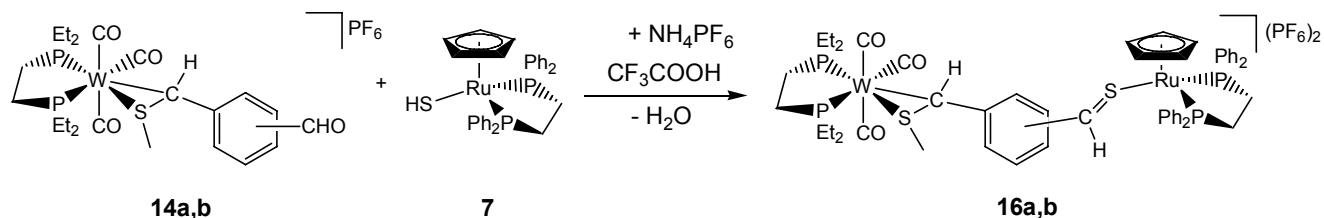
Neben den Dubletts des Wolfram-dppe-Chelatliganden enthalten die ³¹P-Spektren zusätzlich die Signale des Ruthenium-dppe-Liganden in Form eines AB-Systems. Die somit nicht magnetisch äquivalenten Phosphorkerne erscheinen bei Werten von 82.8 / 83.1 ppm und 80.0 / 80.1 ppm mit (P,P)-Kopplungskonstanten von 21 Hz und 23 Hz.

Im ¹H-NMR-Spektrum treten neben den Wolfram-Thioaldehyd-Protonen bei 5.00 ppm und 5.21 ppm auch die Ruthenium-Thioaldehyd-Protonen bei 9.88 ppm und 9.84 ppm auf. Dies bestätigt wiederum die η¹-Koordination der Thiocarbonylgruppe auf der Ruthenium-Seite. Außerdem lassen sich die Cyclopentadienyl-Liganden bei 5.20 ppm und 5.11 ppm sowie die Methylprotonen bei 3.12 ppm und 3.15 ppm als Singulett detektieren.

Die ¹³C-Spektren der Verbindungen **15a,b** zeigen keine Besonderheiten auf. Die für die Komplexe charakteristischen Signale sind nachweisbar. Lediglich das Ruthenium-Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom konnte bei Verbindung **15a** nicht detektiert werden.

Analog zu oben genannter Synthese konnten auch die methylierten Ausgangsverbindungen **14a,b** zu den Komplexen **16a,b** umgesetzt werden.

Gleichung 37:



Verbindung	Stellung am Benzolring
16a	<i>m</i>
16b	<i>p</i>

Die charakteristischen spektroskopischen Daten der Zweikernprodukte **16a,b** sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 22: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{PF}_6)_2]$ **16a,b**

		16a	16b
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdepe	32.3 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz), 33.5 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)	32.2 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 185$ Hz), 33.8 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 198$ Hz)
	Rdppe	79.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 22$ Hz), 79.9 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 22$ Hz)	79.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 23$ Hz), 80.0 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 23$ Hz)

		16a	16b
¹ H-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	2.83 (d, ⁴ J(P,H) = 1.1 Hz)	2.98 (d, ⁴ J(P,H) = 0.8 Hz)
	WS=CH	4.96 (d, ³ J(P,H) = 1.3 Hz)	5.34 (d, ³ J(P,H) = 1.4 Hz)
	C ₅ H ₅	5.12 (s)	5.27 (s)
	RuS=CH	9.91 (s)	10.0 (s)
¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	34.8 (s)	34.8 (s)
	WS=CH	42.7 (d, ² J(P,C) = 5 Hz)	42.7 (d, ² J(P,C) = 5 Hz)
	C ₅ H ₅	87.5 (s)	86.9 (s)
	RuS=CH	206.2 (s)	206.2 (s)

Auch hier zeigen die NMR-Spektren die für diese Verbindungen typischen Signalmuster.

Neben den AB-Systemen für die dppe-Liganden bei Werten um die 80 ppm und (P,P)-Kopplungskonstanten von 22 Hz bzw. 23 Hz sind auch jeweils die zwei scharfen Dubletts der depe-Liganden bei 32.3 / 33.5 ppm und 32.2 / 33.8 ppm mit (P,P)-Kopplungskonstanten von 15 Hz nachweisbar. Bei Verbindung **16b** können auch die Wolfram-Satelliten mit 185 Hz und 198 Hz detektiert werden.

Die ¹H- und ¹³C-Spektren zeigen ebenfalls keine Besonderheiten auf und bestätigen durch ihre Signale den Nachweis der Verbindungen.

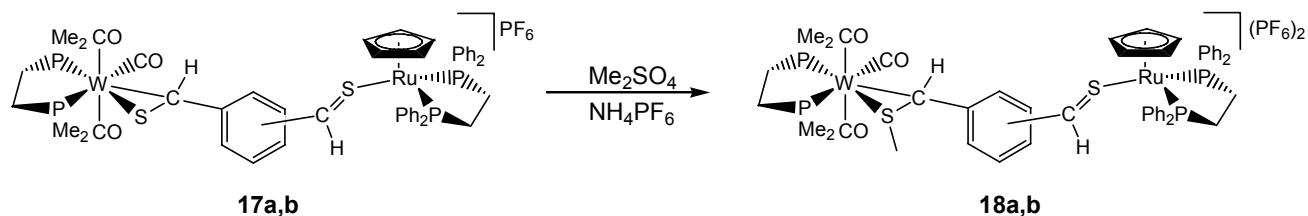
4.5 Reaktionen der Zweikernkomplexe

4.5.1 Umsetzungen mit Me₂SO₄

Neben den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Reaktionen der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexe mit Dimethylsulfat, sollte es auch möglich sein, die Zweikernkomplexe mit dem Elektrophil zur Reaktion zu bringen, um zu den auf der Wolfram-Seite am Schwefel methylierten Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexen zu gelangen. Die Umsetzung verläuft anstelle von Benzol in dem polareren THF, ansonsten aber analog zu den bereits beschriebenen elektrophilen

Additionen an die Einkernkomplexe und führt zu den methylierten Verbindungen **18a,b**.

Gleichung 38:



Verbindung	Stellung am Benzolring
18a	<i>m</i>
18b	<i>p</i>

Die Verbindungen **18a,b** fallen als rote Kristallpulver in befriedigenden Ausbeuten an. In Tabelle 23 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgelistet.

Tabelle 23: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{PF}_6)_2]$ **18a,b**

		18a	18b
^{31}P -NMR (d_6 -Aceton)	Wdmpe	13.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 183$ Hz), 16.4 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 17$ Hz)	13.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 181$ Hz), 16.4 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)
	Rudppe	80.0 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 24$ Hz), 80.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 24$ Hz)	80.0 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 24$ Hz), 80.1 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 24$ Hz)

4. Diskussion der Ergebnisse

		18a	18b
¹ H-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	2.90 (s)	2.79 (s)
	WS=CH	5.18 (s)	5.22 (s)
	C ₅ H ₅	5.25 (s)	5.13 (s)
	RuS=CH	9.71 (s)	9.86 (s)
¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton)	WS(CH ₃)	31.7 (s)	31.7 (s)
	WS=CH	59.8 (s)	59.9 (s)
	C ₅ H ₅	87.3 (s)	87.3 (s)
	RuS=CH	206.6 (m)	konnte nicht detektiert werden

Die für die Verbindungen **15a,b** und **16a,b** diskutierten spektroskopischen Eigenschaften sind auf die Komplexe **18a,b** übertragbar.

Im ¹H-Spektrum erscheinen die η²-koordinierten Thioaldehydprotonen auf der Wolfram-Seite als Singulets bei 5.18 ppm und 5.22 ppm. Die Protonen der η¹-Thiocarbonylfunktion auf der Ruthenium-Seite treten ebenfalls als Singulets auf und zeigen Werte von 9.71 ppm und 9.86 ppm. Die Methylprotonen liegen als Singulets bei 2.90 ppm und 2.79 ppm vor.

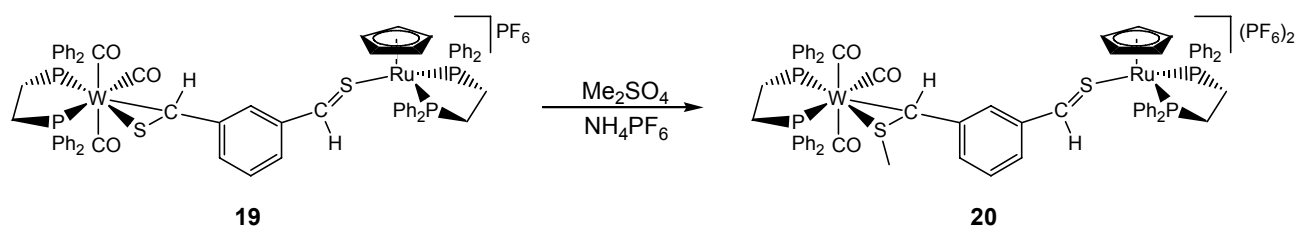
Die Kohlenstoffatome der Wolfram-Thioaldehydgruppe werden bei 59.8 ppm und 59.9 ppm detektiert. Im typischen η¹-koordinierten tieffeldigen Bereich liegt das Ruthenium-Thiocarbonylkohlenstoffatom mit 206.6 ppm. Das analoge C-Atom von Verbindung **18b** konnte im ¹³C-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die Verschiebungswerte der Methylgruppen liegen bei 31.7 ppm.

Die Phosphorresonanzen von **18a,b** treten wiederum als zwei Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 15 Hz bzw. 17 Hz auf und bestätigen damit eine Nichtäquivalenz der Phosphorkerne. Im Gegensatz zu den diskutierten methylierten Wolfram-depe- und Wolfram-dppe-Komplexen weisen die Verbindungen **18a,b** im ³¹P-Spektrum ein verbreitertes und ein scharfes Dublett auf. Diese Beobachtung wurde bereits in arbeitskreiseigenen Beiträgen an ähnlichen am Schwefel methylierten Wolfram-dmpe-Thiobenzaldehyd-Komplexen beschrieben.^[51] Die Verbreiterung des einen Dubletts ist auf eine Rotation des methylierten

Thioaldehydliganden senkrecht zu seiner C-S-Bindungsachse zurückzuführen. Dynamische NMR-Experimente bei ähnlichen Verbindungen haben gezeigt, dass sowohl bei abnehmender als auch bei zunehmender Temperatur dieses Signal schärfer wird, da dann eines der beiden möglichen Rotamere stärker in Erscheinung tritt. Diese Form der Ligandenrotation wurde von Kreiter^[56] schon an Wolfram-dmpe-Komplexen mit verschiedenen koordinierten Olefinen beobachtet und genau untersucht. Eine zunehmende Sperrigkeit der Phosphorchelatliganden scheint diesem Rotationsverhalten des methylierten Thioaldehydliganden entgegen zu wirken. So ist diese Form der Dublettverbreiterung bei den Komplexen mit depe- und dppe-Liganden am Wolframatom nicht zu beobachten.

Neben den Verbindungen **17a,b** sollte zusätzlich noch der Zweikernkomplex **19** einer elektrophilen Additionsreaktion unterzogen werden. Das resultierende Produkt wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits auf anderem Syntheseweg in einer Kombination aus zunächst elektrophiler Addition mit Dimethylsulfat an den Einkernkomplex **13a** und anschließender Kondensationsreaktion mit [CpRu(dppe)(SH)] zum Zweikernkomplex **15a** dargestellt.

Gleichung 39:



Die Zielverbindung **20** wird als dunkelrotes Kristallpulver in befriedigenden Ausbeuten erhalten und hat, bis auf die Signale des Anions, die gleichen NMR-Signale wie Verbindung **15a**.

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der Ein- und Zweikernkomplexe hinsichtlich der elektrophilen Addition mit Dimethylsulfat, so lässt sich festhalten, dass die einkernigen Additionsprodukte in höheren Ausbeuten erhalten werden können. Zur Darstellung der beschriebenen methylierten Zweikernkomplexe ist somit die kombinierte Syntheseroute über den methylierten Einkernkomplex effektiver.

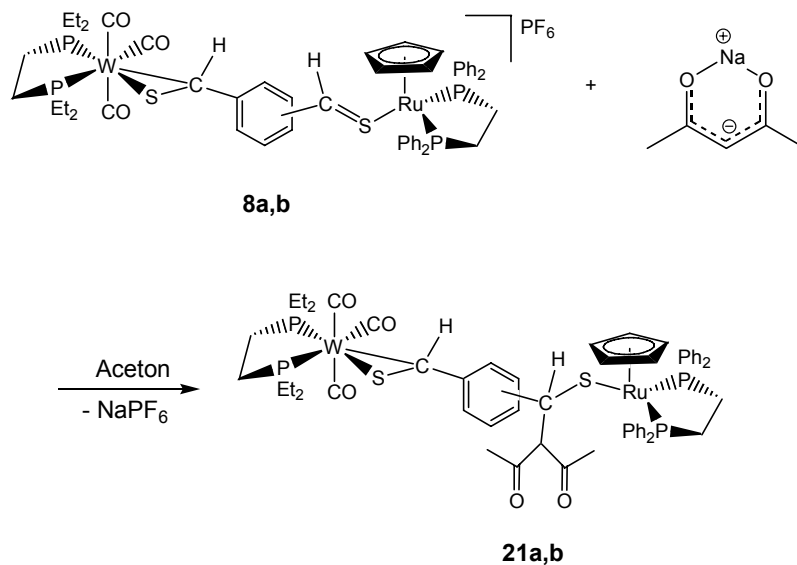
4.5.2 Umsetzungen mit Nucleophilen

Der nucleophile Angriff am η^1 -koordinierten Thiocarbonyl-Kohlenstoff ist in früheren arbeitskreiseigenen Arbeiten mit diversen Nucleophilen wie z.B. Hydriden, Alkoxiden, Thiolaten sowie PMe_3 erfolgreich durchgeführt worden.^[57,58] Allerdings führte die ausgeprägte Redoxchemie von Organolithium- und Grignardreagenzien bei der Umsetzung leicht zu Nebenreaktionen und Zersetzungsprodukten. C. Eichhorn^[42] und F. Fischer^[59] haben Ruthenium-Einkernkomplexe mit besser geeigneten carbanionischen Nucleophilen zur Reaktion gebracht. Diese zeigen eine deutlich geringere Neigung zu Redoxreaktionen und sind durch einfache Deprotonierung von CH-aciden Verbindungen wie z.B. Acetylaceton oder Malonsäurediethylester darstellbar. In Anlehnung an die arbeitskreiseigenen Arbeiten mit Ruthenium-Einkernkomplexen von C. Eichhorn und F. Fischer sollte die Reaktivität der Zweikernkomplexe hinsichtlich nucleophiler Addition von Grignardreagenzien sowie diversen CH-aciden Verbindungen untersucht werden.

4.5.2.1 Addition von $\text{Na}(\text{acac})$ an die Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$

Dazu wurden die Komplexe **8a,b** mit einem leichten Natriumacetylacetonat-Überschuss bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot nach braun-gelb das Ende der Umsetzung anzeigt. Die Zielverbindungen **21a,b** fallen als braun-gelbe Pulver an.

Gleichung 40:



Verbindung	Stellung am Benzolring
21a	<i>m</i>
21b	<i>p</i>

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Verbindungen **21a,b** sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Charakteristische ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)C₆H₄C(H)(acac)-S}Ru(Cp)(dppe)] **21a,b**

		21a	21b
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	Wdepe		35.1 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		35.2 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)	35.9 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		35.6 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)	36.0 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		36.7 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)	36.6 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		37.0 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)	36.7 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
			37.5 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)

4. Diskussion der Ergebnisse

		21a	21b
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	Rudppe	81.2 (d, ² J(P,P) = 23 Hz)	81.5 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)
		81.6 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)	81.6 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)
		83.4 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)	83.5 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)
		83.7 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)	83.8 (d, ² J(P,P) = 23 Hz)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	C ₅ H ₅	4.53 – 4.60 (m)	4.57 (m)
	RuS-CH	4.61 – 4.69 (m)	4.68 (m)
	WS=CH	5.66 (m)	5.47 – 5.74 (m)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	RuS-CH	44.4 – 45.4 (m)	46.2 – 46.8 (m)
	WS=CH	50.0 (d, ² J(P,C) = 3 Hz)	51.7 (d, ² J(P,C) = 4 Hz)
	C ₅ H ₅	80.3 – 80.7 (m)	81.6 – 82.2 (m)

Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt eine Verdopplung der Signale im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen auf, was auf die Bildung von Diastereomerenpaaren bei der Addition an die Thioaldehydgruppe zurückzuführen ist. Auf der Wolframseite sind die Verschiebungen nahezu unverändert, auf der Rutheniumseite erscheinen die Signale bei 81 – 84 ppm und sind um ca. 3 – 5 ppm tieffeldverschoben verglichen mit den Eduktkomplexen.

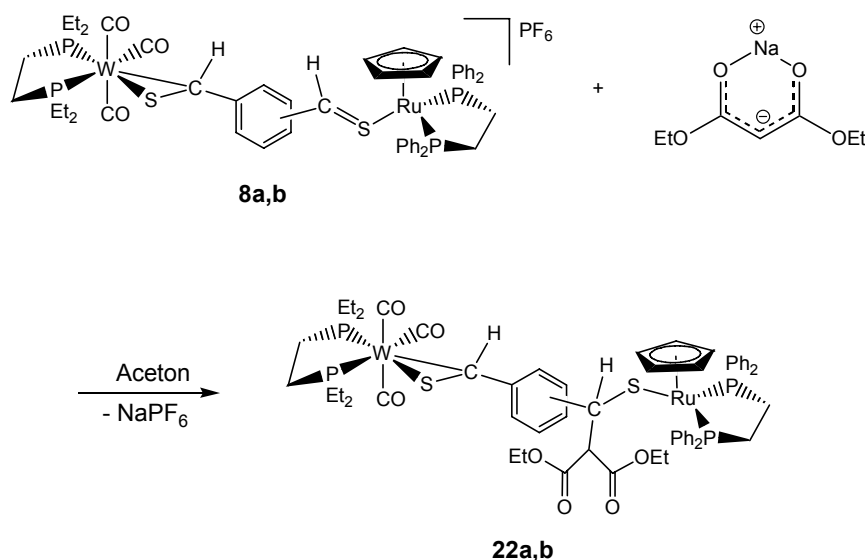
Im ¹H-Spektrum treten die Signale des Cyclopentadienylliganden und des Wasserstoffatoms am neuen Stereozentrum ungefähr im gleichen Verschiebungsbereich bei 4.6 ppm auf. Das Proton an der Wolframthioaldehydgruppe ist dagegen etwas tieffeldverschoben im Vergleich zu den einkernigen Thioaldehydkomplexen, da der entstandene Thiolatkomplex elektronenreicher als die Rutheniumthioaldehydgruppe oder die Aldehydgruppe ist und deshalb eine schwächere Entschirmung hervorruft.

Das ¹³C-Signal des Rutheniumthioaldehyd-Kohlenstoffs liegt zwischen 44 und 47 ppm. Das Kohlenstoffatom an der Wolframthioaldehydgruppe erscheint als Dublett bei etwa 50 ppm und ist im Vergleich zu den Ausgangskomplexen **8a,b** um etwa 3 ppm tieffeldverschoben. Die Kopplung zum Phosphorchelatliganden beträgt 3 Hz bzw. 4 Hz. Der Cyclopentadienylligand wird bei 80 – 82 ppm detektiert.

4.5.2.2 Addition von Na(mde) an die Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$

Die Umsetzung der Zweikernkomplexe **8a,b** mit dem Natriumsalz des Malonsäurediethylesters verläuft ebenso problemlos und analog zu den Additionen von Natriumacetylacetonat. Die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel ist trotz der deutlich geringeren Acidität der 1,3-Diester kein Problem und eine ungewollte Addition von Natriumacetonat ist nicht zu beobachten. Die braun-gelben Thiolat-Thioaldehyd-Komplexe **22a,b** können in etwas höheren Ausbeuten gewonnen werden als die entsprechenden Na(acac)-Komplexe **21a,b**.

Gleichung 41:



Verbindung	Stellung am Benzolring
22a	<i>m</i>
22b	<i>p</i>

Tabelle 25 fasst die wichtigsten spektroskopischen Daten zusammen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 25: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{mde})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ **22a,b**

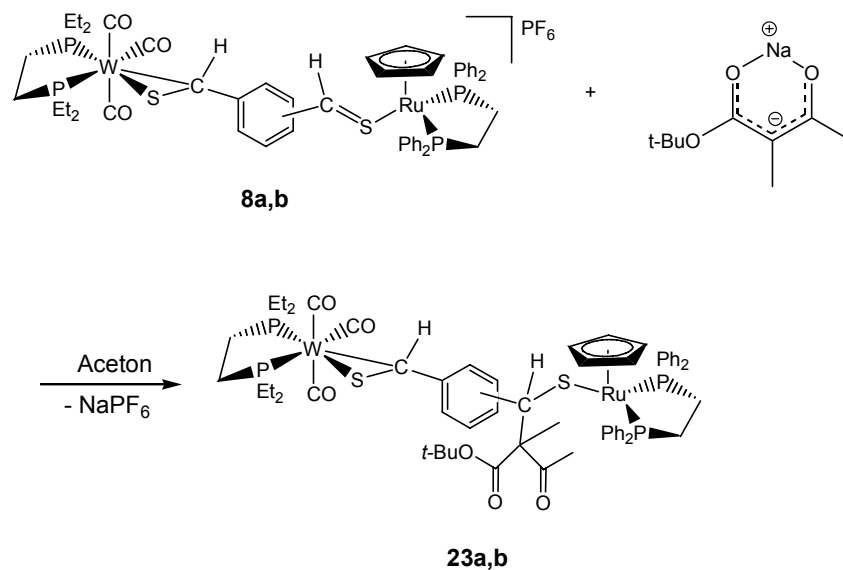
		22a	22b
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	35.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 14$ Hz)	37.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)
		35.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)	37.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 17$ Hz)
		36.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)	37.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)
		37.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)	37.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)
	Rudppe	82.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz)	84.1 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)
		82.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)	84.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)
		84.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz)	85.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)
		84.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)	85.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 21$ Hz)
^1H -NMR (C_6D_6)	C_5H_5	4.63 (s)	4.57 (s)
		4.66 (s)	4.60 (s)
	RuS-CH	4.46 (m)	4.66 (m)
WS=CH	5.67 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.2$ Hz)	5.69 (m)	
	5.72 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.4$ Hz)		
^{13}C -NMR (C_6D_6)	RuS-CH	44.9 – 45.5 (m)	44.9 (m)
	WS=CH	50.5 (m)	50.8 (m)
	C_5H_5	80.3 – 80.7 (m)	80.3 – 80.7 (m)

Die NMR-Spektren der Na(mde)-Komplexe weisen ähnliche charakteristische Signale auf wie die der entsprechenden Na(acac)-Komplexe. Durch die Bildung eines Diastereomerenpaares kommt es auch hier wieder zu einer Verdopplung der Signale im ^{31}P -Spektrum. Die $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstanten liegen mit etwa 15 Hz für den depe-Liganden und ca. 22 Hz für den dppe-Liganden in derselben Größenordnung wie bei den Komplexen **21a,b**. Auch die Verschiebungen im ^1H - und im ^{13}C -Spektrum entsprechen weitgehend den Signalen der Na(acac)-Addukte.

4.5.2.3 Addition von Na(maest) an die Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$

Die Darstellung der Komplexe **23a,b** erfolgt ebenfalls in Analogie zu den Reaktionen mit Na(acac). Die Addition von Natrium-2-methylacetessigsäure-*tert*-butylesterat an den *meta*-Zweikernkomplex **8a** liefert den Komplex **23a** in der schlechtesten Ausbeute aller untersuchter Reaktionen mit C-H-aciden Verbindungen. Das *para*-Isomer **8b** zeigt dagegen unter gleichen Reaktionsbedingungen eine deutlich bessere Reaktivität gegenüber Na(maest).

Gleichung 42:



Verbindung	Stellung am Benzolring
23a	<i>m</i>
23b	<i>p</i>

Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 26 angegeben.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 26: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{maest})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ **23a,b**

		23a	23b
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	36.3 – 38.4 (m)	35.1 – 37.6 (m)
	Rudppe	83.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 84.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 85.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 85.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz)	82.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 83.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 83.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz) 83.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 22$ Hz) 85.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 19$ Hz) 85.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 19$ Hz)
^1H -NMR (C_6D_6)	C_5H_5	4.58 (s) 4.62 (s)	4.66 (m)
	RuS-CH	4.51 (s) 4.52 (s)	4.80 (m)
	WS=CH	5.84 (m)	5.59 – 5.91 (m)
^{13}C -NMR (C_6D_6)	RuS-CH	50.9 (m)	50.0 – 50.8 (m)
	WS=CH	53.3 (s)	53.3 (s)
	C_5H_5	79.9 – 80.7 (m)	80.1 – 80.8 (m)

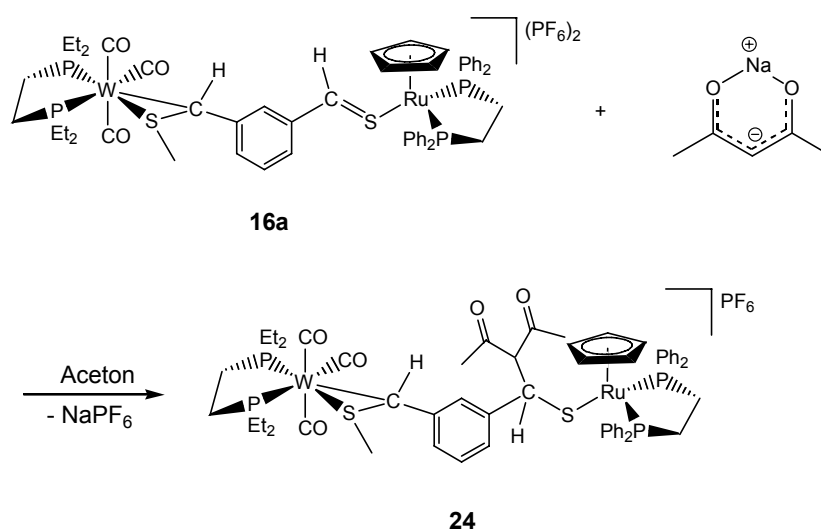
Auch hier ist wieder eine Signalverdopplung im ^{31}P -NMR zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass Diastereomerenpaare gebildet wurden. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Spektren, erscheinen die Signale des depe-Liganden am Wolfram als Multiplett und nicht als Dubletts. Außerdem sind beim *para*-Isomer sechs Signale auf der Rutheniumseite zu sehen. Zusätzlich zu den vier Dubletts tritt hier noch ein AB-System auf, da bei der Addition zwei neue Stereozentren entstehen.

Im ^1H -Spektrum ist das Wasserstoffatom an der Wolframthioaldehydgruppe mit ca. 5.8 ppm im Vergleich zu den analogen Komplexen **21a,b** und **22a,b** am stärksten tieffeldverschoben. Die ^{13}C -Signale der beiden Thioaldehyd-Kohlenstoffatome sind etwas weniger entschirmt verglichen mit den vorangegangenen Komplexen.

4.5.2.4 Addition von Na(acac) an den methylierten Zweikernkomplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$

Für die Umsetzung des methylierten *meta*-Zweikernkomplexes **16a** mit Natriumacetylacetonat wurde ein dreifacher Überschuss des Nucleophils benötigt, damit ein deutlicher Farbumschlag von rot nach braun-gelb eintrat. Die Verbindung **24** fällt als braunes Pulver in guter Ausbeute an.

Gleichung 43:



In Tabelle 27 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten aufgeführt.

Tabelle 27: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{acac})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ **24**

		24
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	32.2 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz) 32.3 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz) 33.2 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz) 33.5 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)

		24
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	Rudppe	80.0 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)
		80.8 (d, ² J(P,P) = 28 Hz)
		82.6 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)
		82.8 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	C ₅ H ₅	4.47 (m)
	RuS-CH	konnte nicht detektiert werden
	WS=CH	5.07 – 5.37 (m)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	WS=CH	42.7 (d, ² J(P,C) = 5 Hz)
	RuS-CH	44.2 (m)
	C ₅ H ₅	81.7 (m)

Die ³¹P-spektroskopischen Daten der vorangegangenen Komplexe **21** – **23** sind auf den Komplex **24** übertragbar. Es ist wieder eine Verdopplung der Signale zu beobachten, was darauf hinweist, dass ein Diastereomerenpaar entstanden ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte das Signal der Rutheniumthioaldehydgruppe nicht detektiert werden. Die Verschiebung des Cyclopentadienylliganden liegt bei ca. 4.5 ppm und das Wolframthioaldehyd-Proton ist für den methylierten Komplex charakteristisch hochfeldverschoben.

Das Kohlenstoffatom der Wolframthioaldehydgruppe ist mit 42.7 ppm ebenfalls charakteristisch hochfeldverschoben. Die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung des scharfen Dubletts beträgt 5 Hz.

4.5.2.5 Addition von Na(mde) an den methylierten Zweikernkomplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})](\text{PF}_6)_2$

Die Addition von Natriummalonsäurediethylesterat an den methylierten *meta*-Zweikernkomplex **16a** erfolgte analog zur Umsetzung mit Natriumacetylacetonat. Auch hier wurde ein dreifacher Überschuss des Nucleophils benötigt, um einen deutlichen Farbumschlag von rot nach braun-gelb hervorzurufen. Das Addukt **25** wurde als braunes Pulver in guter Ausbeute erhalten.

Gleichung 44:

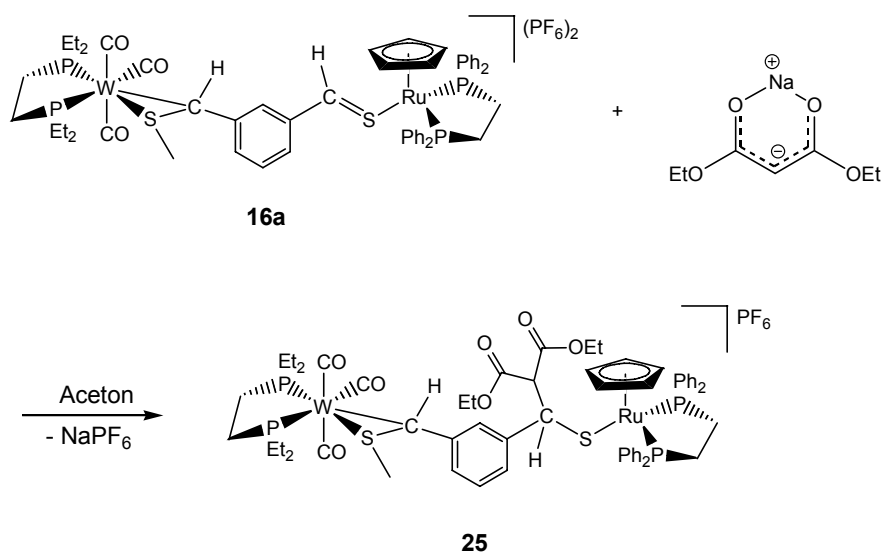


Tabelle 28 fasst die wichtigsten spektroskopischen Daten zusammen.

Tabelle 28: Charakteristische ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes [W(CO)₃(depe){μ-η²-S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄C(H)(mde)-S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ **25**

		25
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	Wdepe	32.1 – 32.3 (m)
		32.8 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		33.1 (d, ² J(P,P) = 15 Hz)
		33.5 (d, ² J(P,P) = 17 Hz)
	Rudppe	81.2 (d, ² J(P,P) = 23 Hz)
		82.2 (d, ² J(P,P) = 23 Hz)
		82.9 (d, ² J(P,P) = 24 Hz)
		83.4 (d, ² J(P,P) = 22 Hz)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	C ₅ H ₅	4.48 (m)
	RuS-CH	4.61 (m)
	WS=CH	4.95 – 5.38 (m)

		25
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	WS=CH	konnte nicht detektiert werden
	RuS-CH	konnte nicht detektiert werden
	C ₅ H ₅	81.8 (m)

Die Signale der ³¹P-, ¹H- und ¹³C-Spektren entsprechen weitestgehend denen des analogen Komplexes **24**. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind jedoch für den depe-Liganden am Wolfram drei Dubletts und ein Multiplett zu sehen. Die Verschiebungen sowie die ²J(P,P)-Kopplungskonstanten liegen jedoch im gleichen Bereich, weshalb auch hier davon ausgegangen werden kann, dass das erwartete Diastereomergemisch vorliegt.

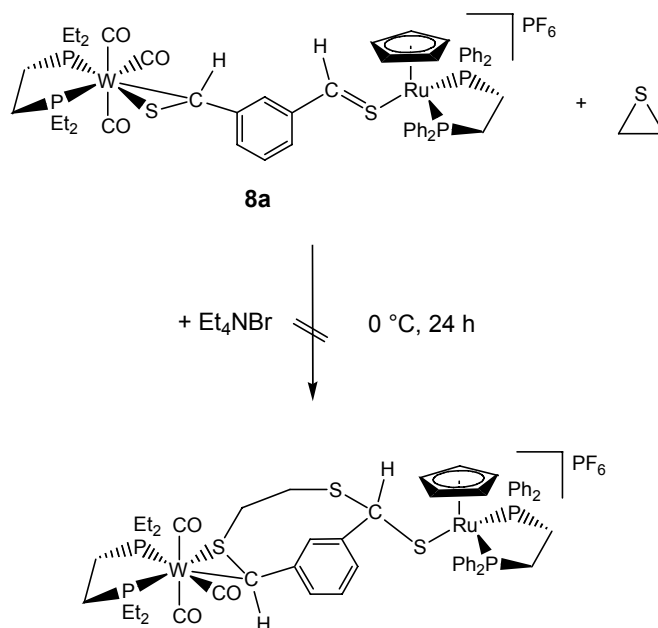
Im ¹H-Spektrum erscheint das Wolframthioaldehyd-Proton für den methylierten Komplex charakteristisch bei höherem Feld.

Die ¹³C-Signale der Kohlenstoffatome an den beiden Thioaldehydgruppen konnten nicht detektiert werden.

4.5.2.6 Versuche zur Addition von Thiiran an den Zweikernkomplex [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆

Analog zu arbeitskreiseigenen Beiträgen, in denen Wolfram-CS₂-Komplexe des Typs [W(CO)₃(diphosphin)(CS₂)] mit Thiiran umgesetzt wurden,^[63] sollte die Reaktivität des *meta*-Zweikernkomplexes **8a** gegenüber Thiiran untersucht werden. Dazu wurde der Komplex **8a** in Aceton gelöst, drei Äquivalente Thiiran sowie eine Spatelspitze Tetraethylammoniumbromid zugegeben und die Lösung 24 h im Eisbad gerührt. Anschließend wurden weitere zwei Äquivalente Thiiran zugefügt, da keine Farbänderung der tiefroten Lösung zu beobachten war. ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen ließen jedoch nur auf eine Zersetzung des Ausgangsproduktes schließen. Versuche, durch Variation der Reaktionsparameter eine Verbesserung zu erzielen, verliefen ebenfalls erfolglos.

Gleichung 45:



4.5.2.7 Additionen von Grignard-Reagenzien

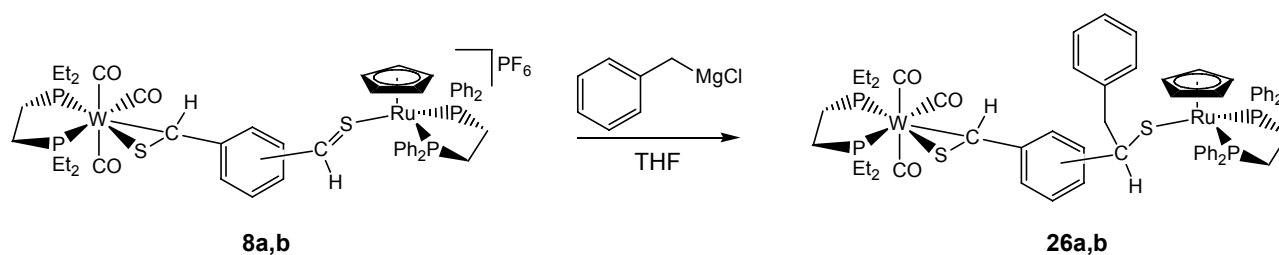
Wie bereits erwähnt wurden in vorausgehenden arbeitskreiseigenen Beiträgen Metallorganyle als Nucleophile in Additionsreaktionen an Thioaldehydkomplexen eingesetzt. T. Stur konnte dabei zeigen, dass sich verschiedene metallorganische Reagenzien, wie z.B. *n*-Butyllithium oder Vinylmagnesiumbromid an unsubstituierte Thiobenzaldehyd-Komplexe addieren lassen.^[57] Die dabei aufgetretene Tendenz zu unkontrollierbaren Redoxreaktionen konnte C. Eichhorn durch die Verwendung von Allyl- und Benzylgrignard-Verbindungen mit ihrer deutlich geringeren Neigung zu Elektronenübertragungsreaktionen minimieren.^[42] Inwiefern die gewonnenen Erkenntnisse auf die Zweikernkomplexe übertragbar sind soll anhand der Umsetzungen mit den Grignard-Verbindungen Benzylmagnesiumchlorid, Allylmagnesiumchlorid und Vinylmagnesiumbromid zu den entsprechenden Thiolatkomplexen im Folgenden diskutiert werden.

4.5.2.7.1 Addition von Benzylmagnesiumchlorid

Die Umsetzung der Zweikernkomplexe **8a,b** mit Benzylmagnesiumchlorid benötigt einen sechsfachen Überschuss des Grignardreagenzes bis eine Farbveränderung der Lösung auftritt und im ^{31}P -NMR-Spektrum das Eduktsignal auf der Rutheniumseite verschwindet.

Die Ausbeuten der Zielverbindungen **26a,b**, die als beige Pulver anfallen, sind niedrig. Ausreichend Substanz für eine vollständige Charakterisierung konnte nur von Verbindung **26a** isoliert werden. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Gleichung 46:



Verbindung	Stellung am Benzolring
26a	<i>m</i>
26b	<i>p</i>

Tabelle 29: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{Bn})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ **26a,b**

		26a	26b
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	35.7 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)	36.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)
		35.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)	36.1 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)
		36.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)	36.8 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)
		37.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)	36.9 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz)

		26a	26b
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	Rudppe	83.0 (d, ² J(P,P) = 27 Hz)	83.7 (d, ² J(P,P) = 25 Hz) 84.5 (s) 84.5 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)
		83.4 (d, ² J(P,P) = 27 Hz)	
		84.4 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)	
		84.5 (d, ² J(P,P) = 25 Hz)	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	C ₅ H ₅	4.59 (s)	4.51 (s)
		4.60 (s)	4.52 (s)
	RuS-CH	4.76 (m)	4.41 (m)
	WS=CH	5.89 (d)	5.74 (s) 5.78 (s)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	RuS-CH	51.4 – 51.7 (m)	kein Spektrum
	WS=CH	52.3 – 52.6 (m)	
	C ₅ H ₅	81.3 (m)	

Im ³¹P-NMR ist eine Verdoppelung der Signale zu beobachten, was auf die Bildung von Diastereomerenpaaren bei der nucleophilen Addition an die Thioaldehydgruppe zurückzuführen ist. Außer dieser Verdoppelung der Signale ändert sich auf der Wolframseite wenig. Auf der Rutheniumseite treten die ³¹P-Signale um 84 ppm auf und damit etwa 5 ppm tieffeldverschoben verglichen mit den Phosphorkernen im Edukt. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus der Dissertation von C. Eichhorn bezüglich der Addition von Grignardreagenzien an einkernige Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe.^[42]

In den ¹H-NMR-Spektren liegen die Signale der Cyclopentadienylliganden bei etwa 4.5 ppm. Der Wasserstoffkern am neu gebildeten Stereozentrum erscheint im selben Verschiebungsbereich. Der Wasserstoffkern der Wolframthioaldehydgruppe tritt nun bei etwas höherer Verschiebung auf als in den ursprünglichen einkernigen Thioaldehydkomplexen **3a,b**. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der gebildete Thiolatkomplex elektronenreicher ist als die Rutheniumthioaldehydgruppe oder die Aldehydgruppe und daher eine schwächere Entschirmung verursacht.

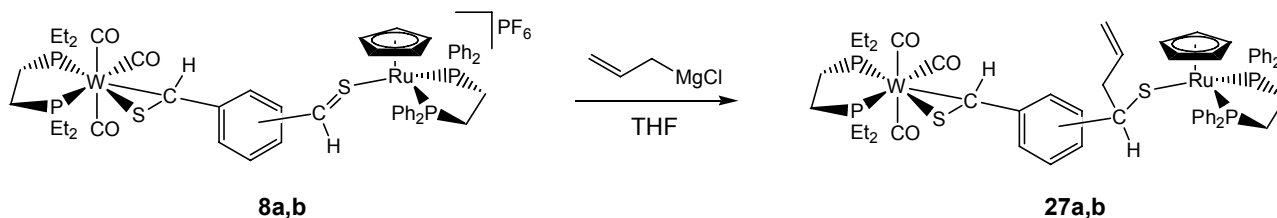
4. Diskussion der Ergebnisse

Das ^{13}C -Spektrum von Verbindung **26a** zeigt den Cyclopentadienylliganden bei 81.3 ppm. Man erkennt das aliphatische C-Atom der Benzylgruppe bei 49.4 ppm und das C-Atom der Thiolatgruppe bei 51.5 ppm. Dies entspricht im wesentlichen auch den Erkenntnissen aus einkernigen Rutheniumthioaldehydkomplexen. Das C-Atom der Wolframthioaldehydgruppe erscheint bei 52.3 ppm und ist damit analog dem zugehörigen Proton etwas weniger entschirmt.

4.5.2.7.2 Addition von Allylmagnesiumchlorid

Die Additionen von Allylmagnesiumchlorid an die Komplexe **8a,b** verlaufen analog zu den Additionen von Benzylmagnesiumchlorid. Es werden wieder sechs Äquivalente Grignardreagenz benötigt bis eine vollständige Umsetzung des Edukts zu beobachten ist. Die Ausbeuten der Addukte **27a,b**, die ebenfalls als beigefarbene Pulver anfallen, sind ähnlich gering.

Gleichung 47:



Verbindung	Stellung am Benzolring
27a	<i>m</i>
27b	<i>p</i>

Die wichtigsten NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Charakteristische ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{Allyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ **27a,b**

		27a	27b
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	35.7 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 221$ Hz) 35.9 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 221$ Hz) 36.8 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 196$ Hz) 36.9 (d, $J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 196$ Hz)	35.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz) 36.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz) 36.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz) 36.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz)
	Rudppe	83.5 (d, $^2J(\text{P,P}) = 27$ Hz) 83.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 25$ Hz) 84.4 (d, $^2J(\text{P,P}) = 25$ Hz) 84.5 (d, $^2J(\text{P,P}) = 25$ Hz)	83.5 – 84.3 (m)
^1H -NMR (C_6D_6)	RuS-CH	4.02 – 4.07 (m)	4.06 (m)
	C_5H_5	4.58 (s) 4.60 (s)	4.54 (s) 4.55 (s)
	WS=CH	5.87 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.5$ Hz) 5.90 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.5$ Hz)	5.86 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.2$ Hz) 5.88 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.5$ Hz)
^{13}C -NMR (C_6D_6)	RuS-CH	52.4 – 52.8 (m)	Spektrum zu schlecht aufgelöst
	WS=CH	53.0 (m)	
	C_5H_5	81.3 (m)	

Die spektroskopischen Ergebnisse sind analog zu denen der Benzyladdukte. Auch hier wird eine Verdoppelung der meisten Signale beobachtet, was die erwartete Bildung eines Diastereomerenpaares bestätigt. Die Verschiebungen der ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -Signale der Wolframthioaldehydgruppe, des Cyclopentadienylliganden und der Phosphanliganden entsprechen weitgehend den Signalen der Verbindungen **27a,b**. Die ^1H -Signale der Rutheniumthioaldehydgruppe liegen bei etwas niedrigeren

4. Diskussion der Ergebnisse

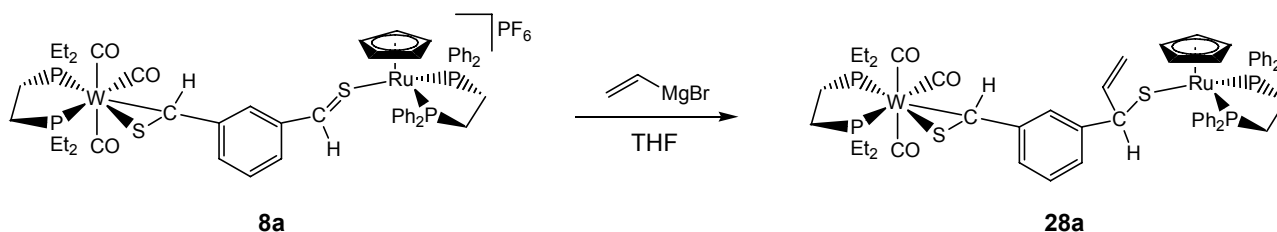
Verschiebungswerten, was an der im Vergleich zu Benzyl etwas niedrigeren Donorfähigkeit der Allylgruppe liegt.

Die Protonensignale der Allylgruppe werden bei 2.50 – 2.75 ppm bzw. 4.31 – 4.81 ppm beobachtet.

4.5.2.7.3 Addition von Vinylmagnesiumbromid

Vinylmagnesiumbromid zeigt eine deutlich schlechtere Reaktivität als die beiden anderen Grignardreagenzien gegenüber den Thioaldehydkomplexen. Mit dem *para*-Isomer **8b** kann Vinylmagnesiumbromid auch bei 10-fachem Überschuss nicht zur Reaktion gebracht werden. Mit dem *meta*-Isomer **8a** verläuft die Reaktion genauso wie bei der Addition von Benzylmagnesiumchlorid oder Allylmagnesiumchlorid.

Gleichung 48:



Auch hier wird ein sechsfacher Überschuss an Grignardlösung benötigt und die Ausbeute ist sehr gering. Die Verbindung kann nicht rein isoliert werden, da die Ausbeute für eine weitere Aufarbeitung nicht ausreichend war. Deshalb bietet lediglich das ^{31}P -NMR-Spektrum auswertbare Signale, die in Tabelle 31 aufgeführt sind.

Tabelle 31: Charakteristische ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten des Zweikernkomplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})(\text{Vinyl})\text{-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ **28a**

		28a
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Wdepe	35.5 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P},\text{W}) = 221 \text{ Hz}$)
		35.7 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P},\text{W}) = 221 \text{ Hz}$)
		36.9 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P},\text{W}) = 196 \text{ Hz}$)
		36.9 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P},\text{W}) = 196 \text{ Hz}$)
^{31}P -NMR (C_6D_6)	Rudppe	83.1 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25 \text{ Hz}$)
		83.6 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25 \text{ Hz}$)
		84.4 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 27 \text{ Hz}$)
		84.5 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25 \text{ Hz}$)

Das ^{31}P -Spektrum zeigt auch hier die charakteristische Verdoppelung der Signale, die bereits bei den anderen Grignardaddukten beobachtet wurde. Die Verschiebungen liegen im gleichen Bereich, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass auch hier das erwartete Diastereomergemisch vorliegt. Mangels auswertbarer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren kann die Verbindung jedoch nicht genau charakterisiert werden. Die erhaltenen ^{31}P -Spektren geben lediglich einen Hinweis, dass die erwartete Reaktion stattfindet.

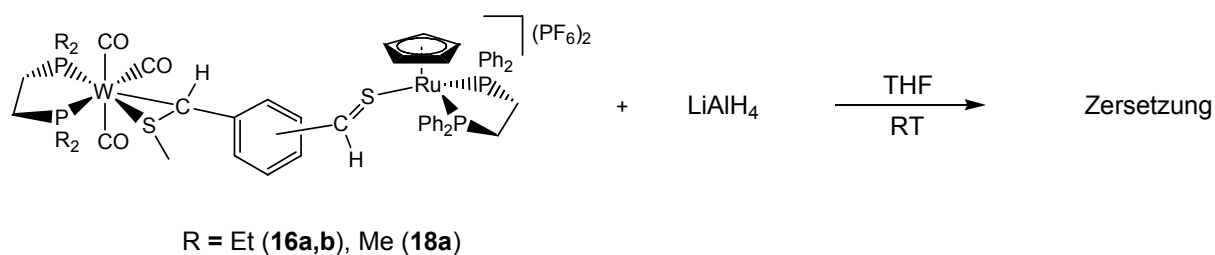
4.5.2.8 Umsetzungen mit LiAlH_4

Neben den bereits diskutierten bindungsspezifischen Reaktionen der Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe, mit elektrophiler Addition an η^2 -koordinierte Thioaldehyde sowie nucleophile Addition an die η^1 -Vertreter, veröffentlichten Gladysz et al. in den 80iger Jahren ein erfolgreiches Beispiel der Addition eines Nucleophils an einen η^2 -gebundenen Thioaldehyd-Liganden.^[29, 60] Sie setzten den kationischen Rhenium-Thioformaldehyd-Komplex $[\text{Re}(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-S}=\text{CH}_2)]^+$ mit Hydrid zum entsprechenden Thiolat-Komplex um. Darauf aufbauend zeigte B. Vedder, dass sich am Schwefel methylierte Thioaldehyd-Liganden durch einen Hydrid-Angriff in die entsprechenden Thioether umwandeln lassen.^[51] Dazu werden die methylierten Wolfram-Thioaldehyd-Komplexe mit einem vierfachen Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

4. Diskussion der Ergebnisse

In Analogie dazu wurde die Reaktivität der methylierten Zweikernkomplexe exemplarisch mit den Verbindungen **16a,b** und **18a** hinsichtlich eines nucleophilen Angriffs von Hydrid untersucht. Durch die Kombination einer η^1 -koordinierten Thioaldehyd-Bindung auf der Ruthenium-Seite und der methylierten η^2 -koordinierten Thioaldehyd-Bindung auf der Wolfram-Seite ist dabei prinzipiell eine Hydrid-Addition an beiden Seiten denkbar. Durch die Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid bei -78°C erfuhr die Reaktionslösung einen Farbumschlag von rot nach gelb-grün. Nach Quenchen des unumgesetzten Hydrierungsreagenz und anschließender Aufarbeitung konnten neben dem Edukt jedoch nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden (Gl. 49).

Gleichung 49:

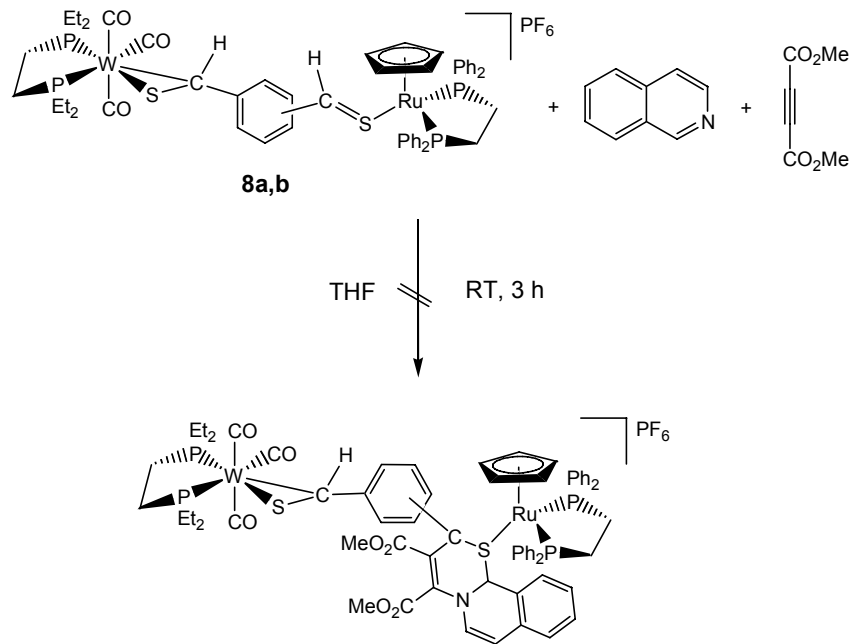


4.5.3 Versuche zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition von Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester an die Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$

In Anlehnung an die Arbeiten von V. Nair et al.,^[61] die in einer Dreikomponentenreaktion Isochinolin, Acetylendicarbonsäuredimethylester und verschiedene *N*-Tosylbenzaldimine miteinander umgesetzt haben, sollte das Reaktionsverhalten der Zweikernkomplexe **8a,b** hinsichtlich einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition untersucht werden.^[61] Dazu werden die Komplexe **8a,b** in 50 ml THF gelöst, Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester zugegeben und die Reaktionslösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Bei der Umsetzung der Komplexe werden rot-gelbe Pulver erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen jedoch auf Neben- und Zersetzungsreaktionen der Ausgangsverbindungen schließen. Es lässt sich auch keine Verbesserung durch eine Variation der Reaktionsparameter erzielen.

Gleichung 50:



Von einem Nebenprodukt (**29**) konnten aus Aceton/Pentan zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle erhalten werden.

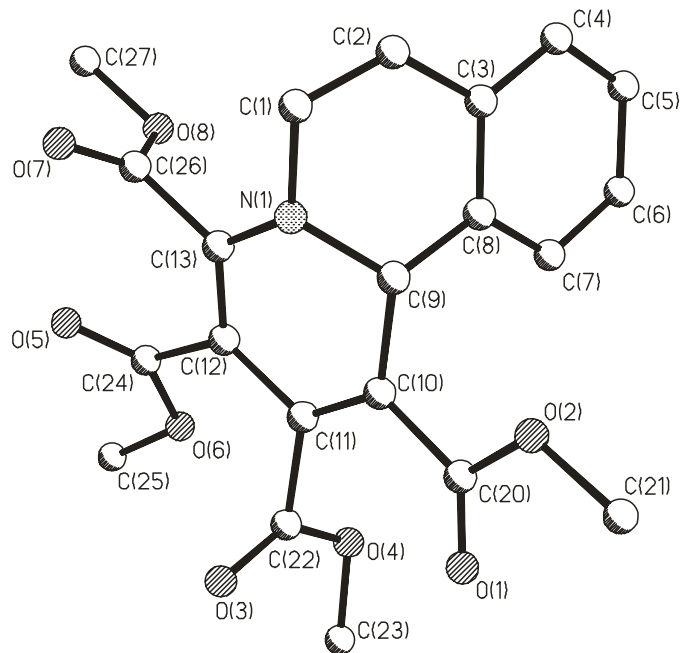


Abb. 9: Molekülstruktur von Pyrido[2,1-a]isochinolin-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (**29**)

4.6 Fazit und Ausblick

Die Synthese neuer einkerniger Wolfram-Thioaldehyd-Komplexe und zweikerniger Ruthenium-Wolfram-Bis-Thioaldehyd-Komplexe gelingt ohne wesentliche Probleme. Die untersuchte Reaktivität der einkernigen Wolfram-Thioaldehyd-Komplexe verhält sich wie erwartet ähnlich zu den bereits bekannten vergleichbaren Komplexen. Das Reaktionsverhalten der Zweikernkomplexe hinsichtlich elektrophiler und nucleophiler Additionen muss differenzierter betrachtet werden. Die Methylierungsreaktionen mit Dimethylsulfat an der η^2 -koordinierten Thioaldehyd-Bindung gelingen, allerdings mit schwächeren Ausbeuten als bei den entsprechenden Einkernkomplexen. Die Additionen verschiedener Nucleophile an die η^1 -koordinierte Thioaldehyd-Bindung verlaufen mit unterschiedlichen Ergebnissen und bestätigen die Erkenntnisse aus bereits vorhandenen arbeitskreiseigenen Arbeiten. Während sich die Zweikernkomplexe mit den Grignardreagenzien nur mäßig zu den entsprechenden Additionsprodukten umsetzen lassen, gelingen die Reaktionen mit den carbanionischen Verbindungen in besseren Ausbeuten.

Durch die Anwesenheit zweier elektronenreicher und leicht polarisierbarer Metallzentren könnten sich weitere Untersuchungen an diesen Zweikernverbindungen den potentiellen nichtlinearen optischen Eigenschaften widmen.

5. Experimentalteil

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Versuche mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in Schlenkrohrtechnik unter einer Atmosphäre aus getrocknetem Argon (Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid) durchgeführt. Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel der Firma Merck (Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm). Angaben zur Säulenlänge sowie dem als Laufmittel verwendeten Lösungsmittelgemisch sind in den Versuchsdurchführungen in Klammern beigefügt.

Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte in der Regel im Ölpumpenvakuum von ca. 0.05 mbar.

5.2. Analytische Methoden

Die Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungspunkte erfolgte durch Differentielle Thermoanalyse (DTA) im Labor für instrumentelle Analytik des Institutes für Anorganische Chemie mit einem Thermo-Analyzer TA 3000 der Firma TA-Instruments. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg nach den üblichen Verbrennungsmethoden bestimmt.

5.3. Spektroskopische Methoden

Für Kernresonanzmessungen standen die Spektrometer Jeol JNM-LA 300 (^1H , Meßfrequenz 300.4 MHz, ^{13}C , Meßfrequenz 75.45 MHz, ^{31}P , Meßfrequenz 121.5 MHz), Bruker AMX 400 (^1H , Meßfrequenz 400.1 MHz, ^{13}C , Meßfrequenz 100.6 MHz, ^{31}P , Meßfrequenz 162.0 MHz) und Avance 500 (^1H , Messfrequenz 500.13 MHz, ^{13}C , Messfrequenz 125.77 MHz, ^{31}P , Messfrequenz 202.45 MHz) zur Verfügung. Chemische Verschiebungen sind auf die üblichen Standards TMS (^1H , ^{13}C) bzw. 85% H_3PO_4 (^{31}P) bezogen. Die IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 25 aufgenommen.

5.4. Röntgenstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturbestimmung stand ein Bruker SMART-APEX CCD Diffraktometer zur Verfügung. Die Messung erfolgte mit Molybdän- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS2. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson, die Verfeinerung durch full-matrix least squares Methoden gegen F^2 (SHELXS-97).

5.5. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Schutzgas aufbewahrt.

5.6. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien waren zum Teil handelsübliche Produkte der Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Strem.

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

Natriumhydrogensulfid^[62]

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan^[63]

[PPN][W(CO)₅(SH)]^[40]

[CpRu(PPh₃)₂Cl]^[64,65]

[CpRu(dppe)SH]^[66]

[CpRu(dppf)Cl]^[67]

[CpRu(dppf)SH]^[55]

5.7. Beschreibung der Versuche

5.7.1. Darstellung von [PPN][W(CO)₃(depe)SH] (**2**)

Versuch 1:

[PPN][W(CO)₃(depe)SH] (**2**):

2.01 g (2.24 mmol) [PPN][W(CO)₅(SH)] **1** wurden in 100 ml THF gelöst, 0.67 ml (0.60 g, 2.90 mmol) 1,2-Bis-(diethylphosphino)ethan (depe) zugetropft und 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt zweimal mit Diethylether und einmal mit PE 50/70 jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde **2** als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute 2.23 g (2.11 mmol, 94 %), Schmelzpunkt 37 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = -4.06 (t, 1 H, ³J(P,H) = 7.8 Hz, ²J(W,H) = 2.3 Hz, WSH), 0.78 – 0.88 (m, 12 H, 4 CH₃), 1.27 – 1.70 (m, 12 H, 6 CH₂), 7.21 – 7.45 (m, 30 H, PPN⁺).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = 9.0 (d, ²J(P,C) = 12 Hz, CH₃), 15.9 (d, ¹J(P,C) = 19 Hz, CH₂CH₃), 22.0 (d, ¹J(P,C) = 22 Hz, CH₂CH₃), 25.5 (dd, ¹J(P,C) = 21 Hz, ²J(P,C) = 17 Hz, PCH₂CH₂P), 127.6 – 134.5 (m, Aryl-C), 215.5 (t, ²J(P,C) = 6 Hz, *cis*-CO), 222.6 (dd, ²J(P,C) = 36 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz, *trans*-CO).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = 31.3 (s, ¹J(P,W) = 198 Hz, depe), 20.8 (s, PPN⁺).

IR (THF): ν = 1892 (vs, CO), 1796 (s, CO), 1751 (s, CO), cm⁻¹.

C₄₉H₅₅NO₃P₄SW (1045.79)

ber. C 56.28, H 5.30, N 1.34, S 3.07;

gef. C 56.69, H 4.97, N 1.41, S 2.88.

5.7.2. Darstellung der depe- und dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe

5.7.2.1 Darstellung der Wolfram-depe-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO}]

Versuch 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift

2.00 g (1.91 mmol) [PPN][W(CO)₃(depe)SH] **2** wurden in 100 ml THF gelöst und 0.31 g (2.30 mmol) des jeweiligen Dialdehyds zugegeben. Anschließend wurden 0.17 ml (0.21 g, 1.90 mmol) Trifluoressigsäure zugetropft, wobei sich die Lösung sofort tiefrot verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Länge 40 cm, Durchmesser 3.0 cm) mit einem Eluens aus Dichlormethan und Aceton im Verhältnis 40:1 gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in PE 50/70 5 Minuten im Ultraschallbad aufgeschlämmt und nach Absetzen des Feststoffs das Lösungsmittel mit einer Kanüle entfernt. Nach zweimaliger Wiederholung des Waschvorgangs wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Die Thiobenzaldehyd-Komplexe liegen als Gemisch der meridionalen und facialen Isomere vor, wobei die meridionalen Isomere die Hauptprodukte bilden. Aufgrund des geringen prozentualen Anteils der *fac*-Isomere konnten diese NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Ihr Vorhandensein zeigte sich an einer Bande im IR-Spektrum, die bei den folgenden Daten mit aufgelistet wurde.

Versuch 3:

[W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*m*}] (*mer-3a, fac-3a*):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Isophthaldialdehyd.

Rotes Kristallpulver, Ausbeute 1.01 g (1.62 mmol, 85 %), Schmelzpunkt 58 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-3a*):

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.53 (dt, ³J(P,H) = 15.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.74 (dt, ³J(P,H) = 16.0, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (dt, ³J(P,H) = 15.6 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.99 (dt, ³J(P,H) = 15.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.80 – 1.15 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 1.25 – 1.50 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 1.62 – 1.84 (m, 4H, PCH₂CH₂P), 5.59 (d, ³J(P,H) = 2.7 Hz, 1H, W=SC(H)), 7.14 – 7.17 (m, 1H, teilweise verdeckt, WS=C(H)CCHCHCH), 7.42 (d, ³J(H,H)=7.6 Hz, 1H, WS=C(H)CCHCHCH), 7.82 (d, ³J(H,H)=7.9 Hz, 1H, WS=C(H)CCHCHCH), 8.17 (s, 1H, WS=C(H)CCHCCHO), 9.88 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.12 – 8.69 (m, CH₃), 22.2 – 23.6 (m, CH₂CH₃), 25.9 (d, ¹J(P,C) = 15 Hz, PCH₂CH₂P), 26.2 (d, ¹J(P,C) = 15 Hz, PCH₂CH₂P), 49.5 (s, WSCH), 125.8 – 151.7 (m, Aryl-C), 192.1 (s, CHO)

Die CO-Signale konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.2 (d, J(P,P) = 16 Hz, ¹J(P,W) = 218 Hz, depe), 37.1 (d, J(P,P) = 16 Hz, ¹J(P,W) = 197 Hz, depe).

IR (THF): ν = 1994 (w, CO), 1918 (m, CO), 1870 (s, CO), 1699 (w, CHO) cm⁻¹.

C₂₁H₃₀O₄P₂SW (624.31)

ber. C 40.40, H 4.84, S 5.14;

gef. C 40.39, H 4.73, S 5.11.

fac-Isomer (*fac-3a*):

IR (THF): ν = 1980 (w; CO) cm⁻¹.

Versuch 4:

[W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}] (*mer-3b*, *fac-3b*):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 2 unter Verwendung von Terephthaldialdehyd.

Rotes Kristallpulver, Ausbeute 0.93 g (1.48 mmol, 70 %), Smp. 68 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-3b*):

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.55 (dt, ³J(P,H) = 16.0 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.74 (dt, ³J(P,H) = 16.0 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.86 (dt, ³J(P,H) = 16.9 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.99 (dt, ³J(P,H) = 15.8 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 0.80 – 1.20 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 1.24 – 1.50 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 1.62 – 1.82 (m, 4H, PCH₂CH₂P), 5.55 (d, ³J(P,H) = 2.6 Hz, WSC(H)), 7.65 (d, J(H,H) = 8.2 Hz, WSC(H)C(CH)CH), 7.72 (d, J(H,H) = 8.2 Hz, OC(H)C(CH)CH), 9.68 (s, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.30 – 8.68 (m, CH₃), 22.3 – 23.6 (m, CH₂CH₃), 25.9 (d, ¹J(P,C) = 15 Hz, PCH₂CH₂P), 26.2 (d, ¹J(P,C) = 15 Hz, PCH₂CH₂P), 49.7 (s, WSCH), 126.5 – 134.4 (m, Aryl-C), 190.7 (s, CHO).

Die CO-Signale konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.1 (d, J(P,P) = 23 Hz, ¹J(P,W) = 215 Hz, depe), 37.4 (d, J(P,P) = 21 Hz, ¹J(P,W) = 198 Hz, depe).

IR (THF): ν = 1995 (w, CO), 1921 (m, CO), 1870 (s, CO), 1695 (w, CHO) cm⁻¹.

C₂₁H₃₀O₄P₂SW (624.31)

ber. C 40.40, H 4.84, S 5.14;

gef. C 40.38, H 4.57, S 5.09.

fac-Isomer (*fac-3b*):

IR (THF): ν = 1977 (w, CO) cm⁻¹.

5.7.2.2 Darstellung der Wolfram-dppm-Thiobenzaldehyd-Komplexe [W(CO)₃(dppm){η²-S=C(H)C₆H₄CHO}]

Versuch 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Komplex [PPN][W(CO)₃(dppm)SH] **4** wurde in 60 ml THF gelöst und der entsprechende Dialdehyd sowie Trifluoressigsäure zugegeben. Dabei trat ein Farbumschlag von gelb nach braun ein. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einem Eluens aus Dichlormethan und Aceton (Verhältnis 40:1) gereinigt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der Rückstand mit PE 50/70 10 Minuten im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle abgenommen und der Waschvorgang

mehrmals wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Versuch 6:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m\}]$ (*mer-5a, fac-5a*):

0.64 g (0.52 mmol) $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\text{SH}]$ wurden wie unter Versuch 5 beschrieben mit 85 mg (0.63 mmol) Isophthaldialdehyd und 0.05 ml (72 mg, 0.63 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 99 mg (0.12 mmol, 24 %), Smp. 130 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-5a*):

¹H-NMR (500 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 5.15 (t, 2 H, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.5$ Hz, PCH_2P), 5.20 (d, 1 H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.7$ Hz, $\text{WS}=\text{C}(\text{H})$), 6.98 – 7.95 (m, 21 H, Aryl-H), 8.10 (d, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.70$ Hz, $\text{WS}=\text{C}(\text{H})\text{CCHCHCH}$), 8.12 (d, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, $\text{WS}=\text{C}(\text{H})\text{CCHCHCH}$), 8.32 – 8.33 (m, 1 H, $\text{WS}=\text{C}(\text{H})\text{CCHCCHO}$), 10.0 (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (126 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 50.5 (s, $\text{WS}=\text{CH}$), 127.8 – 140.1 (m, Aryl-C), 192.4 (s, CHO).

(PCH_2) und (CO) konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = -33.7 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 185$ Hz, dppm), -27.9 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 188$ Hz, dppm).

IR (THF): $\nu = 2015$ (s, CO), 1933 (m, CO), 1903 (s, CO), 1700 (m, CHO) cm^{-1} .

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2\text{SW}$ (802.46)

ber. C 53.88, H 3.52, S 4.00;

gef. C 54.13, H 3.83, S 4.06.

fac-Isomer (*fac-5a*):

IR (THF): $\nu = 1982$ (w, CO) cm^{-1} .

Versuch 7:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}p\}]$ (*mer-5b, fac-5b*):

1.67 g (1.37 mmol) $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\text{SH}]$ wurden wie unter Versuch 5 beschrieben mit 0.22 g (1.64 mmol) Terephthaldialdehyd und 0.20 ml (0.31 g, 2.74 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Rotes Pulver, Ausbeute 0.17 g (0.21 mmol, 15 %), Smp. 64 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-5b*):

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 5.32 (d, 1 H, ³J(P,H) = 2.9 Hz, WS=C(H)), 7.30 – 7.79 (m, 23 H, Aryl-H), 8.17 (s, 1 H, WS=C(H)CCHCCHO), 9.93 (s, 1 H, CHO).

PCH₂P konnte nicht detektiert werden.

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 44.2 (m, PCH₂), 50.9 (s, WS=CH), 126.9 – 136.6 (m, Aryl-C), 191.8 (s, CHO), 202.4 (m, CO), 210.6 (m, CO).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = -33.6 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 187 Hz, dppm), -28.1 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 188 Hz, dppm).

IR (THF): ν = 2011 (w, CO), 1935 (m, CO), 1901 (s, CO), 1697 (w, CHO) cm⁻¹.

C₃₆H₂₈O₄P₂SW (802.46)

ber. C 53.88, H 3.52, S 4.00;

gef. C 54.03, H 3.81, S 4.46.

fac-Isomer (*fac-5b*):

IR (THF): ν = 1968 (w, CO) cm⁻¹.

5.7.3 Darstellung der Ruthenium-Wolfram-Zweikernkomplexe

5.7.3.1 Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆]

Versuch 8: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 200 ml-Rundkolben wurden 0.86 g (1.38 mmol) [W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO}] **3a,b** und 0.99 g (1.66 mmol) [Ru(Cp)(dppe)SH] **7** mit 230 mg (1.40 mmol) NH₄PF₆ und 230 mg MgSO₄ in 150 ml THF gelöst. Anschließend wurden 0.1 ml (0.15 g, 1.40 mmol) Trifluoressigsäure zugetropft, wodurch sich die Lösung stark verdunkelte. Es wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen und durch eine Säulenfiltration (Länge 40 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel THF) gereinigt. Das Laufmittel wurde bis zur Trockene abgezogen, der Rückstand in wenig Benzol gelöst und mit Diethylether wieder ausgefällt. Nach Absetzen des festen Rückstands wurde das Lösungsmittelgemisch mit einer Spritze abgezogen und zweimal mit Diethylether nachgewaschen, um Benzolreste zu

entfernen. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis im ^{31}P -NMR-Spektrum die beiden charakteristischen Dublettbanden des Wolfram-Einkernkomplexes bei 35 bzw. 37 ppm nicht mehr zu sehen waren. Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Die Zweikernkomplexe liegen als Gemisch der meridionalen und facialen Isomere vor, wobei die meridionalen Isomere die Hauptprodukte bilden. Aufgrund des geringen prozentualen Anteils der *fac*-Isomere konnten diese NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Ihr Vorhandensein zeigte sich an einer Bande im IR-Spektrum, die bei den folgenden Daten mit aufgelistet wurde.

Versuch 9:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$ (*mer-8a*, *fac-8a*):
Die Darstellung erfolgte analog Versuch 8 unter Verwendung von Isophthaldialdehyd. Rot-Violettes Kristallpulver, Ausbeute 1.77 g (1.31 mmol, 95 %), Smp. 53 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-8a*):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 1.05 – 1.88 (m, 12 H, teilweise verdeckt, CH_3), 1.75 – 1.80 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.90 – 1.93 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.95 – 2.40 (m, 4H, teilweise verdeckt, $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PET}_2$), 2.70 – 3.10 (m, 4H, teilweise verdeckt, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), 4.76 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.5$ Hz, 1H, $\text{W=SC(H)C}_6\text{H}_4\text{CHO}$), 5.22 (s, 5H, C_5H_5), 6.69 – 7.80 (m, 24 H, teilweise verdeckt, *H* arom.), 9.69 (s, 1H, RuS=CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 8.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.6$ Hz, CH_3), 8.7 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.7$ Hz, CH_3), 8.8 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 1.8$ Hz, CH_3), 9.1 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.7$ Hz, CH_3), 22.7 – 24.2 (m, CH_2), 28.8 – 30.4 (m, CH_2), 47.3 (s, schwach sichtbar, WS=CH), 86.7 (s, C_5H_5), 124.4 – 134.2 (m, *C* arom.), 205.8 – 206.4 (m, CO), 209.9 – 210.0 (m, RuS=CH).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 35.6 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 213$ Hz, depe), 37.6 (d, $J(\text{P},\text{P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 196$ Hz, depe), 79.7 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25$ Hz, dppe), 80.0 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 25$ Hz, dppe).

IR (THF): $\nu = 1992$ (w, CO), 1918 (m, CO), 1868 (s, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{52}\text{H}_{59}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_5\text{RuS}_2\text{W}$ (1349.92)

ber. C 46.27, H 4.41, S 4.75;

gef. C 46.53, H 4.44, S 4.50.

fac-Isomer (*fac-8a*):

IR (THF): $\nu = 1970$ (m, CO) cm^{-1} .

Versuch 10:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$ (*mer-8b*, *fac-8b*):

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 8 unter Verwendung von Terephthaldialdehyd.

Violettes Kristallpulver, Ausbeute 0.64 g (0.48 mmol, 34 %), Schmelzpunkt 56 °C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-8b*):

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton, 20°C): $\delta = 1.05 - 1.88$ (m, 12 H, teilweise verdeckt, CH₃), 1.75 – 1.80 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.86 – 1.90 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.97 – 2.10 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 2.10 – 2.40 (m, 4H, teilweise verdeckt, Et₂PCH₂CH₂PEt₂), 2.70 – 2.90 (m, 4H, teilweise verdeckt, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂), 4.95 (d, ³J(P,H) = 2.3 Hz, 1H, W=SC(H)C₆H₄CHS), 5.20 (s, 5H, C₅H₅), 6.95 – 7.82 (m, 24 H, teilweise verdeckt, Aryl-H), 9.58 (s, 1H, RuS=CH).

¹³C-NMR (100 MHz, D₆-Aceton, 20°C, schlechte Auflösung): $\delta = 8.6$ (m, CH₃), 15.6 (s, CH₃), 29.3 – 30.6 (m, C aliph.), 48.7 (s, WS=CH), 85.8 (s, C₅H₅), 126.9 – 134.0 (m, Aryl-C), 205.7 – 206.1 (m, CO).

³¹P-NMR (162 MHz, D₆-Aceton, 20°C): $\delta = 35.5$ (d, J(P,P) = 16 Hz, ¹J(P,W) = 210 Hz, depe), 37.9 (d, J(P,P) = 16 Hz, ¹J(P,W) = 200 Hz, depe), 79.8 (s, dppe).

IR (THF): $\nu = 1995$ (w, CO), 1919 (m, CO), 1870 (s, CO) cm^{-1} .

C₅₂H₅₉F₆O₃P₅RuS₂W (1349.92)

ber. C 46.27, H 4.41, S 4.75;

gef. C 46.71, H 4.39, S 4.50.

fac-Isomer (*fac-8b*):

IR (THF): $\nu = 1967$ (m, CO) cm^{-1} .

5.7.3.2 Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][\text{PF}_6]$

Versuch 11: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}\}]$ (**5a,b**) in 50 ml THF wurden $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}]$, Ammoniumhexafluorophosphat, Magnesiumsulfat sowie Trifluoressigsäure gegeben, wobei nach Zugabe der Trifluoressigsäure eine Farbvertiefung eintrat. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und mit Aceton als Lösungsmittel säulenchromatographisch gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether 10 Minuten im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle abgenommen und der Waschvorgang mehrmals wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 12:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**9a**):

0.15 g (0.19 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m\}]$ (**5a**) wurden wie unter Versuch 11 beschrieben mit 0.16 g (0.28 mmol) $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}]$, 31 mg (0.19 mmol) NH_4PF_6 , 31 mg MgSO_4 und 0.03 ml (43 mg, 0.37 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Dunkelrotes Pulver, Ausbeute 69 mg (0.045 mmol, 24 %), Smp. 158°C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-9a*):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 1.91 – 1.96 (m, 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.25 – 3.29 (m, 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 5.18 (s, 5 H, C_5H_5), 5.20 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.9$ Hz, 1H, $\text{WS}=\text{C}(\text{H})$), 6.90 – 8.00 (m, 44 H, Aryl-H), 9.85 (s, 1 H, $\text{RuS}=\text{C}(\text{H})$).

PCH_2P konnte nicht detektiert werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 50.8 (s, $\text{WS}=\text{CH}$), 87.0 (m, C_5H_5), 125.1 – 142.6 (m, Aryl-C), 193.3 (m, $\text{RuS}=\text{CH}$), 203.5 (m, CO).

(PCH_2) konnte nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = -33.8$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 12$ Hz, dppm), -28.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 12$ Hz, dppm), 79.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 35$ Hz, dppe), 80.1 (d, $^2J(\text{P,P}) = 35$ Hz, dppe).

IR (THF): $\nu = 2014$ (w, CO), 1929 (m, CO), 1898 (s, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{67}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_5\text{RuS}_2\text{W}$ (1528.07)

ber. C 52.66, H 3.76, S 4.20;

gef. C 53.03, H 3.51, S 4.19.

fac-Isomer (*fac-9a*):

IR (THF): $\nu = 1973$ (w, CO) cm^{-1} .

Versuch 13:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C(H)=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**9b**):

0.15 g (0.18 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppm})\{\eta^2\text{-S=C(H)C}_6\text{H}_4\text{CHO-}p\}]$ (**5b**) wurden wie unter Versuch 11 beschrieben mit 0.18 g (0.32 mmol) $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}]$, 30 mg (0.18 mmol) NH_4PF_6 , 30 mg MgSO_4 und 0.03 ml (41 mg, 0.36 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Violettes Pulver, Ausbeute 61 mg (0.04 mmol, 22 %), Smp. 171°C (Zers.).

mer-Isomer (*mer-9b*):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 5.02$ (d, 1 H, $^3J(\text{P,H}) = 3.2$ Hz, WS=C(H)), 5.07 (s, 5 H, C_5H_5), $6.90 - 7.95$ (m, 44 H, Aryl-H), 9.46 (s, 1 H, RuS=C(H)).

PCH_2P konnte nicht detektiert werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 51.8$ (s, WS=CH), 86.0 (s, C_5H_5), $126.9 - 143.2$ (m, Aryl-C), 193.3 (m, RuS=CH), 203.5 (m, CHO).

(PCH_2) und (CO) konnten nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = -33.9$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, dppm), -28.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, dppm), 79.8 (s, dppe).

IR (THF): $\nu = 2014$ (w, CO), 1936 (m, CO), 1900 (s, CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{67}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_5\text{RuS}_2\text{W}$ (1528.07)

ber. C 52.66, H 3.76, S 4.20;

gef. C 52.99, H 3.92, S 4.33.

fac-Isomer (*fac*-**9b**):

IR (THF): $\nu = 1967$ (m, CO) cm^{-1} .

5.7.3.3 Darstellung der Thioaldehyd-Zweikernkomplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppf})][\text{PF}_6]$

Versuch 14: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}\}]$ in 50 ml THF wurden $[\text{CpRu}(\text{dppf})\text{SH}]$ **10**, Ammoniumhexafluorophosphat, Magnesiumsulfat sowie Trifluoressigsäure gegeben, wobei nach Zugabe der Trifluoressigsäure eine Farbvertiefung eintrat. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und mit Aceton als Lösungsmittel chromatographisch über eine mit PE 50/70 hergestellten Kieselgelsäule gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand 10 Minuten mit Diethylether im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle abgenommen und der Waschvorgang mehrmals wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 15: $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{-}m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppf})]\text{PF}_6$ (**11a**): 0.43 g (0.52 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})\{\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}m\}]$ wurden wie unter Versuch 14 beschrieben mit 0.40 g (0.52 mmol) $[\text{CpRu}(\text{dppf})\text{SH}]$, 90 mg (0.55 mmol) NH_4PF_6 , 90 mg MgSO_4 und 0.04 ml (60 mg, 0.52 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Violettes Pulver, Ausbeute 0.71 g (0.42 mmol, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 2.72 - 3.19$ (m, 8 H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.44 – 4.97 (m, 8 H; dppf, teilweise verdeckt), 4.82 (s, 5H; C_5H_5), 5.19 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 2.4$ Hz, 1 H; $\text{WS}=\text{CH}$), 6.95 – 7.84 (m, Aryl-H), 10.2 (s, 1 H; $\text{RuS}=\text{C}(\text{H})$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 22.9 - 34.9$ (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 49.8 (s, $\text{WS}=\text{CH}$), 68.1 – 79.8 (m, dppf), 87.2 (s; C_5H_5), 124.9 – 152.3 (m; Aryl-C).

Die restlichen Signale konnten nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 40.8$ (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 203$ Hz, dppe), 42.6 (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 12$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 225$ Hz, dppe), 51.2 – 52.6 (m, dppf).

C₇₆H₆₃F₆FeO₃P₅RuS₂W (1698.06)

ber. C 53.76, H 3.74, S 3.78;

gef. C 54.02, H 3.69, S 3.89.

Versuch 16: [W(CO)₃(dppe){μ-η²-S=C(H)-p-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)]PF₆ (**11b**): 0.55 g (0.67 mmol) [W(CO)₃(dppe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-p}] wurden wie unter Versuch 14 beschrieben mit 0.42 g (0.56 mmol) [CpRu(dppf)SH], 90 mg (0.55 mmol) NH₄PF₆, 90 mg MgSO₄ und 0.04 ml (64 mg, 0.56 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Tiefviolettes Pulver, Ausbeute 0.76 mg (0.45 mmol, 82 %).

¹H-NMR (400 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 2.86 – 3.28 (m, 8 H; PCH₂CH₂P), 3.94 – 4.98 (m, 8 H; dppf, teilweise verdeckt), 4.90 (s, 5H; C₅H₅), 5.31 (d, ³J(P,H) = 2.7 Hz, 1 H; WS=CH), 7.05 – 8.02 (m, Aryl-H), 10.1 (s, 1 H; RuS=C(H)).

¹³C-NMR (100 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 51.0 (s, WS=CH), 70.3 – 81.3 (m, dppf), 87.0 (s; C₅H₅), 128.0 – 141.9 (m; Aryl-C).

Die restlichen Signale konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (162 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 41.4 (d, ²J(P,P) = 13 Hz; dppe), 42.2 (d, ²J(P,P) = 13 Hz; dppe), 52.1 (m, dppf).

C₇₆H₆₃F₆FeO₃P₅RuS₂W (1698.06)

ber. C 53.76, H 3.74, S 3.78;

gef. C 53.92, H 3.62, S 3.85.

5.7.3.4 Darstellung des Thioaldehyd-Zweikernkomplexes [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-p-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)][PF₆]

Versuch 17: [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-p-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppf)]PF₆ (**12**): 0.44 g (0.71 mmol) [W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-p}] (**3b**) wurden wie unter Versuch 14 beschrieben mit 0.64 g (0.85 mmol) [CpRu(dppf)SH], 120 mg (0.74 mmol) NH₄PF₆, 120 mg MgSO₄ und 0.05 ml (81 mg, 0.71 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Rot-Violettes Pulver, Ausbeute 0.51 g (0.34 mmol, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 0.87 - 1.32$ (m, 12 H, CH_3), $1.82 - 2.13$ (m, 8H, CH_2CH_3), $2.14 - 2.68$ (m, 8H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), $3.43 - 4.88$ (m, 8 H, dppf), 4.95 (d, $^3J(\text{P,H}) = 2.5$ Hz, 1H, $\text{W}=\text{SC}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHS}$), 5.11 (s, 5H, C_5H_5), $7.03 - 8.01$ (m, Aryl-H), 9.75 (s, 1H, $\text{RuS}=\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 8.6$ (m, CH_3), 15.6 (s, CH_3), $22.9 - 24.2$ (m, CH_2CH_3), $29.6 - 30.5$ (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 47.7 (s, $\text{WS}=\text{CH}$), $69.2 - 79.8$ (m, dppf), 84.5 (s, C_5H_5), $126.5 - 136.1$ (m, Aryl-C).

Die restlichen Signale konnten nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, D_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 35.4$ (d, $J(\text{P,P}) = 16$ Hz, depe), 37.9 (d, $J(\text{P,P}) = 16$ Hz, depe), $48.1 - 52.1$ (m, dppf).

$\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{F}_6\text{FeO}_3\text{P}_5\text{RuS}_2\text{W}$ (1505.89)

ber. C 47.85, H 4.22, S 4.26;

gef. C 47.91, H 4.39, S 4.10.

5.7.4 Reaktionen der Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkernkomplexe

5.7.4.1 Umsetzungen mit Me_2SO_4

Versuch 18: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des jeweiligen Einkernkomplexes in 20 ml Benzol wurde ein 1.1-facher Überschuß an Me_2SO_4 getropft. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das verbleibende Öl in 10 ml Methanol aufgenommen und mit einem fünffachen Überschuß an NH_4PF_6 bzw. NaBPh_4 versetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über ein mit Filterwatte und Celite bestücktes Hörnchen filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit PE 50/70 gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 19:

$[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-m\}][BPh_4]$ (**13a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 18 unter Verwendung von 1.20 g (1.47 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S=C(H)C_6H_4CHO-m\}]$, 0.19 g (1.50 mmol) Me_2SO_4 und 2.50 g (7.66 mmol) $NaBPh_4$.

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 1.49 g (1.29 mmol, 88 %), Smp. 38 °C (Zers.).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 2.83 – 3.09 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 3.84 (s, 3H; $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 5.21 (s, 1 H; $WS=CH$), 6.59 – 7.98 (m, Aryl-*H*), 9.88 (s, 1 H, *CHO*).

^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 27.0 – 30.8 (m; PCH_2CH_2P), 27.6 (d, $^3J(P,C) = 2$ Hz; $WSCH_3$), 47.4 (d, $^2J(P,C) = 4$ Hz, $WS=CH$), 122.1 – 165.8 (m; Aryl-C), 192.6 (s; *CHO*), 198.4 (m; *cis*-CO), 199.8 (m; *cis*-CO), 210.4 (m; *trans*-CO).

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 36.3 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 200$ Hz, *dppe*), 36.7 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 203$ Hz, *dppe*).

$C_{62}H_{53}BO_4P_2SW$ (1150.75)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 20:

$[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-p\}][PF_6]$ (**13b**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 18 unter Verwendung von 0.51 g (0.63 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S=C(H)C_6H_4CHO-p\}]$, 87 mg (0.69 mmol) Me_2SO_4 und 0.51 g (3.13 mmol) NH_4PF_6 .

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 0.52 g (0.53 mmol, 85 %), Smp. 95 °C (Zers.).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 2.88 – 3.15 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 3.85 (s, 3H; $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 5.51 (s, 1 H; $WS=CH$), 7.21 – 8.04 (m, Aryl-*H*), 9.83 (s, 1 H, *CHO*).

^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 27.2 – 30.4 (m; PCH_2CH_2P), 27.6 (s; $WSCH_3$), 46.3 (d, $^2J(P,C) = 4$ Hz, $WS=CH$), 126.7 – 151.0 (m; Aryl-C), 192.0 (s; *CHO*), 198.5 (m; *cis*-CO), 199.4 (m; *cis*-CO), 210.2 (m; *trans*-CO).

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 36.2 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 197$ Hz, *dppe*), 36.7 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 206$ Hz, *dppe*).

C₃₈H₃₃F₆O₄P₃SW (976.48)

ber. C 46.74, H 3.41, S 3.28;

gef. C 46.21, H 3.65, S 3.69.

Versuch 21:[W(CO)₃(depe){η²-S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*m*}] [PF₆] (**14a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 18 unter Verwendung von 0.55 g (0.88 mmol) [W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*m*] (**3a**), 0.16 g (1.25 mmol) Me₂SO₄ und 0.72 g (4.40 mmol) NH₄PF₆.

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 0.55 g (0.70 mmol, 79 %), Smp. 99 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.96 (dt, ³J(P,H) = 16.7 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 1.15 (dt, ³J(P,H) = 17.0 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 1.20 (dt, ³J(P,H) = 15.8 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (dt, ³J(P,H) = 17.1 Hz, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 1.74 – 2.14 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 2.04 – 2.55 (m, 4H, PCH₂CH₂P), 2.84 (d, ⁴J(P,H) = 0.9 Hz, 3H, WS(CH₃)=C(H)C₆H₄), 5.21 (d, ³J(P,H) = 1.8 Hz, 1H, W=SC(H)), 7.40 (m, 1H, WS=C(H)CCHCHCH), 7.49 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, WS=C(H)CCHCHCH), 7.60 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, WS=C(H)CCHCCHO), 7.65 (dt, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, WS=C(H)CCHCHCH), 9.91 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.43 – 9.21 (m, CH₃), 21.4 – 22.5 (m, CH₂CH₃), 25.3 (d, ¹J(P,C) = 31 Hz, PCH₂CH₂P), 25.4 (d, ¹J(P,C) = 31 Hz, PCH₂CH₂P), 42.7 (d, ²J(P,C) = 5 Hz, WS=CH), 125.7 – 146.4 (m, Aryl-C), 192.7 (s, CHO), 198.2 (m, *cis*-CO), 199.2 (m, *cis*-CO), 211.3 (m; *trans*-CO).

Das Signal von WSCH₃ ist vom Lösungsmittel verdeckt.

³¹P-NMR (162 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 32.2 (d, ²J(P,P) = 14 Hz, ¹J(P,W) = 186 Hz, depe), 33.5 (d, ²J(P,P) = 16 Hz, ¹J(P,W) = 198 Hz, depe).

IR (THF): ν = 2026 (w, CO), 1961 (m, CO), 1902 (s, CO), 1699 (w, CHO) cm⁻¹.

C₂₂H₃₃F₆O₄P₃SW (784.31)

ber. C 33.69, H 4.24, S 4.09;

gef. C 34.06, H 4.30, S 4.12.

Versuch 22:

$[W(CO)_3(depe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-p\}][PF_6]$ (**14b**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 18 unter Verwendung von 0.70 g (1.12 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\eta^2-S=C(H)C_6H_4CHO-p\}]$ (**3b**), 0.16 g (1.23 mmol) Me_2SO_4 und 0.91 g (5.60 mmol) NH_4PF_6 .

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 0.68 g (0.86 mmol, 77 %), Smp. 137 °C (Zers.).

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 1.09 (dt, $^3J(P,H) = 16.8$ Hz, $^3J(H,H) = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.27 (dt, $^3J(P,H) = 17.0$ Hz, $^3J(H,H) = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.32 (dt, $^3J(P,H) = 15.9$ Hz, $^3J(H,H) = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.40 (dt, $^3J(P,H) = 17.1$ Hz, $^3J(H,H) = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.86 – 2.12 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH_2CH_3), 2.14 – 2.65 (m, 4H, PCH_2CH_2P), 2.97 (d, $^4J(P,H) = 1.0$ Hz, 3H, $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 5.32 (d, $^3J(P,H) = 1.4$ Hz, 1H, $WSC(H)$), 7.38 (dt, $^3J(H,H) = 8.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.9$ Hz, 2H, $WSC(H)C(CH)CH$), 7.90 (dt, $^3J(H,H) = 8.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.9$ Hz, 2H, $OC(H)C(CH)CH$), 9.98 (s, 1 H, CHO).

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 8.44 – 9.21 (m, CH_3), 21.4 – 22.6 (m, CH_2CH_3), 25.3 (d, $^1J(P,C) = 32$ Hz, PCH_2CH_2P), 25.4 (d, $^1J(P,C) = 31$ Hz, PCH_2CH_2P), 42.7 (d, $^2J(P,C) = 5$ Hz, $WS=CH$), 126.5 – 152.2 (m, Aryl-C), 192.0 (s, CHO).

Das Signal von $WSCH_3$ ist vom Lösungsmittel verdeckt.

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 32.2 (d, $^2J(P,P) = 16$ Hz, $^1J(P,W) = 184$ Hz, $depe$), 33.8 (d, $^2J(P,P) = 16$ Hz, $^1J(P,W) = 198$ Hz, $depe$).

IR (THF): ν = 2027 (w, CO), 1962 (m, CO), 1903 (s, CO), 1700 (w, CHO) cm^{-1} .

$C_{22}H_{33}F_6O_4P_3SW$ (784.31)

ber. C 33.69, H 4.24, S 4.09;

gef. C 32.96, H 4.38, S 4.30.

5.7.4.2 Umsetzungen der methylierten Einkernkomplexe mit $[Ru(Cp)(dppe)SH]$

Versuch 23: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des jeweiligen Einkernkomplexes in 50 ml THF wurden $[CpRu(dppe)SH]$, Ammoniumhexafluorophosphat, Magnesiumsulfat sowie Trifluoressigsäure gegeben, wobei nach Zugabe der Trifluoressigsäure eine Farbvertiefung eintrat. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst und mit

Aceton als Lösungsmittel säulenchromatographisch gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand 10 Minuten mit Diethylether im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle abgenommen und der Waschvorgang mehrmals wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 24:

$[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(BPh_4)_2]$ (**15a**):
1.94 g (1.69 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-m\}][BPh_4]$ (**13a**)
wurden wie unter Versuch 23 beschrieben mit 1.00 g (1.69 mmol) $[CpRu(dppe)SH]$,
0.55 g (1.69 mmol) $NaBPh_4$, 0.53 g $MgSO_4$ und 0.13 ml (0.19 g, 1.69 mmol)
Trifluoressigsäure umgesetzt.

Rotes Pulver, Ausbeute 2.63 g (1.28 mmol, 76 %).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 2.17 – 2.36 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 2.76 – 3.07 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 3.12 (s, 3H; $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 5.00 (s, 1 H; $WS=CH$), 5.20 (s, 5H; C_5H_5), 6.61 – 7.98 (m, Aryl-H), 9.88 (s, 1 H, $RuS=C(H)$).

^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 27.6 (s, $WSCH_3$), 27.8 – 30.8 (m, PCH_2CH_2P), 52.9 (d, $^2J(P,C) = 5$ Hz, $WS=CH$), 83.9 (s, C_5H_5), 122.2 – 165.8 (m, Aryl-C).

($RuS=CH$) und (CO) konnten nicht detektiert werden.

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 36.3 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 200$ Hz, dppe), 36.7 (d, $^2J(P,P) = 14$ Hz, $^1J(P,W) = 204$ Hz, dppe), 82.8 (d, $^2J(P,P) = 21$ Hz, dppe), 83.1 (d, $^2J(P,P) = 21$ Hz, dppe).

$C_{117}H_{102}B_2O_3P_4RuS_2W$ (2050.61)

ber. C 68.53, H 5.01, S 3.13;

gef. C 68.17, H 4.58, S 3.30.

Versuch 25:

$[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ (**15b**):
0.33 g (0.34 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-p\}][PF_6]$ (**13b**)
wurden wie unter Versuch 23 beschrieben mit 0.19 g (0.31 mmol) $[CpRu(dppe)SH]$, 52 mg
(0.31 mmol) NH_4PF_6 , 50 mg $MgSO_4$ und 0.02 ml (35 mg, 0.31 mmol)
Trifluoressigsäure umgesetzt.

Rotes Pulver, Ausbeute 0.43 g (0.25 mmol, 81 %), Smp. 142°C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 2.62 – 3.19 (m, 8 H; PCH₂CH₂P), 3.15 (s, 3H; WS(CH₃)=C(H)C₆H₄, teilweise verdeckt), 5.11 (s, 5H; C₅H₅), 5.21 (s, 1 H; WS=CH), 6.76 – 8.03 (m, Aryl-H), 9.84 (s, 1 H; RuS=C(H)).

¹³C-NMR (100 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 27.5 (s; WSCH₃), 27.9 – 30.7 (m; PCH₂CH₂P), 46.8 (d; ²J(P,C) = 4 Hz; WS=CH), 87.1 (s; C₅H₅), 126.5 – 151.5 (m; Aryl-C), 192.0 (m; *cis*-CO), 206.2 (m; RuS=CH), 210.1 (m; *trans*-CO).

³¹P-NMR (162 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 36.2 (d, ²J(P,P) = 14 Hz; dppe), 36.7 (d, ²J(P,P) = 14 Hz; dppe), 80.0 (d, ²J(P,P) = 23 Hz; dppe), 80.1 (d, ²J(P,P) = 23 Hz; dppe).

C₆₉H₆₂F₁₂O₃P₆RuS₂W (1702.09)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 26:

[W(CO)₃(depe){μ-η²-S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][(PF₆)₂] (**16a**):

0.71 g (0.91 mmol) [W(CO)₃(depe){η²-S(CH₃)=C(H)C₆H₄CHO-*m*}] (**14a**) wurden wie unter Versuch 23 beschrieben mit 0.69 g (1.18 mmol) [CpRu(dppe)SH], 0.15 g (0.91 mmol) NH₄PF₆, 0.15 g MgSO₄ und 0.1 ml (33 mg, 1.30 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Rotes Pulver, Ausbeute 0.96 g (0.64 mmol, 70 %).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.91 – 1.32 (m, 12H, CH₃), 1.80 – 2.13 (m, 8H, teilweise verdeckt, CH₂CH₃), 2.14 – 2.57 (m, 4H, PCH₂CH₂P), 2.83 (d, ⁴J(P,H) = 1.1 Hz, 3H, WS(CH₃)=C(H)C₆H₄), 4.96 (d, ³J(P,H) = 1.3 Hz, 1H, WSC(H)), 5.12 (s, 5H; C₅H₅), 6.75 – 7.90 (m, Aryl-H), 9.91 (s, 1 H, RuS=C(H)).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.40 – 9.35 (m, CH₃), 21.4 – 23.0 (m, CH₂CH₃), 25.3 – 30.0 (m, PCH₂CH₂P), 34.8 (s; WSCH₃), 42.7 (d, ²J(P,C) = 5 Hz, WS=CH), 87.5 (s, C₅H₅), 122.9 – 146.4 (m, Aryl-C), 192.0 (s, *cis*-CO), 199.1 (m, *cis*-CO), 206.2 (s, RuS=CH), 209.3 (m, *cis*-CO), 211.1 (m, *trans*-CO).

³¹P-NMR (162 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 32.3 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 33.5 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 79.7 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 79.9 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe).

C₅₃H₆₂F₁₂O₃P₆SW (1509.92)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 27:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-}(\text{H})\text{C}=\text{S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})][(\text{PF}_6)_2]$ (**16b**):

0.70 g (0.89 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\eta^2\text{-S}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO-}p\}]$ (**14b**) wurden wie unter Versuch 23 beschrieben mit 0.67 g (1.15 mmol) $[\text{CpRu}(\text{dppe})\text{SH}]$, 0.15 g (0.89 mmol) NH_4PF_6 , 0.15 g MgSO_4 und 0.1 ml (33 mg, 1.30 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Dunkelrotes Pulver, Ausbeute 0.99 g (0.66 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 1.11$ (dt, $^3J(\text{P,H}) = 16.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.16 – 1.47 (m, CH_3), 2.01 – 2.25 (m, 4H, teilweise verdeckt, CH_2CH_3), 2.26 – 2.64 (m, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.98 (d, $^4J(\text{P,H}) = 0.8$ Hz, 3H, $\text{WS}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4$), 5.27 (s, 5H; C_5H_5), 5.34 (d, $^3J(\text{P,H}) = 1.4$ Hz, $\text{WSC}(\text{H})$), 7.03 – 8.02 (m, Aryl-H), 10.0 (s, 1 H, $\text{RuS}=\text{C}(\text{H})$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 8.43$ – 9.22 (m, CH_3), 21.3 – 23.0 (m, CH_2CH_3), 25.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 31$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 25.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 31$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 34.8 (s, WSCH_3), 42.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 5$ Hz, $\text{WS}=\text{CH}$), 86.9 (s, C_5H_5), 117.6 – 152.3 (m, C arom), 192.0 (s, *cis*-CO), 206.2 (s, $\text{RuS}=\text{CH}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): $\delta = 32.2$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 185$ Hz, depe), 33.8 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, $^1J(\text{P,W}) = 198$ Hz, depe), 79.9 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz, dppe), 80.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz, dppe).

 $\text{C}_{53}\text{H}_{62}\text{F}_{12}\text{O}_3\text{P}_6\text{SW}$ (1509.92)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

5.7.5 Reaktionen der Zweikernkomplexe**5.7.5.1 Umsetzungen mit Me_2SO_4** Versuch 28: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des jeweiligen Zweikernkomplexes in 20 ml THF wurde ein 1.1-facher Überschuß an Me_2SO_4 getropft. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das verbleibende Öl in 10 ml Methanol aufgenommen und mit einem fünffachen Überschuß an NH_4PF_6 versetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Dichlormethan

aufgenommen und über ein mit Filterwatte und Celite bestücktes Hörnchen filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit PE 50/70 gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 29:

$[W(CO)_3(dmpe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ (**18a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 28 unter Verwendung von 0.35 g (0.27 mmol) $[W(CO)_3(dmpe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ **17a**, 37 mg (0.30 mmol) Me_2SO_4 und 0.22 g (1.34 mmol) NH_4PF_6 .

Rötliches Pulver, Ausbeute 0.21 g (0.14 mmol, 53 %).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 1.80 (d, $^2J(P,H)$ = 9.8 Hz, 3 H; PCH_3), 1.95 (d, $^2J(P,H)$ = 10.0 Hz, 3 H; PCH_3), 1.99 (d, br, $^2J(P,H)$ = 9.5 Hz, 3 H; PCH_3), 2.07 (d, $^2J(P,H)$ = 9.7 Hz, 3 H; PCH_3), 2.36 – 2.76 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 2.90 (s, 3H; $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 2.78 – 3.08 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 5.18 (s, 1 H; $WS=CH$), 5.25 (s, 5H; C_5H_5), 7.01 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1H; $WS(CH_3)=C(H)CCHCH$), 7.12 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1H; $WS(CH_3)=C(H)CCHCHCH$), 7.32 – 7.99 (m, 20 H; Aryl-H), 9.71 (s, 1 H, $RuS=C(H)$).

^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 17.1 (d, $^1J(P,C)$ = 30 Hz; PCH_3), 17.2 (d, $^1J(P,C)$ = 33 Hz; PCH_3), 17.6 (d, $^1J(P,C)$ = 33 Hz; PCH_3), 22.9 – 30.9 (m, PCH_2CH_2P), 31.7 (s, $WSCH_3$), 59.8 (s, $WS=CH$), 87.3 (s, C_5H_5), 126.6 – 151.8 (m, Aryl-C), 197.9 – 199.0 (m, *cis*-CO), 206.6 (m, $RuS=CH$), 210.4 (m, *trans*-CO).

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 13.1 (d, $^2J(P,P)$ = 15 Hz, $^1J(P,W)$ = 183 Hz, dmpe), 16.4 (d, $^2J(P,P)$ = 17 Hz, dmpe), 80.0 (d, $^2J(P,P)$ = 24 Hz, dppe), 80.1 (d, $^2J(P,P)$ = 24 Hz, dppe).

$C_{49}H_{54}F_{12}O_3P_6RuS_2W$ (1453.82)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 30:

$[W(CO)_3(dmpe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ (**18b**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 28 unter Verwendung von 0.20 g (0.15 mmol) $[W(CO)_3(dmpe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ **17b**, 21 mg (0.17 mmol) Me_2SO_4 und 0.12 g (0.76 mmol) NH_4PF_6 .

Rotes Pulver, Ausbeute 0.13 g (0.09 mmol, 57 %).

1H -NMR (400 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 1.80 (d, $^2J(P,H)$ = 9.8 Hz, 3 H; PCH_3), 1.90 – 2.02 (m, 6 H; PCH_3 , teilweise verdeckt), 2.07 (d, $^2J(P,H)$ = 9.9 Hz, 3 H; PCH_3), 2.34 – 2.63 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 2.79 (s, 3H; $WS(CH_3)=C(H)C_6H_4$), 2.70 – 2.92 (m, 4 H; PCH_2CH_2P), 5.13 (s, 5H; C_5H_5), 5.22 (s, 1 H; $WS=CH$), 6.90 (d, $^3J(H,H)$ = 8.6 Hz, 1H; $WS(CH_3)=C(H)CCHCH$), 7.01 (d, $^3J(H,H)$ = 8.6 Hz, 1H; $WS(CH_3)=C(H)CCHCHCH$), 6.77 – 7.79 (m, 22 H; Aryl-H), 9.86 (s, 1 H, $RuS=C(H)$).

^{13}C -NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 17.2 (d, $^1J(P,C)$ = 31 Hz; PCH_3), 17.2 (d, $^1J(P,C)$ = 33 Hz; PCH_3), 17.6 (d, $^1J(P,C)$ = 33 Hz; PCH_3), 22.2 – 31.0 (m, PCH_2CH_2P), 31.7 (s, $WSCH_3$), 59.9 (s, $WS=CH$), 87.3 (s, C_5H_5), 126.7 – 151.8 (m, Aryl-C).

($RuS=CH$) und (CO) konnten nicht detektiert werden.

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -Aceton, 20°C): δ = 13.1 (d, $^2J(P,P)$ = 15 Hz, $^1J(P,W)$ = 181 Hz, $dmpe$), 16.4 (d, $^2J(P,P)$ = 15 Hz, $dmpe$), 80.0 (d, $^2J(P,P)$ = 24 Hz, $dppe$), 80.1 (d, $^2J(P,P)$ = 24 Hz, $dppe$).

 $C_{49}H_{54}F_{12}O_3P_6RuS_2W$ (1453.82)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 31:

$[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ (**20**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 28 unter Verwendung von 0.33 g (0.21 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ **19**, 30 mg (0.24 mmol) Me_2SO_4 und 0.17 g (1.07 mmol) NH_4PF_6 .

Rotes Pulver, Ausbeute 0.22 g (0.13 mmol, 61 %).

Das Produkt hat, bis auf die Signale des Anions, die gleichen NMR-Signale wie **15a** aus Versuch 24.

C₆₉H₆₂F₁₂O₃P₆RuS₂W (1702.09)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 32:

$[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ (**15b**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 28 unter Verwendung von 0.26 g (0.17 mmol) $[W(CO)_3(dppe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$, 24 mg (0.19 mmol) Me₂SO₄ und 0.14 g (0.86 mmol) NH₄PF₆.

Rotes Pulver, Ausbeute 0.18 g (0.11 mmol, 63 %), Smp. 142 °C (Zers.).

Das Produkt ist nach seinen NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ³¹P) und seiner Elementaranalyse identisch mit dem aus Versuch 25.

5.7.5.2 Umsetzungen mit Nucleophilen

5.7.5.2.1 Additionen von C-H-aciden Verbindungen

Versuch 33: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1 Äquivalent der jeweiligen Zweikernkomplexe in 10 ml Aceton wurden 1,5 – 2 Äquivalente des jeweiligen Nucleophils gegeben, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach braun-gelb verfärbte. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und es blieb ein bräunlicher Feststoff zurück. Der Rückstand wurde in 20 ml Benzol gelöst und über Celite abfiltriert. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braun-gelbe ölige Rückstand mit Pentan 10 min im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Kanüle abgenommen und der Waschvorgang wiederholt. Anschließend wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 34:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-C(H)(acac)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**21a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.14 g (0.11 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ (**8a**) und 26 mg (0.21 mmol) Na(acac).

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 81 mg (0.06 mmol, 58 %), Smp. 61 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.30 - 1.77$ (m, 26 H, Alkyl-*H*), 1.94 – 2.06 (m, 4 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ (depe)), 2.20 – 2.80 (m, 4 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ (dppe)), 4.53 – 4.60 (m, 5 H, C_5H_5), 4.61 – 4.69 (m, 1 H, RuS-C(*H*)), 5.66 (m, 1 H, WS=C(*H*)), 6.84 – 8.20 (m, 24 H, Aryl-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 6.92$ (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz, CH_3), 7.05 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz, CH_3), 7.09 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz, CH_3), 7.38 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz, CH_3), 12.9 (m, CH_3), 21.0 – 28.8 (m, CH_2 in depe und dppe), 31.5 (s, C(=O) CH_3), 32.4 (s, C(=O) CH_3), 44.4 – 45.4 (m, RuS-CH), 50.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz, WS=CH), 77.6 (s, $\text{CH}_3\text{C(=O)CC(=O)CH}_3$), 80.3 – 80.7 (m, C_5H_5), 122.6 – 147.7 (m, Aryl-C), 200.4 – 202.3 (m, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 35.2$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, depe), 35.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, depe), 36.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, depe), 37.0 (d, $^2J(\text{P,P}) = 15$ Hz, depe), 81.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 23$ Hz, dppe), 81.6 (d, $^2J(\text{P,P}) = 24$ Hz, dppe), 83.4 (d, $^2J(\text{P,P}) = 24$ Hz, dppe), 83.7 (d, $^2J(\text{P,P}) = 24.0$ Hz, dppe).

$\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{O}_5\text{P}_4\text{RuS}_2\text{W}$ (1304.06)

ber. C 52.50, H 5.10, S 4.92;

gef. C 53.05, H 5.65, S 4.75.

Versuch 35:

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-p-C}_6\text{H}_4\text{-C(H)(acac)-S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]$ (**21b**):

0.20 g (0.15 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-p-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-C(H)C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**8b**) wurden wie unter Versuch 33 beschrieben mit 37 mg (0.30 mmol) Na(acac) umgesetzt.

Braunes Pulver, Ausbeute 91 mg (0.07 mmol, 46 %), Smp. 63°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.30 - 1.58$ (m, 26 H, Alkyl-*H*), 1.73 (m, 4 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ (depe)), 1.98 (m, 4 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ (dppe)), 4.57 (m, 5 H, C_5H_5), 4.68 (m, 1 H, RuS-C(*H*)), 5.47 – 5.74 (m, 1 H, WS=C(*H*)), 6.70 – 8.60 (m, 24 H, Aryl-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 8.37 - 8.96$ (m, CH_3), 14.5 (m, CH_3), 22.5 – 30.4 (m, CH_2 in depe und dppe), 33.3 (s, C(=O) CH_3), 33.5 (s, C(=O) CH_3), 46.2 – 46.8 (m, RuS-CH), 51.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz, WS=CH), 79.9 (s, $\text{CH}_3\text{C(=O)CC(=O)CH}_3$), 81.6 – 82.2 (m, C_5H_5), 126.2 – 135.0 (m, Aryl-C), 201.7 – 203.5 (m, CO).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.1 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 35.9 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.0 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.6 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.7 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 37.5 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 81.5 (d, ²J(P,P) = 24 Hz, dppe), 81.6 (d, ²J(P,P) = 24 Hz, dppe), 83.5 (d, ²J(P,P) = 24 Hz, dppe), 83.8 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe).

C₅₇H₆₆O₅P₄RuS₂W (1304.06)

ber. C 52.50, H 5.10, S 4.92;

gef. C 53.01, H 5.43, S 4.65.

Versuch 36:

[W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-C(H)(mde)-S}Ru(Cp)(dppe)] (**22a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.14 g (0.11 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ (**8a**) und 29 mg (0.16 mmol) Na(mde).

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 88 mg (0.07 mmol, 61 %), Smp. 57 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.20 - 2.10 (m, 38 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-*H*), 4.17 (q, 4 H, ³J(H,H) = 7.2 Hz, OCH₂), 4.46 (m, 1 H, RuS-C(*H*)), 4.63 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.66 (s, 2.5 H, C₅H₅), 5.67 (d, ³J(P,H) = 2.2 Hz, 0.5 H, WS=C(*H*)), 5.72 (d, ³J(P,H) = 2.4 Hz, 0.5 H, WS=C(*H*)), 6.45 – 8.30 (m, 24 H, Aryl-*H*).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 6.93 (d, ²J(P,C) = 3 Hz, CH₃), 7.07 (m, CH₃), 7.39 (d, ²J(P,C) = 3 Hz, CH₃), 7.45 (d, ²J(P,C) = 3 Hz, CH₃), 12.6 – 13.0 (m, CH₃), 20.9 – 33.0 (m, CH₂ in depe und dppe), 44.9 – 45.5 (m, RuS-CH), 50.5 (m, WS=CH), 58.7 – 59.8 (m, CH₃CH₂O), 62.1 (m, CO₂CCO₂), 80.3 – 80.7 (m, C₅H₅), 121.8 – 147.2 (m, Aryl-C), 165.6 (m, C(=O)OCH₂CH₃), 167.7 (m, C(=O)OCH₂CH₃), 202.7 – 212.6 (m, CO).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.6 (d, ²J(P,P) = 14 Hz, depe), 35.7 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.8 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 37.2 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 82.6 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe), 82.8 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 84.3 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe), 84.6 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe).

C₅₉H₇₀O₇P₄RuS₂W (1364.11)

ber. C 51.95, H 5.17, S 4.70;

gef. C 52.35, H 5.04, S 4.29.

Versuch 37:[W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*p*-C₆H₄-C(H)(mde)-S}Ru(Cp)(dppe)] (**22b**):

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.20 g (0.15 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*p*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ (**8b**) und 53 mg (0.29 mmol) Na(mde).

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 0.13 g (0.10 mmol, 66 %), Smp. 64 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.60 - 2.20 (m, 38 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-H), 3.85 (q, 4 H, ³J(H,H) = 7.1 Hz, OCH₂), 4.57 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.60 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.66 (m, 1 H, RuS-C(H)), 5.69 (m, 1 H, WS=C(H)), 6.83 – 8.01 (m, 24 H, Aryl-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 7.02 (d, ²J(P,C) = 3 Hz, CH₃), 7.38 (d, ²J(P,C) = 2 Hz, CH₃), 12.6 – 12.9 (m, CH₃), 20.9 – 33.0 (m, CH₂ in depe und dppe), 44.9 (m, RuS-CH), 50.8 (m, WS=CH), 58.9 – 59.7 (m, CH₃CH₂O), 62.7 (m, CO₂CCO₂), 80.3 – 80.7 (m, C₅H₅), 123.5 – 141.6 (m, Aryl-C), 165.3 (m, C(=O)OCH₂CH₃), 167.6 (m, C(=O)OCH₂CH₃).

Die W–CO-Gruppen konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 37.2 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 37.3 (d, ²J(P,P) = 17 Hz, depe), 37.7 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 37.8 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 84.1 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 84.3 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 85.6 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 85.9 (d, ²J(P,P) = 21 Hz, dppe).

C₅₉H₇₀O₇P₄RuS₂W (1364.11)

ber. C 51.95, H 5.17, S 4.70;

gef. C 52.25, H 5.52, S 4.35.

Versuch 38:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-C(H)(maest)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**23a**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.17 g (0.13 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ (**8a**) und 36 mg (0.19 mmol) Na(maest).

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 66 mg (0.05 mmol, 38 %), Smp. 62 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.50 – 2.40 (m, 42 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-H), 1.28 (m, 9 H, *t*-Bu), 4.51 (s, 0.5 H, RuS-C(H)), 4.52 (s, 0.5 H, RuS-C(H)), 4.58 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.62 (s, 2.5 H, C₅H₅), 5.84 (m, 1 H, WS=C(H)), 6.70 – 8.20 (m, 24 H, Aryl-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 7.05 – 7.39 (m, CH₃), 11.4 (s, CH₃), 12.9 (s, CH₃), 21.3 – 25.1 (m, CH₂ in depe und dppe), 26.4 – 26.6 (m, (CH₃)₃), 50.9 (m, RuS-CH), 53.3 (s, WS=CH), 78.7 (s, CO₂CCO), 79.5 (s, C(CH₃)₃), 79.9 – 80.7 (m, C₅H₅), 125.6 – 133.3 (m, Aryl-C), 200.8 – 202.5 (m, CO).

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 36.3 – 38.4 (m, depe), 83.7 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 84.2 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 85.7 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 85.8 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe).

C₆₁H₇₄O₆P₄RuS₂W (1376.17)

ber. C 53.24, H 5.42, S 4.66;

gef. C 52.73, H 5.67, S 4.69.

Versuch 39:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-C(H)(maest)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**23b**):

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.12 g (0.09 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ (**8b**) und 28 mg (0.15 mmol) Na(maest).

Braun-gelbes Pulver, Ausbeute 91 mg (0.07 mmol, 73 %), Smp. 68 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.88 – 2.43 (m, 42 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-H), 1.39 (m, 9 H, *t*-Bu), 4.66 (m, 5 H, C₅H₅), 4.80 (m, 1 H, RuS-C(H)), 5.59 – 5.91 (m, 1 H, WS=C(H)), 6.80 – 8.20 (m, 24 H, Aryl-H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 6.82 – 7.43 (m, CH₃), 11.4 (s, CH₃), 12.9 (s, CH₃), 13.9 - 14.1 (m, CH₃), 16.3 (m, CH₃), 21.0 – 25.7 (m, CH₂ in depe und dppe), 26.1 – 26.8 (m, (CH₃)₃), 50.0 – 50.8 (m, RuS-CH), 53.3 (s, WS=CH), 78.2 – 78.7 (m, CO₂CCO), 79.5 (s, C(CH₃)₃), 80.1 – 80.8 (m, C₅H₅), 123.4 – 139.7 (m, Aryl-C), 169.5 (m, CO₂C(CH₃)₃), 200.8 (m, CO), 202.4 (m, CO), 208.1 (m, CO).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.1 - 37.6 (m, depe), 82.9 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 83.0 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 83.2 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe), 83.3 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe), 85.0 (d, ²J(P,P) = 19 Hz, dppe), 85.2 (d, ²J(P,P) = 19 Hz, dppe).

C₆₁H₇₄O₆P₄RuS₂W (1376.17)

ber. C 53.24, H 5.42, S 4.66;

gef. C 53.29, H 5.57, S 4.51.

Versuch 40:

[W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄-C(H)(acac)-S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ (**24**):

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.20 g (0.13 mmol) [W(CO)₃(depe){ μ - η^2 -S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄- η^1 -(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)](PF₆)₂ (**16a**) und 50 mg (0.40 mmol) Na(acac).

Braunes Pulver, Ausbeute 0.14 g (0.10 mmol, 73 %), Smp. 87 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 0.88 – 3.00 (m, 37 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-H), 4.47 (m, 5 H, C₅H₅), 5.07 – 5.37 (m, 1 H, WS=C(H)), 6.80 – 8.10 (m, 24 H, Aryl-H).

(RuS-C(H)) konnte nicht detektiert werden.

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 8.45 – 9.25 (m, CH₃), 14.3 (s, CH₃), 21.5 – 22.5 (m, CH₂ in depe und dppe), 23.0 (s, CH₂), 24.7 – 25.5 (m, CH₂ in depe und dppe), 33.1 (s, SCH₃), 42.7 (d, ²J(P,C) = 5 Hz, WS=CH), 44.2 (m, RuS-CH), 79.3 (s, CH₃C(=O)CC(=O)CH₃), 81.7 (m, C₅H₅), 122.9 – 147.8 (m, Aryl-C), 198.1 (m, CO), 199.2 (m, CO), 202.1 (m, CO), 202.7 (m, CO), 203.1 (m, CO), 210.0 (m, CO).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 32.2 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 32.3 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 33.2 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 33.5 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 80.0 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe), 80.8 (d, ²J(P,P) = 28 Hz, dppe), 82.6 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe), 82.8 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe).

C₅₈H₆₉F₆O₅P₅RuS₂W (1464.06)

ber. C 47.58, H 4.75, S 4.38;

gef. C 48.00, H 4.47, S 4.11.

Versuch 41:

[W(CO)₃(depe){μ-η²-S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄-C(H)(*mde*)-S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ (**25**):

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 33 unter Verwendung von 0.21 g (0.14 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S(CH₃)=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)](PF₆)₂ (**16a**) und 78 mg (0.42 mmol) Na(*mde*).

Braunes Pulver, Ausbeute 0.17 g (0.11 mmol, 77 %), Smp. 55 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 0.88 – 2.15 (m, 41 H, PCH₂CH₂P (dppe), PCH₂CH₂P (depe) und Alkyl-*H*), 4.48 (m, 5 H, C₅H₅), 4.61 (m, RuS-C(*H*)), 4.95 – 5.38 (m, 1 H, WS=C(*H*)), 6.70 – 8.02 (m, 24 H, Aryl-*H*).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 8.45 – 9.28 (m, CH₃), 14.3 – 14.4 (m, CH₃), 21.5 – 23.0 (m, CH₂ in depe und dppe), 25.3 (m, CH₂ in depe und dppe), 30.6 (s, SCH₃), 81.8 (m, C₅H₅), 125.8 – 146.4 (m, Aryl-C).

(RuS-C(*H*)), (WS=CH) und CO konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20°C): δ = 32.1 – 32.3 (m, depe), 32.8 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 33.1 (d, ²J(P,P) = 15 Hz, depe), 33.5 (d, ²J(P,P) = 17 Hz, depe), 81.2 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe), 82.2 (d, ²J(P,P) = 23 Hz, dppe), 82.9 (d, ²J(P,P) = 24 Hz, dppe), 83.4 (d, ²J(P,P) = 22 Hz, dppe).

C₆₀H₇₃F₆O₇P₅RuS₂W (1524.11)

ber. C 47.28, H 4.82, S 4.21;

gef. C 47.58, H 4.57, S 4.13.

5.7.5.2 Versuche zur Addition von Thiiran an den Zweikernkomplex [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)] PF₆

Versuch 42:

Zu einer Lösung von 0.34 g (0.25 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)]PF₆ (**3a**) in 20 ml Aceton wurden 0.05 ml (0.75 mmol) Thiiran und eine Spatelspitze Tetraethylammoniumbromid gegeben und die Reaktionslösung 24 Stunden im Eisbad gerührt. Danach wurde die tiefrote Reaktionslösung mit zwei

weiteren Äquivalenten (0.03 ml, 0.50 mmol) Thiiran und einer weiteren Spatelspitze Tetraethylammoniumbromid versetzt, da keine Farbänderung zu erkennen war. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten auf eine Zersetzung des Ausgangsproduktes hin.

Auch eine Variation der Reaktionsparameter führte zu keinen besseren Ergebnissen.

5.7.5.2.3 Additionen von Grignard-Reagenzien

Versuch 43: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Äquivalent des jeweiligen Zweikernkomplexes wurde in 50 ml THF gelöst und eine Grignardlösung (1 mol/l) bei 0 °C so lange zugetropft, bis sich die Lösung vom Violetten ins Gelbe verfärbte. Hierbei wurden je nach Ansatzgröße 1–5 ml der Grignardlösung verbraucht. Anschließend wurde überschüssiges Grignard-Reagenz durch Zutropfen von Isopropanol gequenchet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Benzol aufgeschlämmt und die unlöslichen Bestandteile mit Hilfe einer Vakuumfritte abgetrennt. Die Lösung wurde im Vakuum auf 5 ml eingedampft und säulenchromatographisch (Länge 40 cm, Durchmesser 3 cm, Laufmittel Diethylether) aufgetrennt. Das gewünschte Produkt konnte nach Abziehen des Lösungsmittels als beiges Pulver isoliert werden.

Versuch 44:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-C(H)(Bn)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**26a**):

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 43. Es kamen hierbei 433 mg (0.31 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][PF_6]$ (**8a**) und Benzylmagnesiumchloridlösung als Edukte zum Einsatz.

Beigefarbenes Pulver, Ausbeute 51 mg (0.04 mmol, 13 %), Schmelzpunkt 59 °C (Zers.).

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 0.60 – 1.31 (m, 20 H, teilweise verdeckt, Alkyl-H), 1.33 – 1.65 (m, 4 H, PCH_2CH_2P (depe)), 1.70 – 1.95 (m, 6 H, PCH_2CH_2P (dppe) und $Bn-CH_2$), 4.59 (s, 2.5 H, C_5H_5), 4.60 (s, 2.5 H, C_5H_5), 4.76 (m, 1 H, $RuS-C(H)(Bn)-Ar$), 5.89 (d, 1 H, $WS=CH$), 6.70 – 8.15 (m, 29 H, teilweise verdeckt, Aryl-H).

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.31 (m, CH₃), 8.45 (m, CH₃), 8.82 (m, CH₃), 14.2 (m, CH₃), 22.4 – 28.1 (m, CH₂ in depe und dppe), 49.4 (s, Benzyl-CH₂), 51.4 – 51.7 (m, Ru-S-C(H)(Bn)C), 52.3 – 52.6 (m, WS=C(H)-C), 81.3 (m, C₅H₅), 123.3 – 139.5 (m, Aryl-C).

Die CO-Signale konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.7 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 35.8 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 36.8 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 37.0 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 83.0 (d, ²*J*(P,P) = 27 Hz, dppe), 83.4 (d, ²*J*(P,P) = 27 Hz, dppe), 84.4 (d, ²*J*(P,P) = 25 Hz, dppe), 84.5 (d, ²*J*(P,P) = 25 Hz, dppe).

C₅₉H₆₆O₃P₄RuS₂W (1296.09)

ber. C 54.67, H 5.13, S 4.95;

gef. C 54.25, H 4.98, S 4.86.

Versuch 45:

[W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*p*-C₆H₄-C(H)(Bn)-S}Ru(Cp)(dppe)] (**26b**):

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 43. Es wurden 254 mg (0.19 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*p*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆] (**8b**) und Benzylmagnesiumchloridlösung verwendet.

Beigefarbenes Pulver; Ausbeute 15 mg (0.01 mmol, 6 %), für eine vollständige Charakterisierung konnte nicht genügend Substanz isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.73 – 3.15 (m, 30 H, teilweise verdeckt, Alkylgruppen), 4.41 (m, 1 H, teilweise verdeckt, RuS-C(H)(Bn)-Ar), 4.51 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.52 (s, 2.5 H, C₅H₅), 5.74 (s, 0.5 H, WS=CH), 5.78 (s, 0.5 H, WS=CH), 6.70 – 7.99 (m, 29 H, teilweise verdeckt, Aryl-H).

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 36.0 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 36.1 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 36.8 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 36.9 (d, *J*(P,P) = 15 Hz, depe), 83.7 (d, ²*J*(P,P) = 25 Hz, dppe), 84.5 (s, dppe), 84.5 (d, ²*J*(P,P) = 25 Hz, dppe).

C₅₉H₆₆O₃P₄RuS₂W (1296.09)

ber. C 54.67, H 5.13, S 4.95;

gef. C 54.35, H 4.89, S 4.75.

Versuch 46:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-C(H)(Allyl)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**27a**):

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 43. Es wurden 374 mg (0.28 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][PF_6]$ (**8a**) und Allylmagnesiumchloridlösung eingesetzt.

Beigefarbenes Pulver; Ausbeute 20 mg (0.02 mmol, 5 %), für eine vollständige Charakterisierung konnte nicht genügend Substanz isoliert werden.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 0.60 – 1.31 (m, 20 H, teilweise verdeckt, Alkyl-H), 1.33 – 1.65 (m, 4 H, PCH_2CH_2P (depe)), 1.70 – 1.95 (m, 4 H, PCH_2CH_2P (dppe)), 2.50 – 2.70 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 4.02 – 4.07 (m, 1 H, $RuS-C(H)(Allyl)-Ar$), 4.31 – 4.69 (m, 3H, $CH_2CH=CH_2$), 4.58 (s, 2.5 H, C_5H_5), 4.60 (s, 2.5 H, C_5H_5), 5.87 (d, $^3J(P,H) = 2.5$ Hz, 0.5 H, $WS=CH$), 5.90 (d, $^3J(P,H) = 2.5$ Hz, 0.5 H, $WS=CH$), 6.70 – 8.15 (m, 24 H, teilweise verdeckt, Aryl-H).

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 8.38 – 8.48 (m, CH_3), 8.79 (m, CH_3), 8.87 (m, CH_3), 14.2 (m, CH_3), 22.3 – 28.0 (m, CH_2 in depe und dppe), 50.8 (s, $Allyl-CH_2$), 51.2 (s, $Allyl-CH_2$), 52.4 – 52.8 (m, $Ru-S-C(H)(Allyl)C$), 53.0 (m, $WS=C(H)-C$), 81.3 (m, C_5H_5), 123.7 – 135.6 (m, Aryl-C).

Die CO-Signale konnten nicht detektiert werden.

^{31}P -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 35.7 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 221$ Hz, depe), 35.9 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 221$ Hz, depe), 36.8 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 196$ Hz, depe), 36.9 (d, $J(P,P) = 15$ Hz, $^1J(P,W) = 196$ Hz, depe), 83.5 (d, $^2J(P,P) = 27$ Hz, dppe), 83.6 (d, $^2J(P,P) = 25$ Hz, dppe), 84.4 (d, $^2J(P,P) = 25$ Hz, dppe). 84.5 (d, $^2J(P,P) = 25$ Hz, dppe).

 $C_{55}H_{64}O_3P_4RuS_2W$ (1246.03)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 47:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-C(H)(Allyl)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**27b**):

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 43. Es wurden 236 mg (0.17 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][PF_6]$ (**8b**) und Allylmagnesiumchloridlösung verwendet.

Beigefarbenes Pulver; Ausbeute 14 mg (0.01 mmol, 7 %), für eine vollständige Charakterisierung konnte nicht genügend Endprodukt isoliert werden.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.62 – 1.55 (m, 20 H, teilweise verdeckt, Alkyl-H, PCH₂CH₂P (depe)), 1.62 – 1.95 (m, 4 H, PCH₂CH₂P (dppe)), 2.50 – 2.75 (m, 2 H, CH₂=CHCH₂-C), 4.06 (m, 1 H, RuS-C(H)(Allyl)-Ar), 4.35 – 4.81 (m, 3 H, CH₂=CHCH₂-C), 4.54 (s, 2.5 H, C₅H₅), 4.55 (s, 2.5 H, C₅H₅), 5.86 (d, ³J(P,H) = 2.2 Hz, 0.5 H, WS=CH), 5.88 (d, ³J(P,H) = 2.5 Hz, 0.5 H, WS=CH), 6.60 – 8.15 (m, 24 H, teilweise verdeckt, Aryl-H).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.9 (d, J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.0 J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.8 (d, J(P,P) = 15 Hz, depe), 36.9 (d, J(P,P) = 15 Hz, depe), 83.5 – 84.3 (m, dppe).

C₅₅H₆₄O₃P₄RuS₂W (1246.03)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 48:

[W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-C(H)(Vinyl)-S}Ru(Cp)(dppe)] (**28a**):

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Versuch 43. Es wurden 0.27 g (0.20 mmol) [W(CO)₃(depe){μ-η²-S=C(H)-*m*-C₆H₄-η¹-(H)C=S}Ru(Cp)(dppe)][PF₆] (**8a**) und Vinylmagnesiumbromidlösung eingesetzt.

Beigefarbenes Pulver; Ausbeute 15 mg (0.01 mmol, 6 %), für eine vollständige Charakterisierung konnte nicht genügend Substanz isoliert werden.

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 35.5 (d, J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 221 Hz, depe), 35.7 (d, J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 221 Hz, depe), 36.9 (d, J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 196 Hz, depe), 36.9 (d, J(P,P) = 15 Hz, ¹J(P,W) = 196 Hz, depe), 83.1 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe), 83.6 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe), 84.4 (d, ²J(P,P) = 27 Hz, dppe). 84.5 (d, ²J(P,P) = 25 Hz, dppe).

C₅₄H₆₂O₃P₄RuS₂W (1232.01)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 49:

$[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-C(H)(Vinyl)-S\}Ru(Cp)(dppe)]$ (**28b**):

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 43. Es wurden 0.29 g (0.23 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][PF_6]$ (**8b**) und Vinylmagnesiumbromidlösung (2 mol/l) eingesetzt.

Auch bei zehnfachem Überschuss an Vinylmagnesiumbromid konnte keine Reaktion beobachtet werden.

5.7.5.2.4 Umsetzungen mit LiAlH₄Versuch 50: Allgemeine Arbeitsvorschrift

1.0 mmol der in 10 ml THF suspendierten methylierten Zweikernkomplexe werden mit einem vierfachen Überschuß an LiAlH₄ versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unumgesetztes Hydrierungsreagenz mit wenig Wasser gequench und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und chromatographisch an einer mit PE 50/70 hergestellten Kieselgelsäule aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit Pentan gewaschen.

Versuch 51:

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 50 unter Verwendung von 0.132 g (0.091 mmol) $[W(CO)_3(dmpe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ **18a**.

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten neben dem Edukt jedoch nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 52:

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 50 unter Verwendung von 0.222 g (0.126 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ **16a**.

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten neben dem Edukt jedoch nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 53:

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 50 unter Verwendung von 0.382 g (0.217 mmol) $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S(CH_3)=C(H)-p-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][(PF_6)_2]$ **16b**.

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten neben dem Edukt jedoch nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden.

5.7.5.3 Versuche zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition von Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester an die Zweikernkomplexe $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$

Versuch 54: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.350 g (0.259 mmol) der jeweiligen Zweikernkomplexe $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)][PF_6]$ **8a,b** in 50 ml THF wurden 34.0 mg (0.259 mmol) Isochinolin sowie 37.0 mg (0.259 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während beim *para*-Zweikernkomplex ein Farbumschlag von dunkelviolett nach dunkelrot beobachtet werden konnte, blieb das Reaktionsgemisch beim *meta*-Komplex farblich unverändert. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einem Eluens aus Aceton und Pentan (zunächst im Verhältnis 1:3, später 1:1, zum Schluss nur Aceton) gereinigt. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen: eine gelbe und eine dunkelrote. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden die beiden Rückstände mit Pentan 10 Minuten im Ultraschallbad aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel wurde jeweils mit einer Kanüle abgenommen und anschließend die Rückstände im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 55:

Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 50 unter Verwendung von $[W(CO)_3(depe)\{\mu-\eta^2-S=C(H)-m-C_6H_4-\eta^1-(H)C=S\}Ru(Cp)(dppe)]PF_6$ (**8a**). Bei der Umsetzung der Komplexe wurde ein rot-gelbes Pulver erhalten.

NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen jedoch auf Neben- und Zersetzungsreaktionen der Ausgangsverbindungen schließen. Durch eine Variation der Reaktionsparameter lässt sich ebenfalls keine Verbesserung erzielen.

Versuch 56:

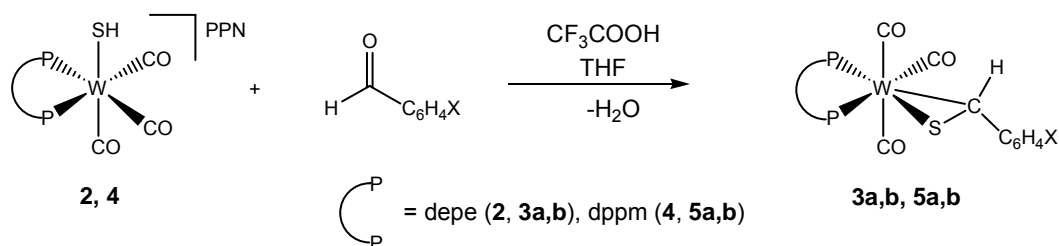
Die Darstellung erfolgte analog zu Versuch 50 unter Verwendung von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{depe})\{\mu\text{-}\eta^2\text{-S=C(H)-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^1\text{-(H)C=S}\}\text{Ru}(\text{Cp})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (**8b**). Bei der Umsetzung der Komplexe wurde ein rot-gelbes Pulver erhalten.

NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen auch hier auf Neben- und Zersetzungsreaktionen der Ausgangsverbindungen schließen. Es lässt sich auch keine Verbesserung durch eine Variation der Reaktionsparameter erzielen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst die Synthese neuer einkerniger Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe ausgehend von den Wolfram-Hydrogensulfid-Komplexen **2** und **4** sowie den Dialdehyden Isophthaldialdehyd und Terephthaldialdehyd.

Gleichung 51:



Verbindung	X
3a, 5a	CHO- <i>m</i>
3b, 5b	CHO- <i>p</i>

Die Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von den Verbindungen **3a,b** und von dem bereits bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse **6b** konnten auch Kristallstrukturen erhalten werden.

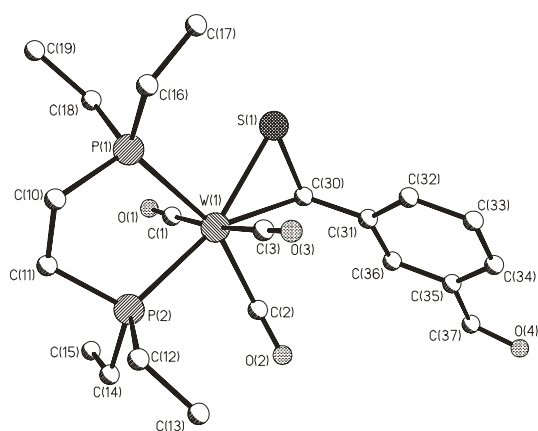


Abb. 10: Struktur von **3a**

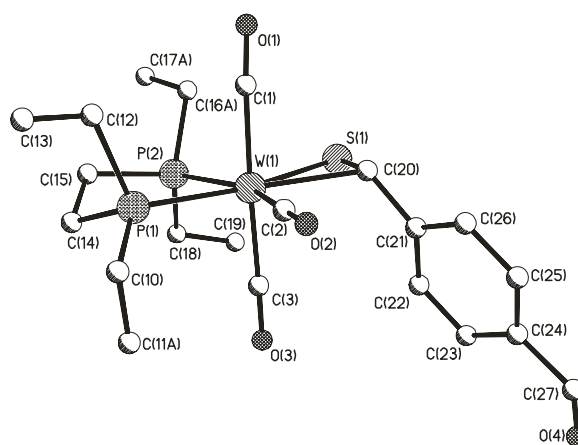
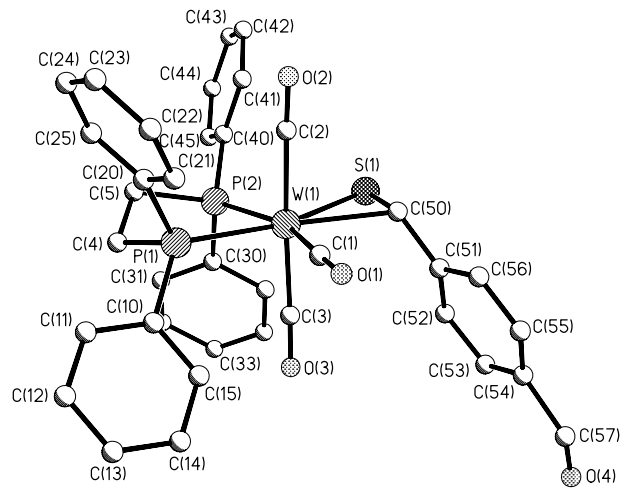
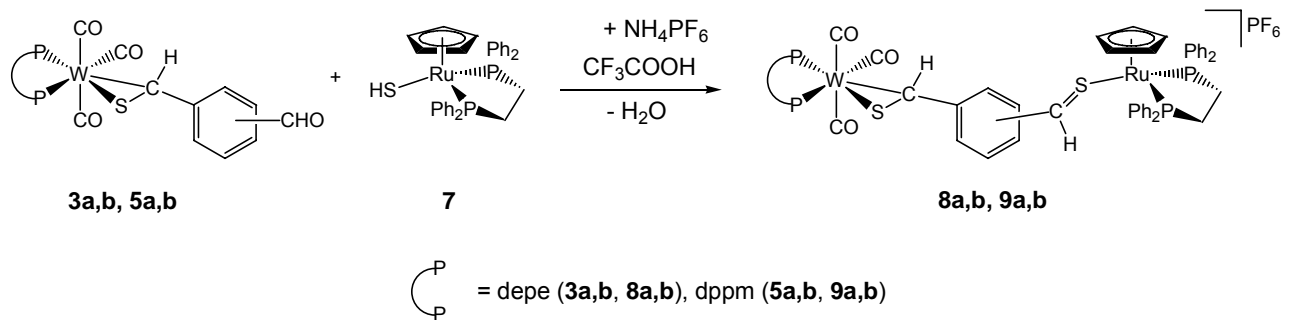


Abb. 11: Struktur von **3b**

Abb. 12: Struktur von **6b**

Die synthetisierten Komplexe können nun mit dem Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplex [CpRu(dppe)(SH)] **7** zu den unsymmetrischen zweikernigen Ruthenium-Wolfram-Bis(Thioaldehyd)-Komplexen umgesetzt werden.

Gleichung 52:

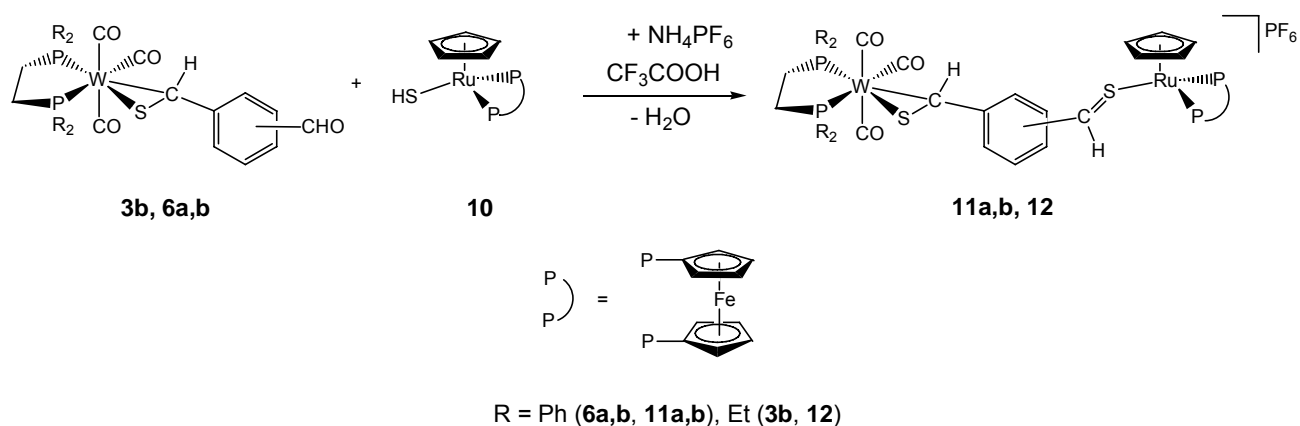


Verbindung	Stellung am Benzolring
8a, 9a	<i>m</i>
8b, 9b	<i>p</i>

6. Zusammenfassung

Neben dem Einsatz unterschiedlicher Phosphanliganden auf der Wolfram-Seite, kann auch das Chelatphosphan auf der Ruthenium-Seite variiert werden. Durch den Einsatz von [CpRu(dppf)(SH)] **10** können die entsprechenden Zweikernkomplexe dargestellt werden.

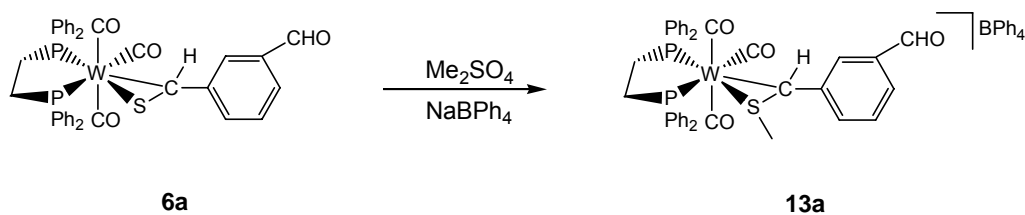
Gleichung 53:



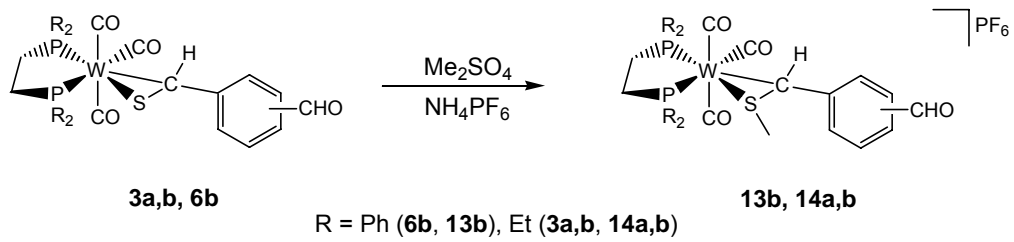
Verbindung	Stellung am Benzolring
11a	<i>m</i>
11b, 12	<i>p</i>

Im Anschluss wurde die Reaktivität der synthetisierten Komplexe untersucht. Dabei wurden zunächst die einkernigen Wolfram-Thiobenzaldehyd-Komplexe mit dem Elektrophil Me_2SO_4 zur Reaktion gebracht.

Gleichung 54:



Gleichung 55:



Verbindung	Stellung am Benzolring
14a	<i>m</i>
13b, 14b	<i>p</i>

Von den Verbindungen **13a** und **13b** konnten Kristallstrukturen erhalten werden.

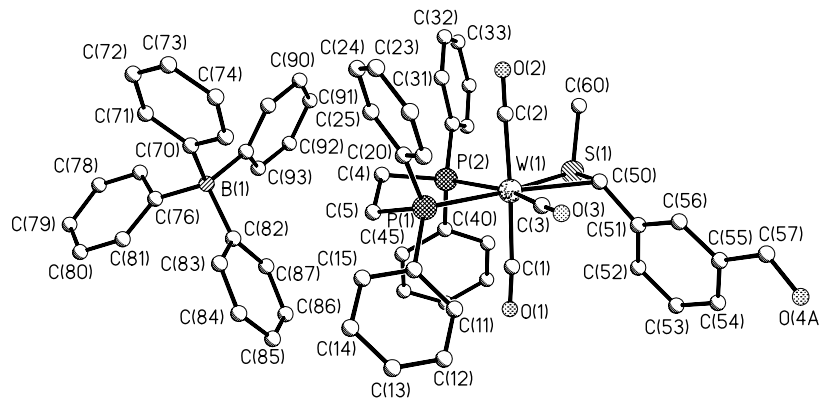


Abb. 13: Struktur von **13a**

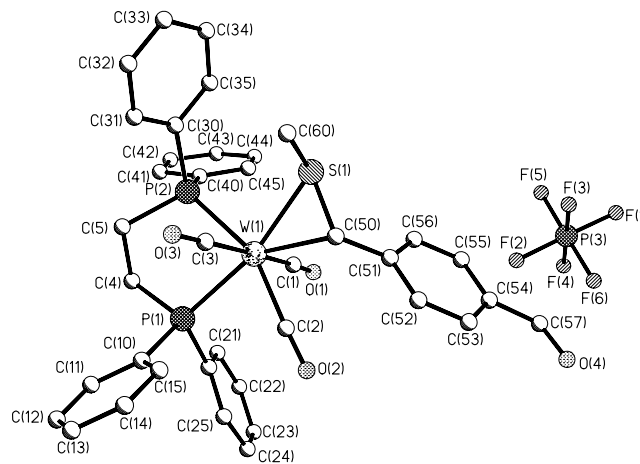
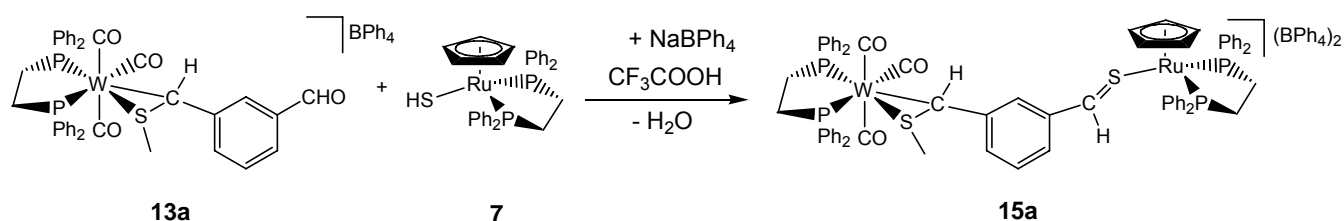


Abb. 14: Struktur von **13b**

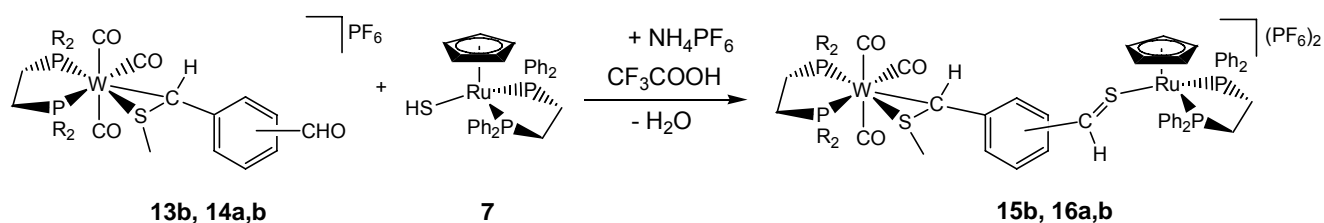
6. Zusammenfassung

Die methylierten Wolfram-Thiobenzaldehyd-Einkern-Komplexe können ebenfalls in einer Kondensationsreaktion mit $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ **7** zu den resultierenden methylierten Zweikernkomplexen umgesetzt werden.

Gleichung 56:



Gleichung 57:

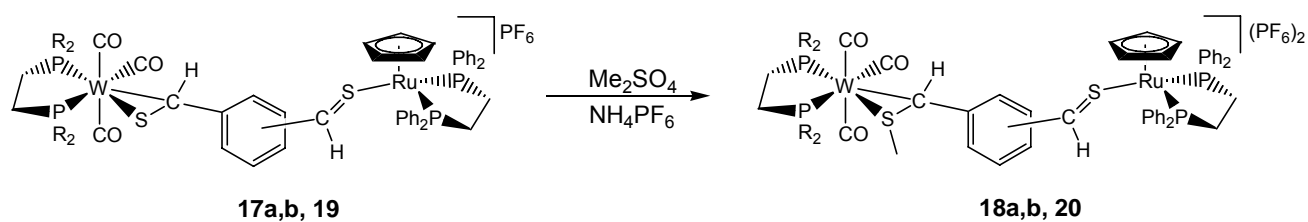


R = Ph (**13b, 15b**), Et (**14a,b, 16a,b**)

Verbindung	Stellung am Benzolring
16a	<i>m</i>
15b, 16b	<i>p</i>

Die Untersuchungen zur Reaktivität der Ruthenium-Wolfram-Bis(Thioaldehyd)-Komplexe mit Elektrophilen wurden ebenfalls mit Me_2SO_4 durchgeführt.

Gleichung 58:



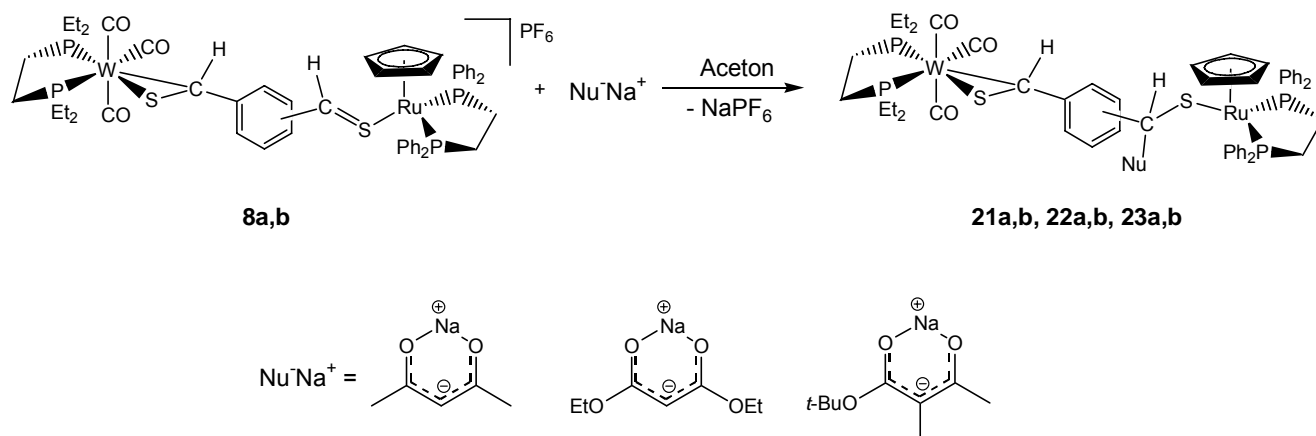
R = Me (**17a,b, 18a,b**), Ph (**19, 20**)

Verbindung	Stellung am Benzolring
18a, 20	<i>m</i>
18b	<i>p</i>

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der Ein- und Zweikernkomplexe hinsichtlich der elektrophilen Addition mit Dimethylsulfat, so lässt sich festhalten, dass die einkernigen Additionsprodukte in höheren Ausbeuten erhalten werden können.

Zusätzlich wurden die Zweikernkomplexe auch noch mit Nucleophilen zur Reaktion gebracht. Dabei wurden zunächst die Komplexe **8a,b** mit den carbanionischen Nucleophilen Natriumacetylacetonat, Natriummalonsäurediethylesterat und Natrium-2-methylacetessigsäure-*tert*-butylesterat umgesetzt.

Gleichung 59:

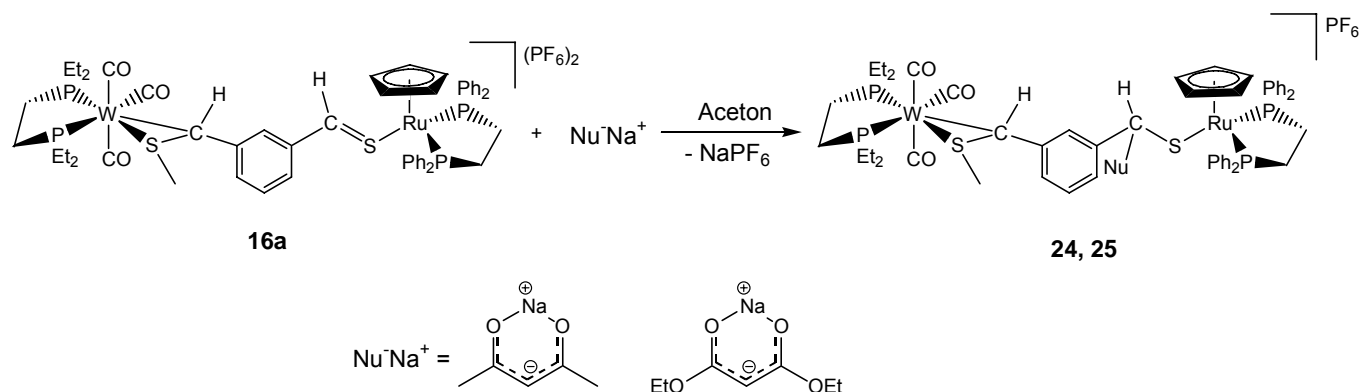


Verbindung	Stellung am Benzolring
21a, 22a, 23a	<i>m</i>
21b, 22b, 23b	<i>p</i>

Anschliessend wurde auch der methylierte Zweikernkomplex **16a** mit den carbanionischen Nucleophilen umgesetzt.

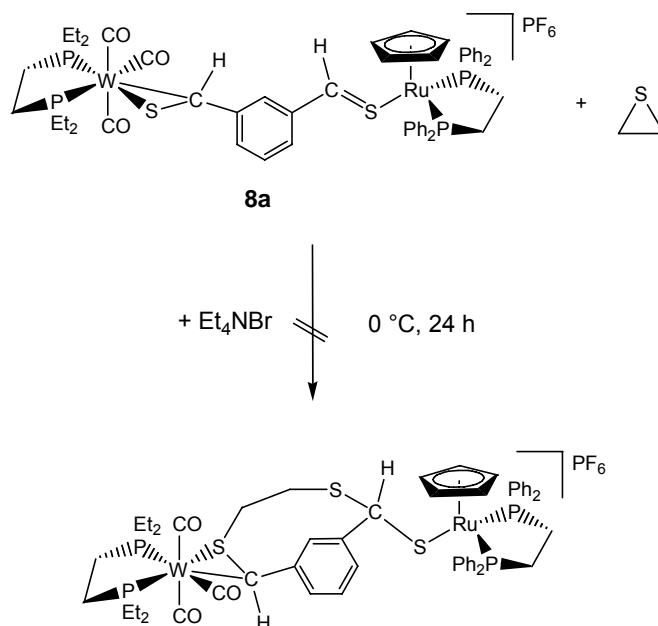
6. Zusammenfassung

Gleichung 60:



Analog zu arbeitskreiseigenen Beiträgen, in denen Wolfram-CS₂-Komplexe des Typs [W(CO)₃(diphosphin)(CS₂)] mit Thiiran umgesetzt wurden,^[63] sollte die Reaktivität des *meta*-Zweikernkomplexes **8a** gegenüber Thiiran untersucht werden.

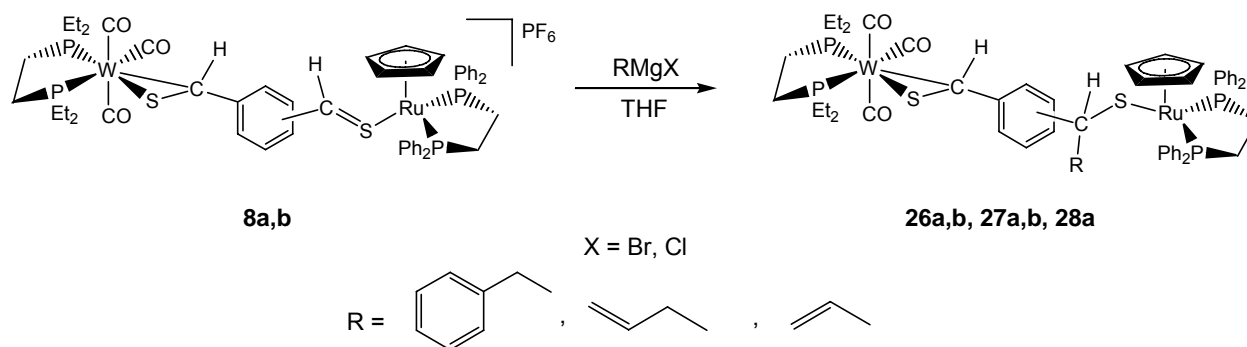
Gleichung 61:



³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen ließen jedoch nur auf eine Zersetzung des Ausgangsproduktes schließen. Versuche, durch Variation der Reaktionsparameter eine Verbesserung zu erzielen, verliefen ebenfalls erfolglos.

Zusätzlich wurde auch das Reaktionsverhalten der Zweikernkomplexe gegenüber Grignard-Reagenzien untersucht. Dabei wurden die Komplexe **8a,b** mit Benzylmagnesiumchlorid, Allylmagnesiumchlorid und Vinylmagnesiumbromid in THF umgesetzt.

Gleichung 62:

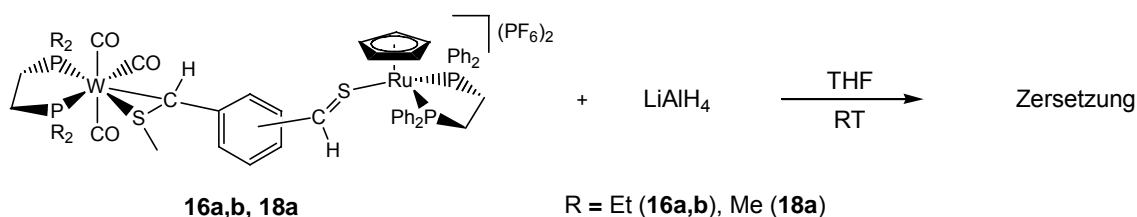


Verbindung	Stellung am Benzolring
26a, 27a, 28a	<i>m</i>
26b, 27b	<i>p</i>

Als weitere nucleophile Umsetzung sollte in Anlehnung an die arbeitskreiseigenen Arbeiten von B. Vedder^[51] untersucht werden, ob sich die am Schwefel methylierten Thioaldehyd-Liganden durch einen Hydrid-Angriff in die entsprechenden Thioether umwandeln lassen. Dazu wurden die Verbindungen **16a,b** und **18a** mit Lithiumaluminiumhydrid bei -78°C umgesetzt. Prinzipiell ist bei den verwendeten Komplexen dabei auch ein nucleophiler Angriff des Hydrids auf der η^1 -koordinierten Thioaldehyd-Bindung der Ruthenium-Seite denkbar. Nach Quenchen des unumgesetzten Hydrierungsreagenz und anschließender Aufarbeitung konnten neben dem Edukt jedoch nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden.

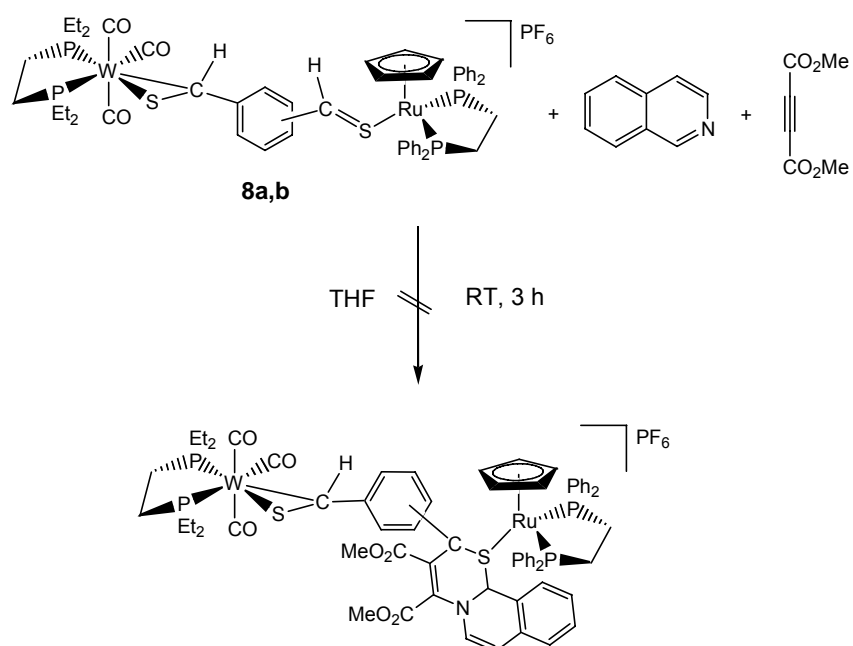
6. Zusammenfassung

Gleichung 63:



Abschließend sollte das Reaktionsverhalten der Zweikernkomplexe **8a,b** hinsichtlich einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition untersucht werden. Dabei sollten die Komplexe in Anlehnung an die Arbeiten von V. Nair et al.^[61] in einer Dreikomponentenreaktion mit Isochinolin und Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt werden.

Gleichung 64:



Bei der Umsetzung der Komplexe werden rot-gelbe Pulver erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen jedoch auf Neben- und Zersetzungsreaktionen der Ausgangsverbindungen schließen. Es lässt sich auch keine Verbesserung durch eine Variation der Reaktionsparameter erzielen.

Von einem Nebenprodukt (29) konnten aus Aceton/Pentan zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle erhalten werden.

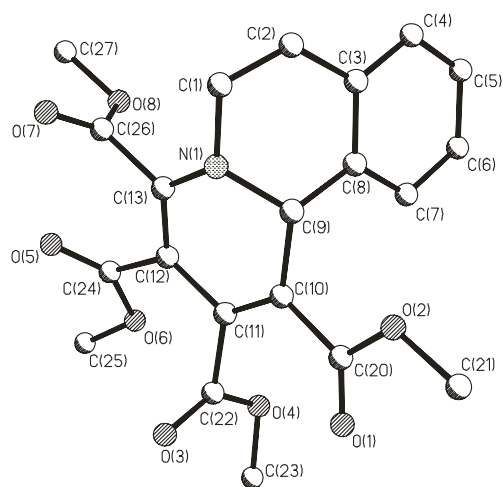
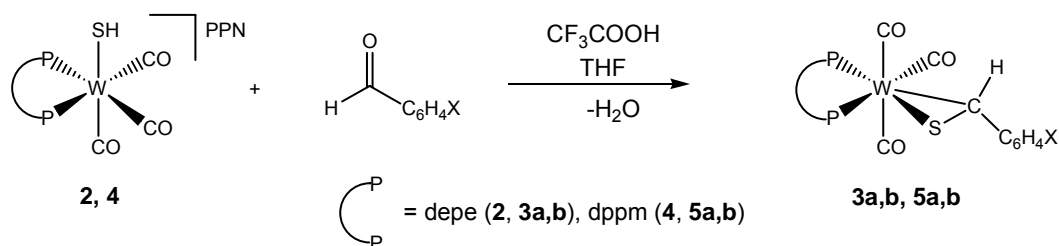


Abb. 15: Molekülstruktur von (29)

6. Summary

The first part of the present work deals with the synthesis of new mononuclear tungsten thiobenzaldehyde complexes originated from the tungsten hydrogen sulfide complexes **2** and **4** plus the dialdehydes isophthaldialdehyde and terephthaldialdehyde.

Equation 51:



compound	X
3a, 5a	CHO- <i>m</i>
3b, 5b	CHO- <i>p</i>

The compounds were characterized by NMR-spectroscopy. The complexes **3a,b** and the already known compound **6b** also gave suitable crystals for X-ray structure determination.

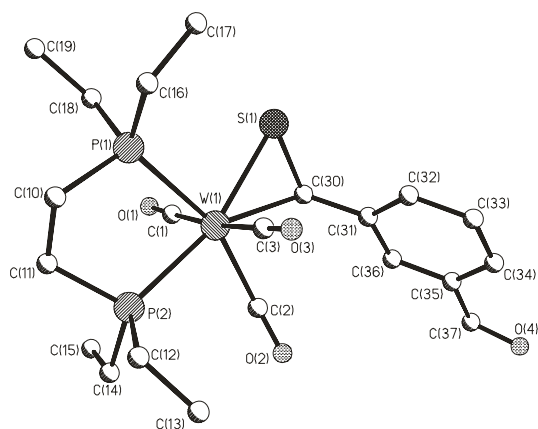


Figure 10: Structure of **3a**

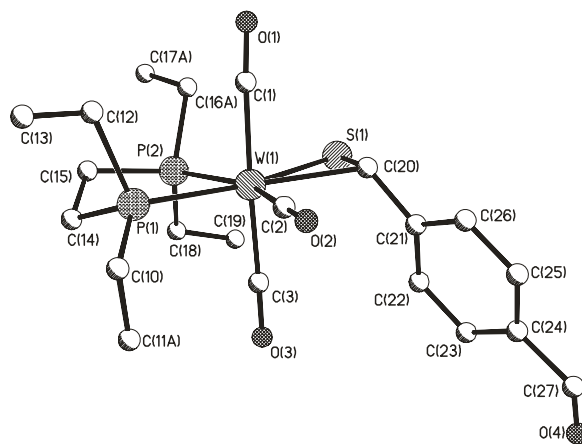


Figure 11: Structure of **3b**

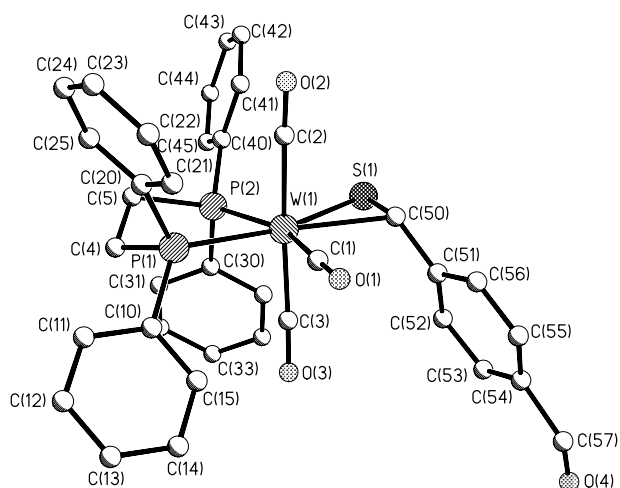
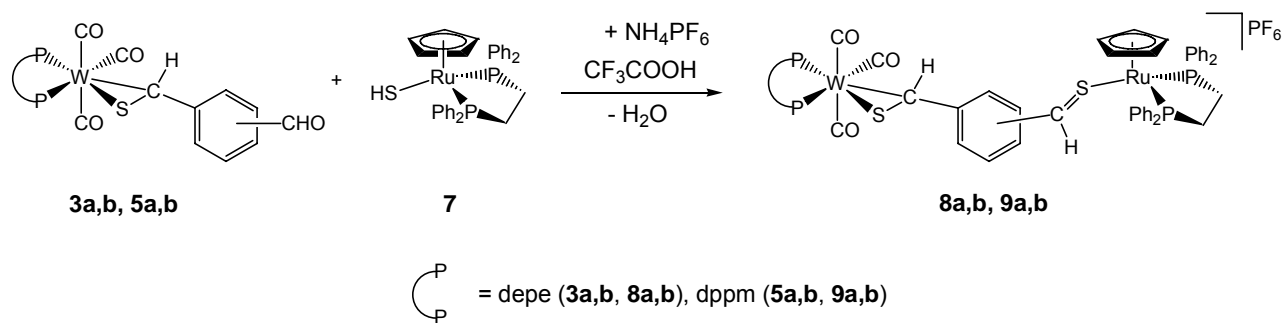


Figure 12: Structure of **6b**

The synthesized complexes can be converted with the ruthenium hydrogen sulfide complex $[\text{CpRu}(\text{dppe})(\text{SH})]$ **7** to the unsymmetric binuclear ruthenium-tungsten bis-thioaldehyde complexes.

Equation 52:

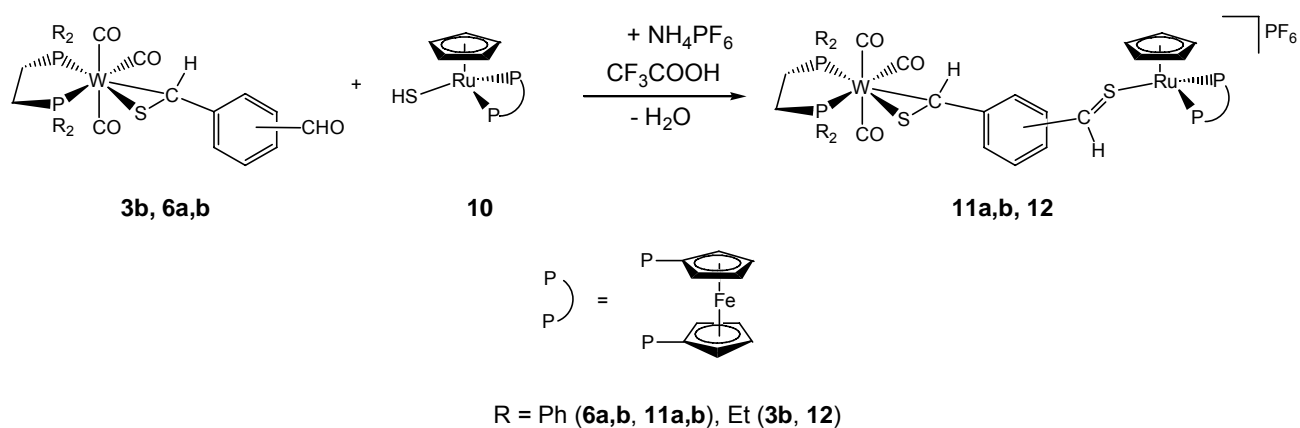


compound	position at benzene ring
8a, 9a	<i>m</i>
8b, 9b	<i>p</i>

6. Summary

Beside the use of different phosphine ligands on the tungsten side, the chelating diphosphine ligand on the ruthenium side could also be varied. By utilization of [CpRu(dppf)(SH)] **10** the corresponding binuclear complexes could be synthesized.

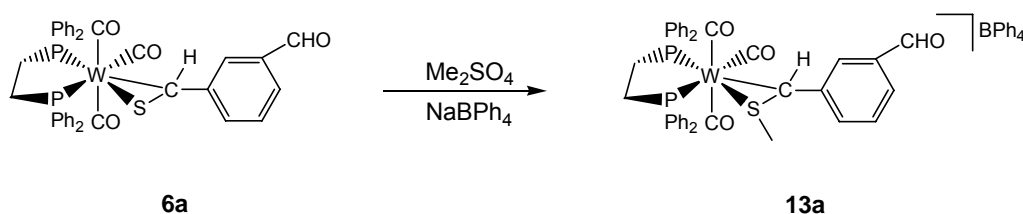
Equation 53:



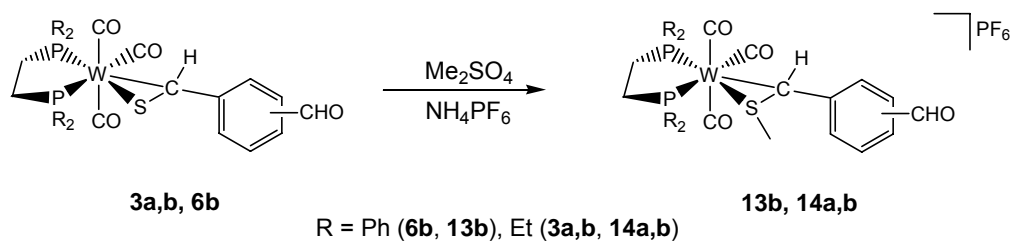
compound	position at benzene ring
11a	<i>m</i>
11b, 12	<i>p</i>

After that, the reactivity of the synthesized complexes was examined. The electrophilic addition of Me_2SO_4 to the mononuclear tungsten thioaldehyde complexes led to methylation of the sulfur atom.

Equation 54:



Equation 55:



compound	position at benzene ring
14a	<i>m</i>
13b, 14b	<i>p</i>

The figures 13 and 14 show the structures of **13a** and **13b**.

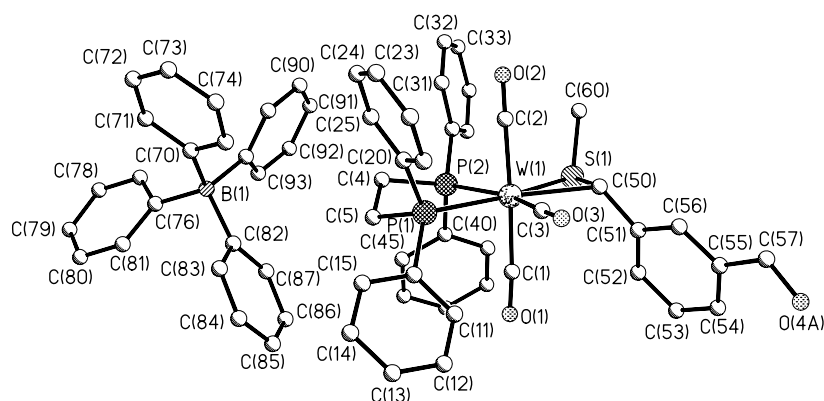


Figure 13: Structure of 13a

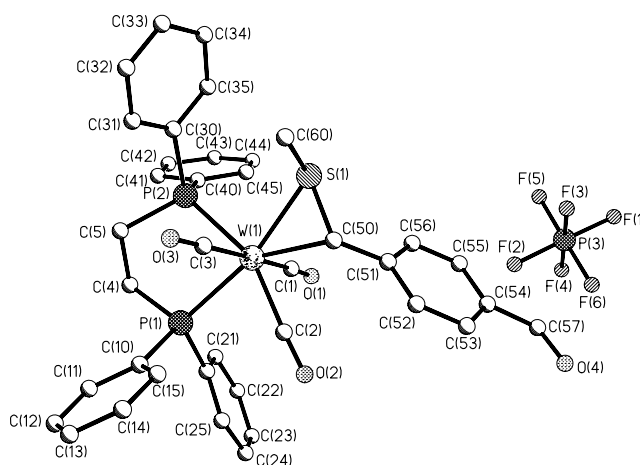
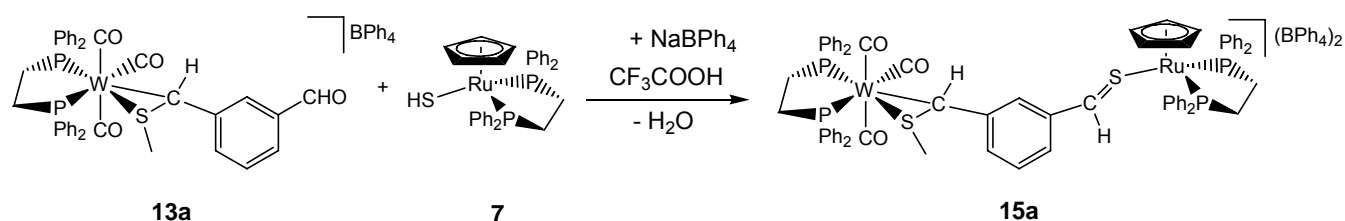


Figure 14: Structure of 13b

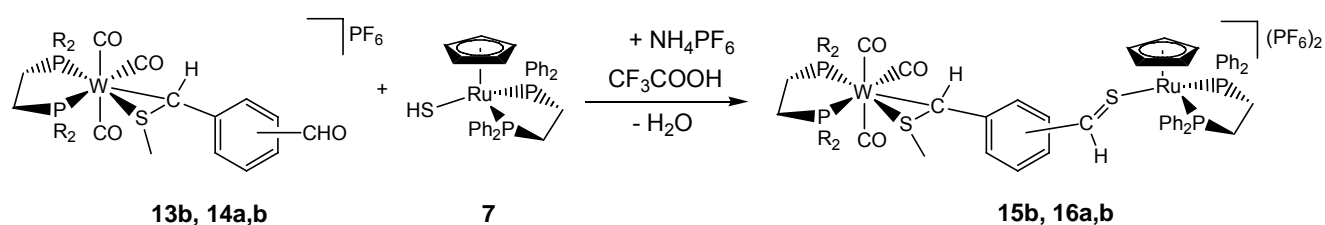
6. Summary

The methylated mononuclear tungsten thio benzaldehyde complexes also reacted in a condensation reaction with [CpRu(dppe)(SH)] **7** and gave the corresponding binuclear complexes.

Equation 56:



Equation 57:

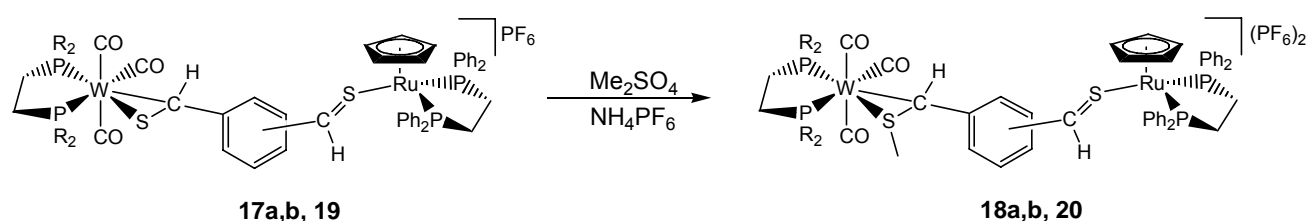


R = Ph (**13b, 15b**), Et (**14a,b, 16a,b**)

compound	position at benzene ring
16a	<i>m</i>
15b, 16b	<i>p</i>

The reactivity of the binuclear ruthenium-tungsten bis-thioaldehyde complexes regarding electrophilic additions was also studied by the utilization of Me₂SO₄.

Equation 58:



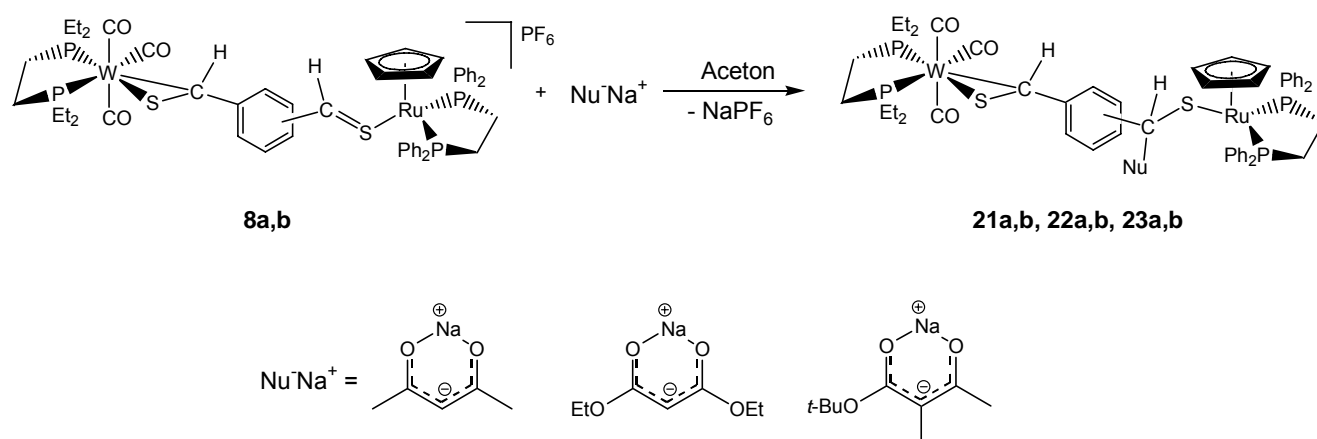
R = Me (**17a,b, 18a,b**), Ph (**19, 20**)

compound	position at benzene ring
18a, 20	<i>m</i>
18b	<i>p</i>

A comparison of the reactivity of the mononuclear and the binuclear complexes with dimethyl sulphate showed that the mononuclear addition products succeed in higher yields.

Beside this, the binuclear complexes were also brought to reaction with nucleophiles. Therefore, the complexes **8a,b** were converted with the carbanionic nucleophiles sodium acetylacetonate, sodium malonic acid diethyl ester and sodium 2-methyl diacetic acid *tert*-butyl esterate.

Equation 59:

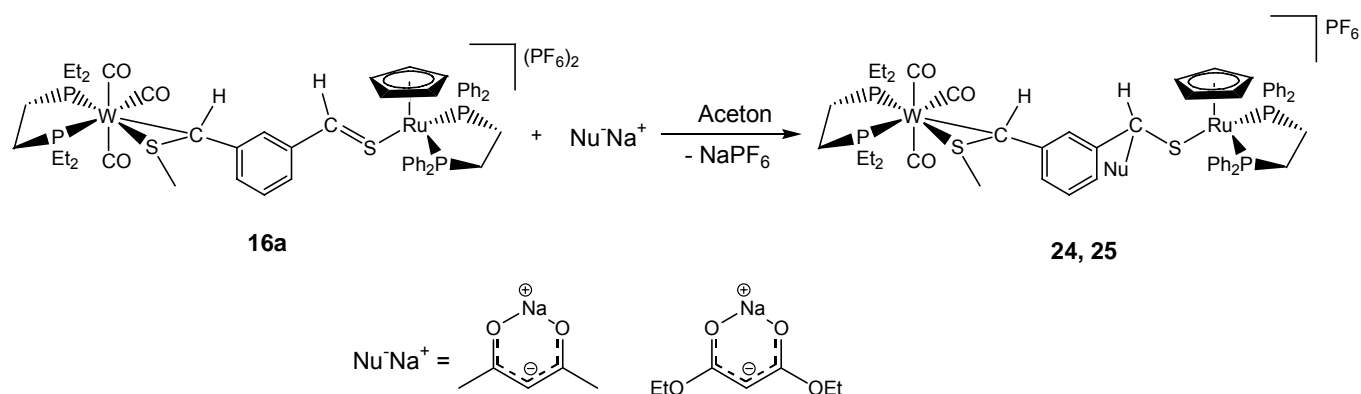


compound	position at benzene ring
21a, 22a, 23a	<i>m</i>
21b, 22b, 23b	<i>p</i>

In addition, the methylated compound **16a** was also transformed with the carbanionic nucleophiles.

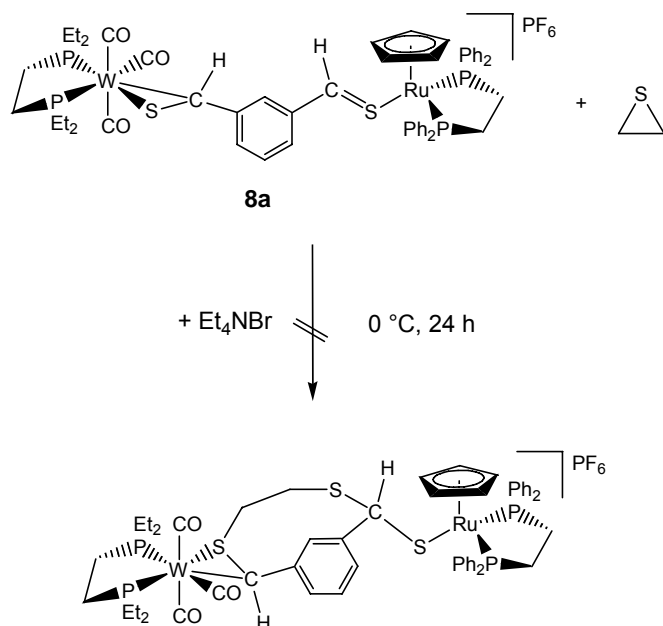
6. Summary

Equation 60:



According to the work in our study group, where tungsten- CS_2 -complexes of the type $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphosphine})(\text{CS}_2)]$ were converted with ethylene sulphide,^[63] the reactivity of the *meta* binuclear complex **8a** towards ethylene sulphide should be examined.

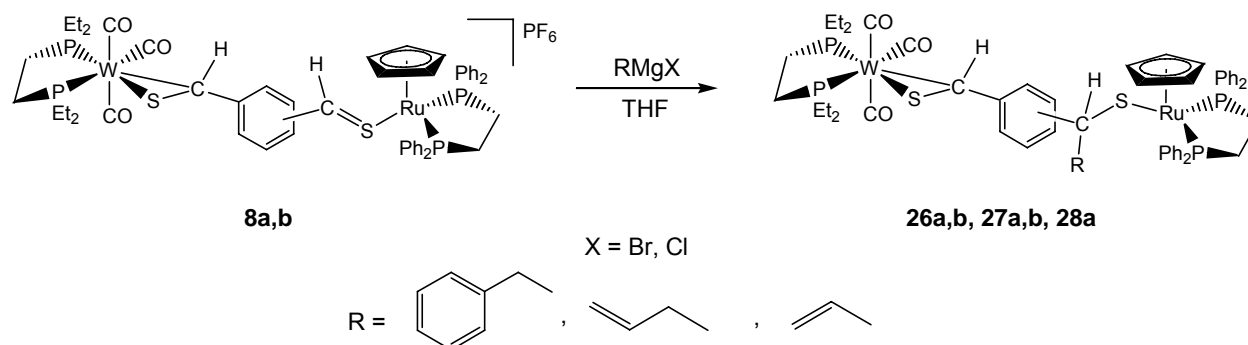
Equation 61:



^{31}P -NMR-spectroscopic reaction controls only showed decomposition of the reactants. A variation of the reaction parameters also led to no improvement.

Apart from the conversion with carbanionic nucleophiles, the reactivity of the binuclear complexes with Grignard reagents was also studied. The reaction of the complexes **8a,b** with benzyl magnesium chloride, allyl magnesium chloride and vinyl magnesium bromide in THF gave the corresponding thioether complexes.

Equation 62:

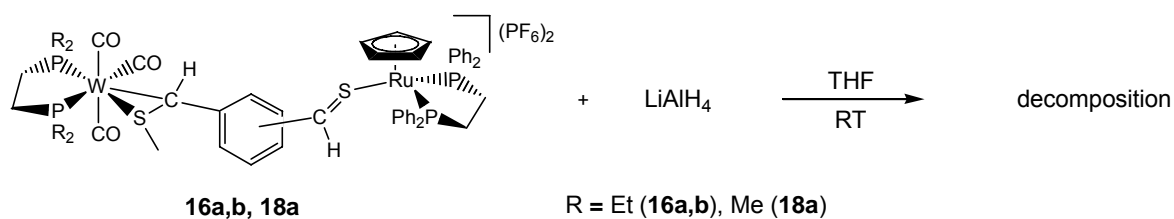


compound	position at benzene ring
26a, 27a, 28a	<i>m</i>
26b, 27b	<i>p</i>

Another nucleophilic reaction should be performed with lithium aluminium hydride according to the work of B. Vedder.^[51] It should be examined if the methylated thioaldehyde ligands could be converted into the corresponding thioethers by hydride attack. Therefore the compounds **16a,b** and **18a** were brought to reaction with lithium aluminium hydride at -78°C . In principle it is conceivable that the hydride also attacks the η^1 -coordinated thioaldehyde bond on the ruthenium side of the used complexes. After quenching all of the unconverted hydrogenation reagent and additional preparation only unidentifiable decomposition products could be detected.

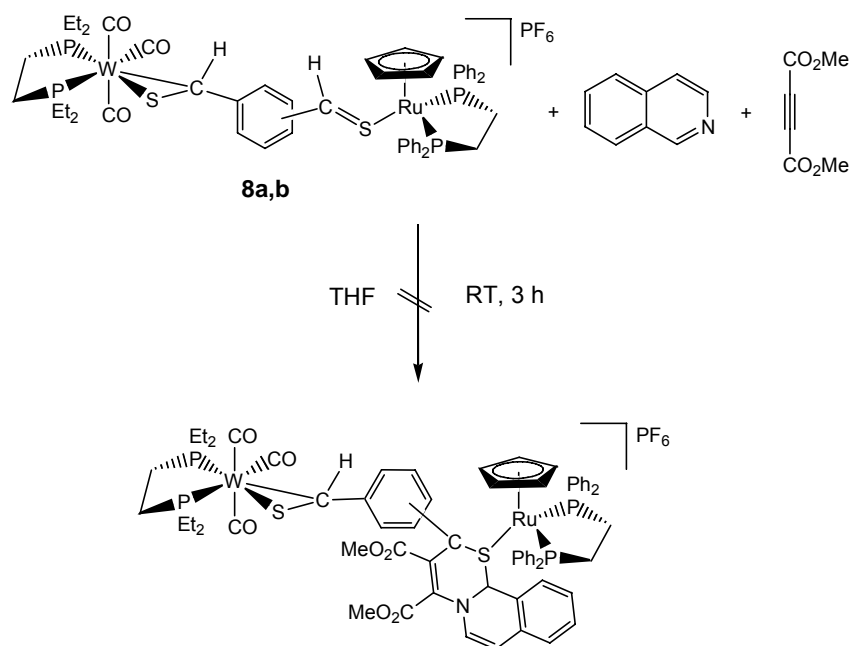
6. Summary

Equation 63:



Finally, the reactivity of the binuclear complexes **8a,b** regarding a 1,4-dipolar cycloaddition was examined. Therefore, the complexes should be converted in a three components reaction with benzo[*c*]pyridine and dimethyl acetylenedicarboxylate.

Equation 64:



The conversion of the complexes gave red-yellow powder. NMR-spectroscopic investigations showed the formation of side and decomposition reactions of the reactants. A variation of the reaction parameters also led to no improvement.

From one by-product (**29**) suitable crystals for X-ray structure determination could be obtained.

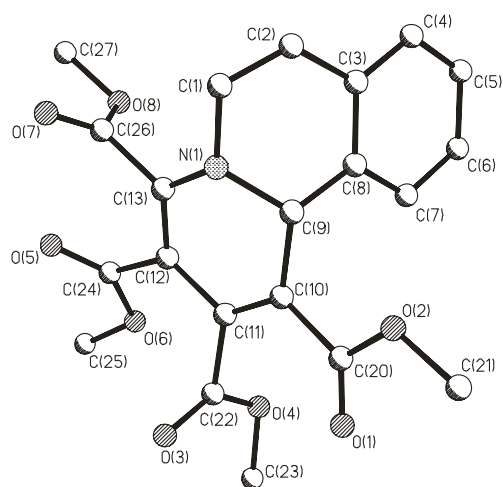


Figure 15: Structure of **29**

7. Literaturverzeichnis

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**, S. 841.
- [2] C. J. Mussinan, M. E. Keelan, *Sulfur Compounds in Foods*, ACS Symposium Series, **1994**, S. 1 – 6.
- [3] W. Grosch, *Chem. unserer Zeit* **1996**, 3, 126 – 133.
- [4] A. Kamel, M. Saleh, *Studies in Natural Products Chemistry* **2000**, 23, 455 – 485.
- [5] E. L. Romano, R. F. Montano, B. Brito, R. Apitz, J. Alonso, M. Romano, S. Gebran, A. Soyano, *Immunopharmacology and Immunotoxicology* **1997**, 19 (1), 15 – 36.
- [6] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3551 – 3554.
- [7] T. Göbel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2003**.
- [8] W. Tam, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, I. D. Williams, Y. Wang, A. G. Anderson, *Chem. Mater.* **1984**, 1, 128 – 140.
- [9] E. Schaumann, *Chem. Double-Bonded Funct. Groups*, **1989**, 2 (Pt. 2), 1269 – 1367.
- [10] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 125 – 196.
- [11] P. Metzner, *Synthesis* **1992**, 1185 – 1199.
- [12] S. Collins, T. G. Back, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6589 – 6592.
- [13] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2259 – 2261.
- [14] A. Laurent, *Annalen.* **1841**, 38, 320.
- [15] E. Baumann, E. Fromm, *Chem. Ber.* **1891**, 24, 1431 – 1440.
- [16] M. Muraoka, T. Yamamoto, K. Enomoto, T. Takeshima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1241.
- [17] R. K. Mackie, S. McKenzie, D. H. Reid, R. G. Webster, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 657 – 664.
- [18] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 714 – 716.

- [19] R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Itô, A. Langemann, E. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800 – 3802.
- [20] R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1187 – 1188.
- [21] G. A. Krafft, P. T. Meinke, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1947 – 1950.
- [22] D. R. Dice, R. P. Steer, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3518 – 3522.
- [23] E. Vedejs, D. A. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1683 – 1685.
- [24] M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5061 – 5087.
- [25] M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1976 – 1978.
- [26] S. J. Collier, in *Science of Synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformations*, Vol. 27 (Ed.: A. Padwa), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, 177.
- [27] E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2985 – 2989.
- [28] A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, F. Iwasaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709.
- [29] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, F. B. McCormick, M. C. Etter, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1056 – 1058.
- [30] N. Q. Mendez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1507 – 1509.
- [31] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257 – 273.
- [32] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 954 – 960.
- [33] J. A. Gladysz, R. W. Avakian, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **1975**, *5*, 247 – 255.
- [34] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 241 – 250.
- [35] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, J. T. Z. Hattingh, L. Linford, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 337.

- [36] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 901 – 902.
- [37] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 723.
- [38] A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. K. Holder, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 310 – 311.
- [39] S. Anderson, A. F. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 587– 590.
- [40] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5604 – 5608.
- [41] H. Fischer, K. H. Fluck, C. Troll, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2675 – 2680.
- [42] C. Eichhorn, *Dissertation*, Universität Würzburg **2003**.
- [43] C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, C53 – C56.
- [44] a) T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 901 – 902. b) T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 73 – 89.
- [45] H. Werner, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 95 – 121.
- [46] L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C41 – C45.
- [47] L. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4229 – 4238.
- [48] V. I. Bakhmutov, P. V. Petrovskii, S. P. Dolgova, V. N. Setkina, E. J. Fedin, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 177 – 182.
- [49] J. W. Park, L. M. Henling, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1990**, 9, 1650 – 1656.
- [50] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1590 – 1591.
- [51] B. Vedder, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [52] D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3636 – 3643.
- [53] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870 – 2871.
- [54] W. A. Schenk, B. Vedder, M. Klüglein, D. Moigno, W. Kiefer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3123 – 3128.
- [55] N. Sonnhalter, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.
- [56] C. G. Kreiter, U. Koemm, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 943 – 952.
- [57] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 257 – 273.
- [58] F. Servatius, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.

- [59] F. Fischer, *Dissertation*, Universität Würzburg **2006**.
- [60] W. E. Buhro, M. C. Etter, S. Georgiou, F. B. McCormick, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1987**, *6*, 1150 – 1156.
- [61] V. Nair, A. R. Sreekanth, N. Abhilash, M. M. Bhadbhade, R. C. Gonnade, *Org. Lett.* **2002**, *21*, 3575 – 3577.
- [62] G Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1987**, 371 – 380.
- [63] S. A. Butter, J. Chatt, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 185 – 191.
- [64] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237 – 240.
- [65] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 78 – 80.
- [66] T. Beucke, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [67] M. I. Bruce, I. R. Butler, W. R. Cullen, G. A. Koutsantonis, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 963 – 969.
- [68] W. A. Schenk, D. Kümmerle, T. Schwietzke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 163 – 181.

8. Anhang

Struktur von *mer*-[W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*m*}] (**3a**) im Kristall

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3a**

Empirical formula	C ₂₁ H ₃₀ O ₄ P ₂ SW
Formula weight	624.30
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 11.3423(10) Å α = 90°. b = 11.2987(10) Å β = 102.2940(10)°. c = 18.7320(17) Å γ = 90°.
Volume	2345.5(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.768 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.175 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.29 x 0.11 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.12° to 26.08°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	47793
Independent reflections	4634 [R(int) = 0.0330]
Completeness to theta = 27.62°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4634 / 0 / 266
Goodness-of-Fit on F ²	1.170
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0204, wR2 = 0.0454
R indices (all data)	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0460
Largest diff. peak and hole	1.000 and -0.649 e/Å ⁻³

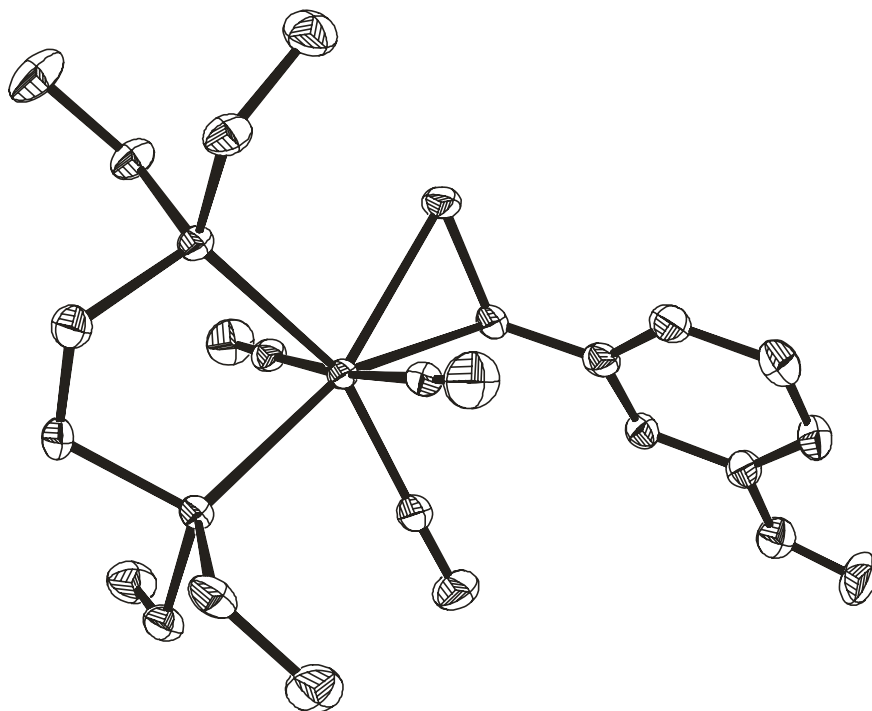


Abb. 16: Schwingungsellipsoide für 3a

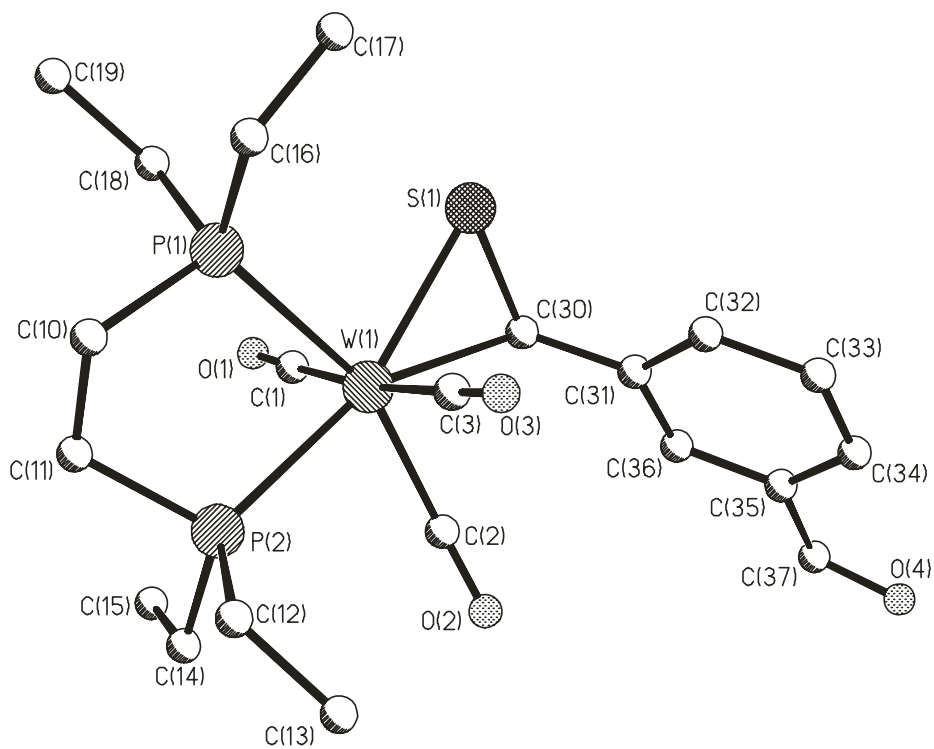


Abb. 17: Nummerierung für 3a

Struktur von *mer*-[W(CO)₃(depe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}] (**3b**) im Kristall

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3b**

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₉ O ₄ P ₂ SW	
Formula weight	623.29	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.853(5) Å	α = 90°.
	b = 12.742(6) Å	β = 90.360(9)°.
	c = 19.283(9) Å	γ = 90°.
Volume	2421(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.710 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.013 mm ⁻¹	
F(000)	1228	
Crystal size	0.28 x 0.25 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	2.07° to 28.58°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	43744	
Independent reflections	6081 [R(int) = 0.0561]	
Completeness to theta = 27.62°	98.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6081 / 0 / 290	
Goodness-of-Fit on F ²	1.068	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0982	
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1020	
Largest diff. peak and hole	2.460 and -1.942 e/Å ³	

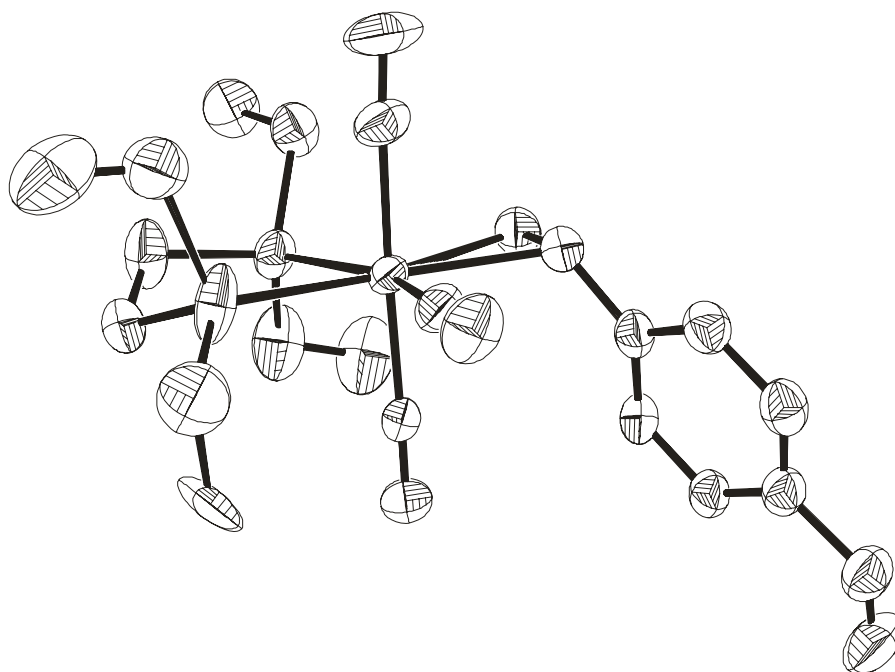


Abb. 18: Schwingungsellipsoide für 3b

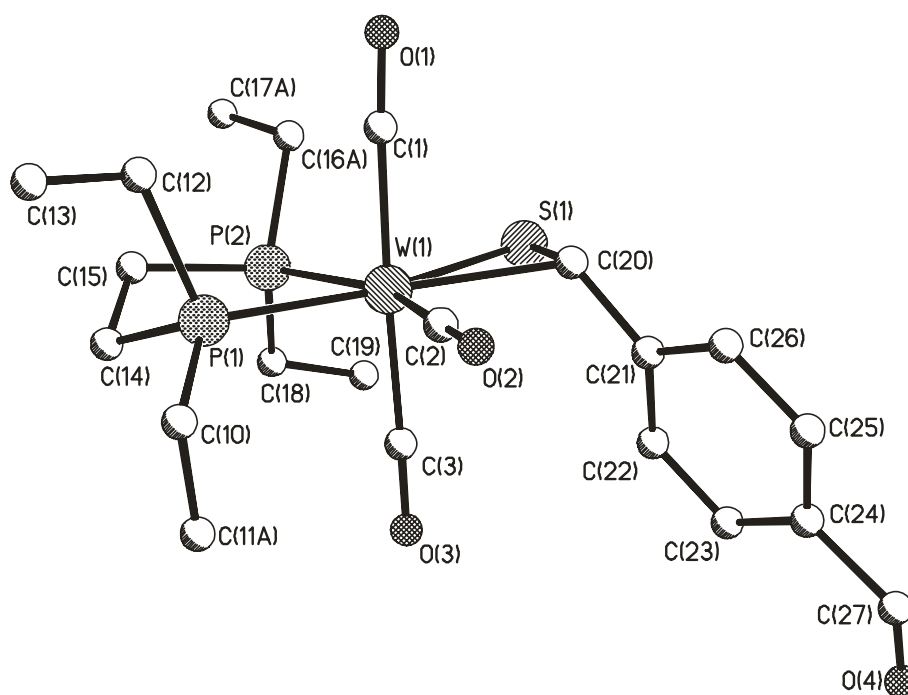


Abb. 19: Nummerierung für 3b

Struktur von *mer*-[W(CO)₃(dppe){η²-S=C(H)C₆H₄CHO-*p*}] (**6b**) im Kristall

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **6b**

Empirical formula	C ₃₇ H ₂₉ O ₄ P ₂ SW
Formula weight	815.45
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 18.044(2) Å α = 90°. b = 11.8842(15) Å β = 120.7500(10)°. c = 17.593(2) Å γ = 90°.
Volume	3242.2(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.671 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.766 mm ⁻¹
F(000)	1612
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.18 mm ³
Theta range for data collection	2.16° to 28.27°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	36741
Independent reflections	5740 [R(int) = 0.0590]
Completeness to theta = 27.62°	71.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5740 / 0 / 400
Goodness-of-Fit on F ²	1.106
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0992
R indices (all data)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1035
Largest diff. peak and hole	1.306 and -1.338 e/Å ³

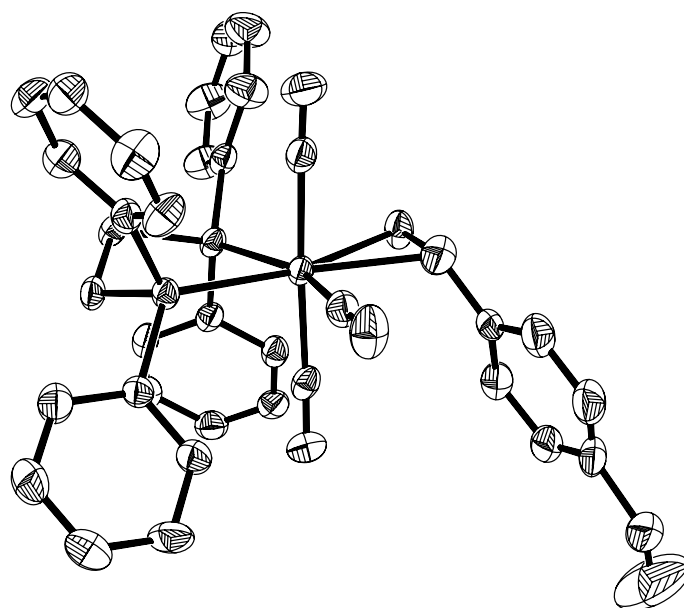


Abb. 20: Schwingungsellipsoide für 6b

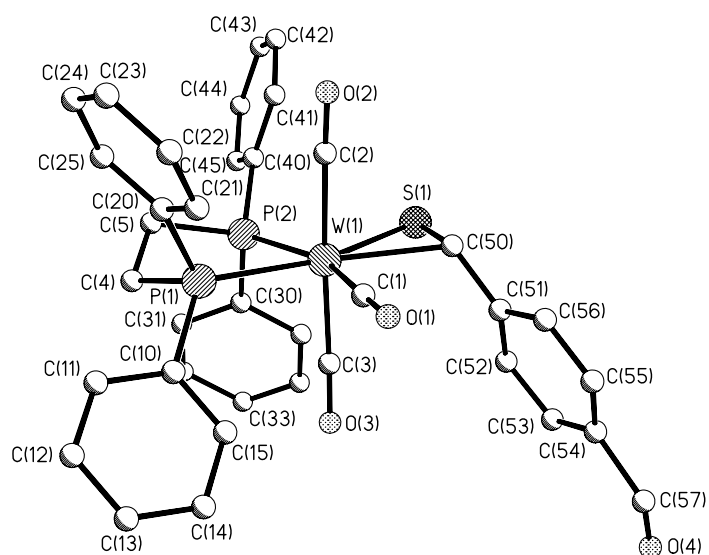


Abb. 21: Nummerierung für 6b

Struktur von $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-m\}][BPh_4]$ (**13a**) im Kristall

Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **13a**

Empirical formula	$C_{62}H_{52}BO_4P_2SW$	
Formula weight	1149.70	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 21.612(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.1815(13)$ Å	$\beta = 118.185(2)^\circ$.
	$c = 20.768(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5214.9(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.464 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.365 mm ⁻¹	
F(000)	2324	
Crystal size	0.29 x 0.22 x 0.21 mm ³	
Theta range for data collection	1.07 to 28.39°.	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	138181	
Independent reflections	13019 [R(int) = 0.0538]	
Completeness to theta = 28.39°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13019 / 0 / 621	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0847	
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0889	
Largest diff. peak and hole	2.325 and -0.786 e/Å ³	

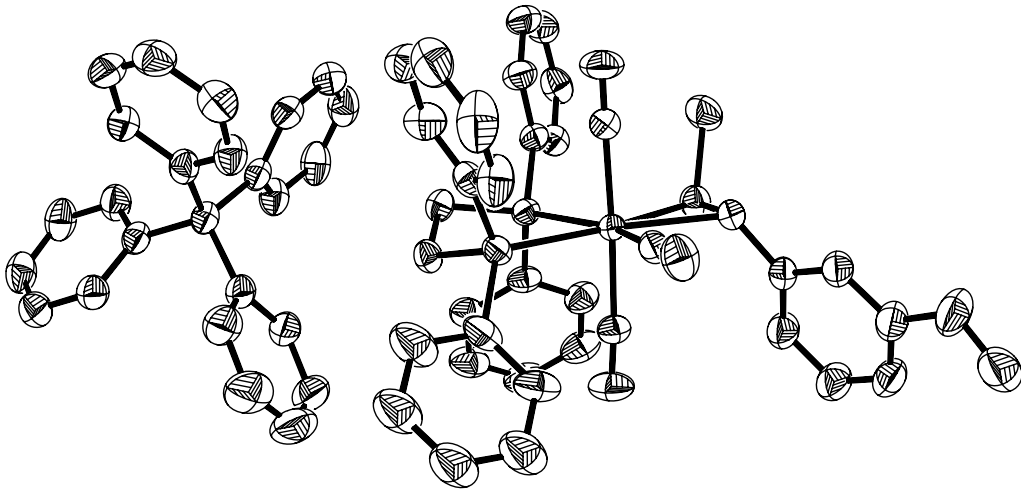


Abb. 22: Schwingungsellipsoide für 13a

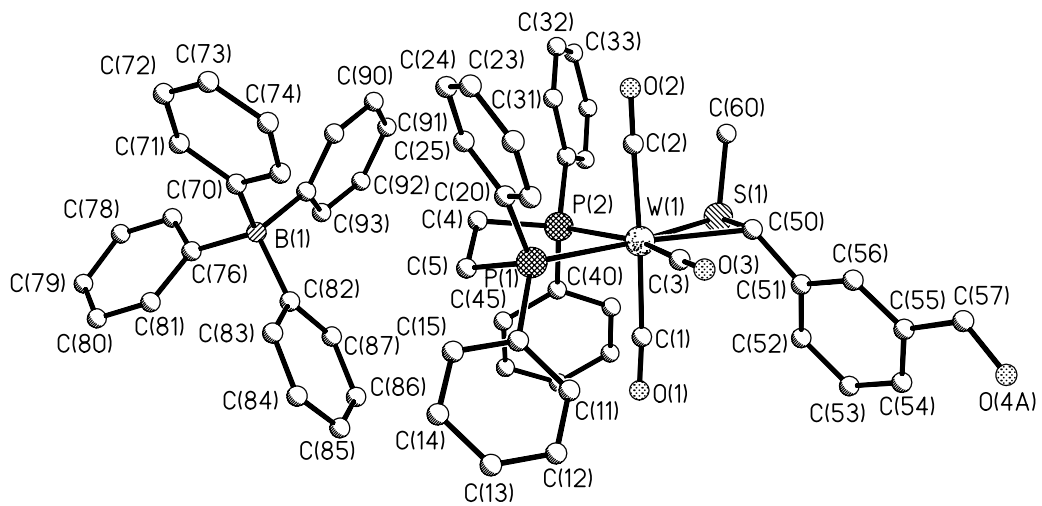


Abb. 23: Nummerierung für 13a

Struktur von $[W(CO)_3(dppe)\{\eta^2-S(CH_3)=C(H)C_6H_4CHO-p\}][PF_6]$ (**13b**) im Kristall

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **13b**

Empirical formula	$C_{38}H_{32}F_6O_4P_3SW$	
Formula weight	975.46	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 15.4626(10)$ Å	$\alpha = 90.0120(10)^\circ$.
	$b = 13.7766(9)$ Å	$\beta = 97.4830(10)^\circ$.
	$c = 22.5331(14)$ Å	$\gamma = 89.9930(10)^\circ$.
Volume	$4759.2(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.627 mm ⁻¹	
F(000)	1924	
Crystal size	0.2 x 0.18 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	0.91 to 28.40°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 18, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	130054	
Independent reflections	23860 [R(int) = 0.0623]	
Completeness to theta = 28.40°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	23860 / 0 / 891	
Goodness-of-fit on F ²	1.095	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1562	
R indices (all data)	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1631	
Largest diff. peak and hole	4.574 and -3.032 e/Å ³	

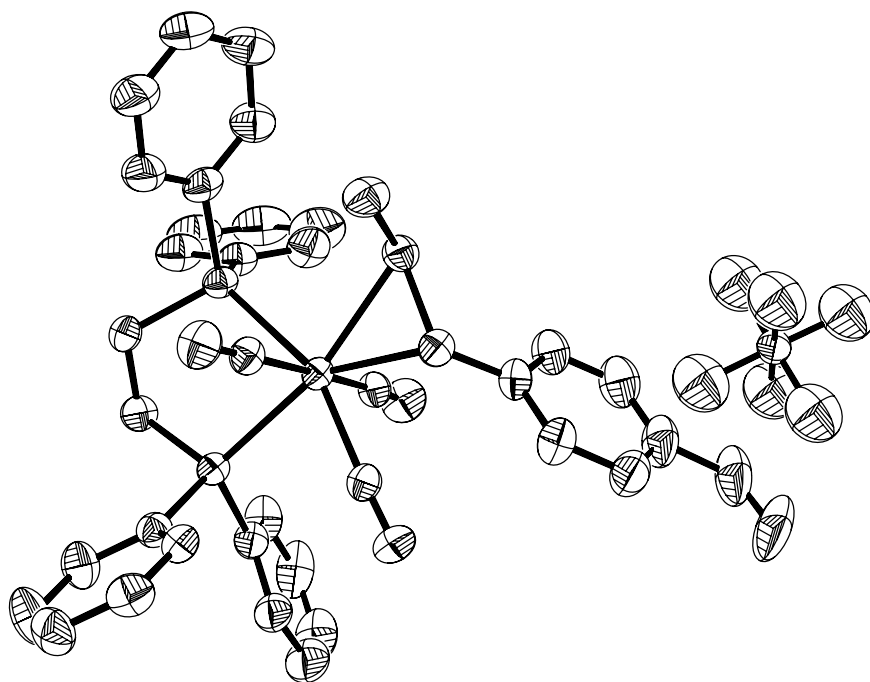


Abb. 24: Schwingungsellipsoide für 13b

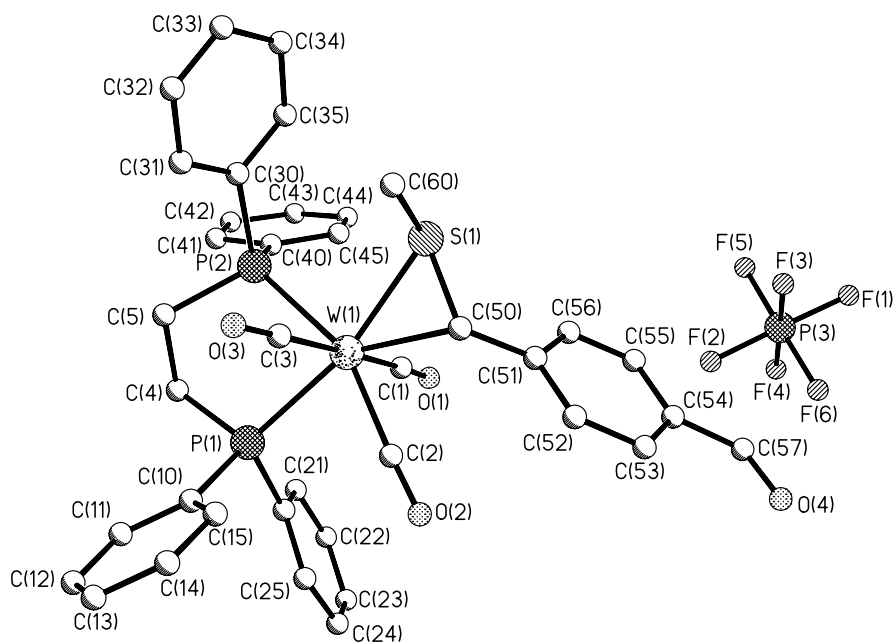


Abb. 25: Nummerierung für 13b

Struktur von Pyrido[2,1-a]isochinolin-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (**29**)
im Kristall

Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **29**

Empirical formula	$C_{21}H_{19}NO_8$	
Formula weight	413.37	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 5.0863(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.514(4)$ Å	$\beta = 100.620(4)^\circ$.
	$c = 9.690(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$945.3(4)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.452 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.113 mm ⁻¹	
F(000)	432	
Crystal size	0.21 x 0.20 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	2.14 to 25.94°.	
Index ranges	$-6 \leq h \leq 6$, $-23 \leq k \leq 23$, $-11 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	18638	
Independent reflections	3686 [R(int) = 0.0561]	
Completeness to theta = 25.94°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3686 / 1 / 275	
Goodness-of-fit on F ²	1.229	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0895, wR2 = 0.2256	
R indices (all data)	R1 = 0.0900, wR2 = 0.2259	
Largest diff. peak and hole	0.760 and -0.423 e/Å ³	

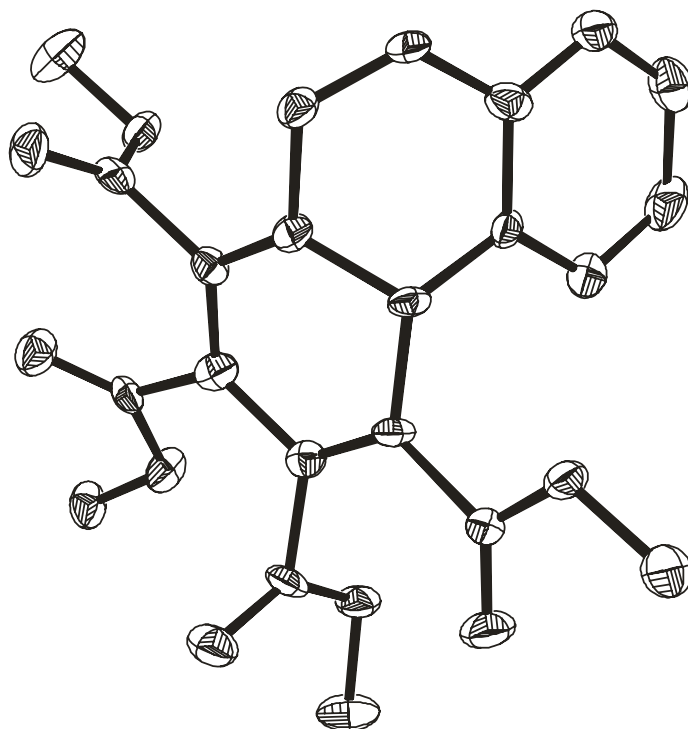


Abb. 26: Schwingungsellipsoide für 29

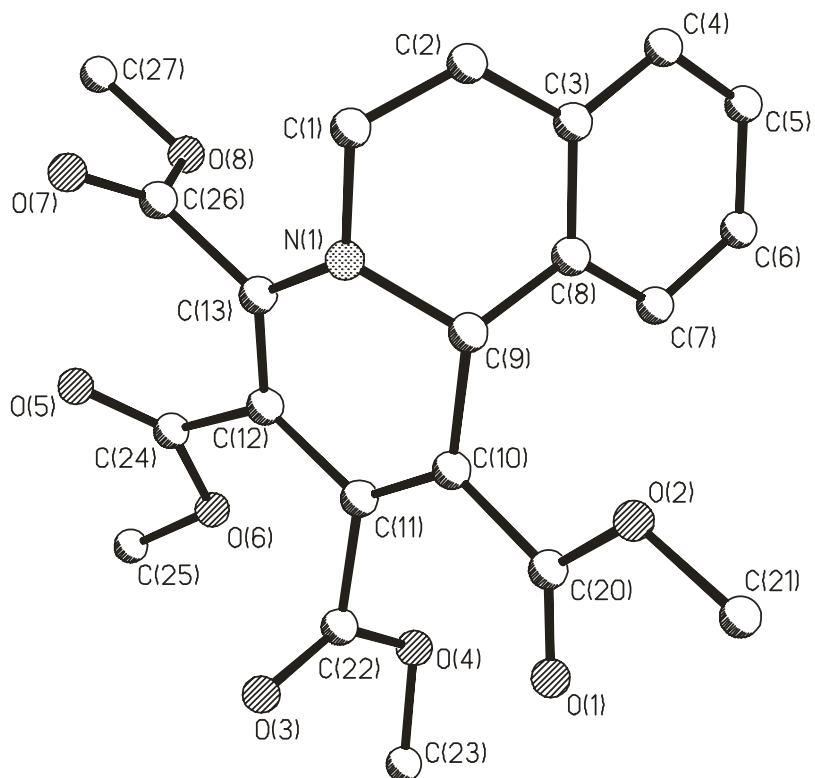


Abb. 27: Nummerierung für 29