

Teil A:
**Synthese und Reaktivität von diastereomeren
Rhenium-Halbsandwich-Thiolat-Komplexen**

und

Teil B:
**Monoanionische Wolfram-Carbonyl-Komplexe:
Synthese, Struktur und Wechselwirkung mit
Zellmembranen**

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

vorgelegt von
Stefan Dilsky
aus Frankfurt/Main

Würzburg 2003

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 „Teil A: Synthese und Reaktivität von diastereomeren Rhenium-Halbsandwich-Thiolat-Komplexen und Teil B: Monoanionische Wolfram-Carbonyl-Komplexe: Synthese, Struktur und Wechselwirkung mit Zellmembranen“ selbstständig 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

(Stefan Dilsky)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis März 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wolfdieter Schenk, danke ich für die interessante und vielfältige Aufgabenstellung, seine ständige Diskussionsbereitschaft während der vielen kleinen (und großen) kniffligen Probleme im Verlauf der Arbeit sowie seine angenehme Art, den Arbeitskreis am Laufen zu halten.

Den ehemaligen Mitarbeitern des AK Schenk, Herr Dr. Matthias („Klüüch“) Klüglein, Frau Dr. Birgit („BiWo“) Vedder, geb. Wolfsberger, und Herrn Dr. Marco („Kle Hutzl“) Stemmler danke ich für die angenehme Zeit zusammen, insbesondere für die montäglichen, immer sehr unterhaltsamen Debatten über das Fußballwochenende sowie für die „Duldung“ eines Hessen inmitten aller Unterfranken. Dem letzten „Altgedienten“, Herrn Dipl.-Chem. Christian („Dettelbacher“) Eichhorn, danke ich besonders für das montieren der Kristalle, die Unterstützung bei den Strukturlösungen und für's Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit und hoffe, daß sein Werk auch bald vollendet ist. Den „Neuen“, Frau Dipl.-Biol. Constanze („Conny“) Held, Herrn cand.-Chem. Frank („Herr Fischö“) Fischer, Herrn cand.-Chem. Thomas („Juun“) Göbel, Frau cand.-Chem. Manuela („Manu“) Fink und Frau cand.-Chem. Michaela („Michi“) Kilian danke ich für die kurze, aber schöne Zeit und wünsche ihnen alles Gute.

Meinen F-Praktikanten, Herrn cand.-Chem. Daniel Scheidel, Herrn cand.-Chem. Frank Bock und Frau cand.-Chem. Stefanie Sparka sowie den Sokrates-Austauschstudenten Herrn James Asher (Durham) und Frau Berta Cebrian (Zaragossa) danke ich für die tatkräftige Mithilfe bei der Entstehung dieser Arbeit und so manche Überstunde im Labor.

Den guten Geistern in den diversen Werkstätten, besonders Herrn W. Obert (Elektrik), Herrn M. Reinhart (Mechanik), Herrn B. Fertig (Glas) und Herrn A. Schertzer (Material) danke ich für die Reparaturen und Instandsetzungen diverser Pumpen, Rührer, Heizpilze, Schlißgeräte u. ä.

Für die Messungen der NMR-Proben danke ich Frau M. L. Schäfer und Herr Dr. R. Bertermann. Weiterhin danke ich Frau R. Schedl sowie Herrn C.-P. Kneis für die

Durchführungen der Elementaranalysen sowie der DTA-Messungen. Herr Dr. S. Wagner danke ich für die GC-MS-Messungen.

Für die Röntgenstrukturanalysen ist Herr C. Eichhorn verantwortlich, dem ich für das „Aufzittern“ so mancher Nadel danke. In den (nicht seltenen) komplizierteren Fällen danke ich den Mitgliedern des AK Stalke für die Hilfestellung in Rat und Tat.

Allen hier nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern und Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie sei ebenfalls Dank für das generell angenehme Arbeitsklima, den Chem-Cup usw.

Im Rahmen der Kooperation mit dem Institut für Biotechnologie schulde ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Zimmermann, Herrn Dr. Vladimir L. Soukhoroukov sowie Herrn Dr. Markus Kürschner dank.

Mehr persönlicher Natur sind die folgenden Danksagungen.

In allererster Linie danke ich meiner Familie für die Unterstützung in sowohl finanzieller als auch moralischer Hinsicht. Besonders meiner Mutter danke ich für das immerwährende Interesse, was „Ihr Bub“ da so an der Uni treibt. Meinem Vater danke ich für die Tips und Tricks für die Laborarbeit und bin mir sicher, daß er weiß, was ich vollbracht habe.

Ein großes Dankeschön geht an alle meine Freunde, die immer da waren, wenn etwas Abwechslung benötigt wurde.

Last but not least gilt mein Dank meiner Freundin Andrea, die die Laborgerüche (Phosphane, Thiole, Amine,...) und einige meiner Launen immer tapfer ertragen hat. Ihre Unterstützung, das Verständnis, auch in der etwas heiklen Endzeit der Arbeit, sowie ihre Zuneigung zu mir haben mich immer bestärkt, den eingeschlagenen Weg weiter zu gehen. Danke.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Teil A:

Posterbeiträge:

- W. A. Schenk, S. Dilsky, C. Eichhorn, M. Stemmler, B. Wolfsberger, *IV. International Symposium of the SFB 347*, 20.-22. September **2000**, Universität Würzburg.
„Transition Metal Complexes of Aliphatic, Aromatic, and α,β -Unsaturated Thioaldehydes”
- S. Dilsky, W. A. Schenk, *XX. International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC)*, 7.-12. Juli **2002**, Corfu (Griechenland).
„Diastereomeric Halbsandwich Rhenium Complexes“

Teil B:

Veröffentlichungen:

- V. L. Sukhorukov, M. Kürschner, S. Dilsky, T. Lisec, B. Wagner, W. A. Schenk, R. Benz, U. Zimmermann, *Biophys. J.* **2001**, *81*, 1006-1013.
„Phloretin-Induced Changes of Lipophilic Ion Transport across the Plasma Membrane of Mammalian Cells“
- O. R. Reuss, M. Kürschner, S. Dilsky, M. Horbaschek, W. A. Schenk, U. Zimmermann, V. L. Sukhorukov, *J. Electrostatics* **2002**, *56*, 419-434.
„Interaction of fluorinated lipophilic ions with the plasma membrane of mammalian cells studied by electrorotation and dielectrophoresis”

Posterbeiträge:

- M. Kürschner, S. Dilsky, V. L. Sukhorukov, W. A. Schenk, U. Zimmermann, *1st European Workshop on Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems* 6.-8. September **2001**, Glasgow (Schottland).
„Measurements of the ion transport in cell membranes using electrorotation”

Inhaltsverzeichnis

Teil A

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	5
2.1. Optisch aktive Phosphor-Liganden	5
2.2. Übergangsmetall-Thiolat-Komplexe	10
2.3. Freie Thioaldehyde	14
2.4. Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe	17
2.5. Das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{L})]^+$	24
3. Aufgabenstellung	31
4. Diskussion	32
4.1. Eduktsynthese	32
4.1.1. Synthese der Phosphanliganden	32
4.1.2. Synthese von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (5)	41
4.2. Synthese der Rhenium-Carbonyl-Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (6a-f)	43
4.2.1. Darstellung aus $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (5)	43
4.2.2. Versuche zur Darstellung aus $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ (4)	49
4.3. Synthese der Rhenium-Methyl-Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{CH}_3)]$ (7a-f)	53
4.3.1. Darstellung aus $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (6a-f) mit NaBH_4	53
4.3.2. Versuche zur alternativen Darstellung von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NMDPP})(\text{CH}_3)]$ (7d)	58
4.4. Synthese der intramolekular stabilisierten Rhenium-Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (8a-c,e,f)	60
4.5. Untersuchungen zur Stabilität der Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (8b,c,f)	67
4.6. Synthese der Lösungsmittel-Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{Solvens})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (9b,c,e,f,10)	69
4.7. Synthese der Thiolat-Komplexe $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{SCH}_2\text{R})]$	75

4.7.1. Darstellung des Benzylthiolat-Komplexes <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH ₂ Ph)] (11a) aus <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF ₄ (6d)	75
4.7.2. Darstellung der Thiolat-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(SCH ₂ R)] (12a-f) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(CH ₃)] (7e).....	78
4.7.3. Darstellung der Thiolat-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(SCH ₂ R)] (12a-c) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF ₄ (10)	80
4.7.4. Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))(SCH ₂ Ar)] (13a-c) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (8f).....	82
4.7. Synthese der Thioaldehyd-Komplexe <i>rac</i>-[CpRe(NO)(PR₃)(S=C(H)Ar)]BF₄	85
4.8.1. Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(S=C(H)Ar)]BF ₄ (14a-c).....	85
4.8.2. Darstellung des Thiobenzaldehyd-Komplexes <i>rac</i> -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))(S=C(H)Ph)]BF ₄ (15a).....	90
5. Experimentalteil	92
5.1. Allgemeine Arbeitstechniken	92
5.2. Analytische Methoden	92
5.3. Spektroskopische Methoden	92
5.4. Röntgenstrukturanalysen.....	93
5.5. Lösungsmittel.....	93
5.6. Ausgangsverbindungen	93
5.7. Beschreibung der Versuche.....	94
5.7.1. Liganden-Synthese	94
5.7.2. Darstellung der chiralen Rhenium-Carbonyl-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PR ₃)]BF ₄ (6a-f) aus <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(NCCH ₃)]BF ₄ (5).....	97
5.7.3. Versuche zur Darstellung der chiralen Rhenium-Carbonyl-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PR ₃)]BF ₄ (6d-g) aus <i>rac</i> -[CpRe(CO) ₂ (NO)]BF ₄ (4).....	103
5.7.4. Darstellung der chiralen Rhenium-Methyl-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)(CH ₃)] (7a-f) aus <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PR ₃)]BF ₄ (6a-f).....	104
5.7.5. Alternative Versuche zur Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NMDPP)(CH ₃)] (7d) durch Reduktion von <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF ₄ (6d)	110
5.7.6. Versuch zur Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NMDPP)(CH ₃)] (7d) aus <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(CH ₃)].....	111

5.7.7. Darstellung der intramolekular stabilisierten Rhenium-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)]BF ₄ (8a-c,e & f) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)(CH ₃)]BF ₄ (7a-c,e & f) ..	111
5.7.8. Darstellung der Rhenium-Acetonitril-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NCCH ₃)(PR ₃)]BF ₄ (9b,c,f) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)]BF ₄ (8b,c,f)	114
5.7.9. Darstellung des Rhenium-Acetonitril-Komplexes <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NCCH ₃)(PAMP)]BF ₄ (9e) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(CH ₃)] (7e).....	117
5.7.10. Darstellung des Rhenium-THF-Komplexes <i>rac</i> -[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF ₄ (10) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(CH ₃)] (7e)	118
5.7.11. Darstellung der Rhenium-Thiolat-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)(SR)] (11a , 12a-f,13a-c)	120
5.7.11.1. Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH ₂ Ph)] (11a)	120
5.7.11.2. Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(SCH ₂ R)] (12a-f) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(CH ₃)] (7e)	121
5.7.11.3. Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(SCH ₂ R)] (12a-c) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF ₄ (10).....	127
5.7.11.4. Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))(SCH ₂ R)] (13a-c) aus <i>rac</i> -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (8f).....	128
5.7.12. Darstellung der Rhenium-Thiobenzaldehyd-Komplexe <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)(η^2 -S=C(H)R)]BF ₄ (14a-c,15a)	132
6. Zusammenfassung	137
7. Summary	152
8. Literatur	167
9. Anhang	176
9.1. Struktur von (PPh ₂ (CH ₂ C ₄ H ₃ S))•BH ₃ (1b•BH₃)	176
9.2. Struktur von NMDPP•BH ₃ (1d•BH₃)	178
9.3. Struktur von S-PAMP•BH ₃ (S-1e•BH₃).....	180
9.4. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PPh ₂ (<i>o</i> -An))]BF ₄ (6a)	182
9.5. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PPh ₂ (CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (6b).....	184
9.6. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF ₄ (6e)	186
9.7. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(PAMP)(CH ₃)] (7e).....	188
9.8. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(NCCH ₃)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (9f)	190
9.9. Struktur von <i>rac</i> -[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF ₄ •CH ₂ Cl ₂ (10•CH₂Cl₂)	192

Teil B

1. Einleitung	195
2. Kenntnisstand	197
2.1. Anionische Wolfram-Thiolat-Komplexe	197
2.2. Dithiocarboxylat-, Dithiocarbamat- und Xanthogenat-Komplexe der 6. Nebengruppe	201
2.3. Freie und komplexierte Thiochinone.....	205
2.4. Thiol- und Hydrido-Thiolat-Komplexe	208
2.5. Elektrorotations-Messungen von Zellen	212
3. Aufgabenstellung	215
4. Diskussion der Ergebnisse.....	216
4.1. Edukt-Synthese	216
4.2. Darstellung der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (4a-f).....	218
4.3. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (4a-f)	228
4.3.1. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (4a-c) gegenüber Triarylphosphanen	228
4.3.2. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (4a-c) gegenüber PMe_3	231
4.3.3. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (4a-f) gegenüber Chelatphosphanen	233
4.3.4. Umsetzung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SPh})]$ (4d) mit PTA.....	235
4.4. Reaktivität der Wolfram-Thiolat-Komplexe gegenüber verschiedenen Elektrophilen.....	237
4.4.1. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	237
4.4.2. Reaktivität gegenüber SO_2	239
4.4.3. Reaktionen mit schwachen Säuren.....	241
4.4.4. Versuche zur Fluorid-Abstraktion.....	242
4.4.5. Reaktionen mit starken Säuren.....	245
4.5. Darstellung der Wolfram-Komplexe <i>cis</i>-$\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$.....	247
4.5.1. Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (3) mit Dithiocarboxylaten	247
4.5.2. Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (3) mit Xanthogenaten.....	248
4.5.3. Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (3) mit Dithiocarbamaten.....	251

4.5. Reaktivität des Wolfram-Xanthogenat-Komplexes <i>cis</i>-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (18a) und des Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexes <i>cis</i>-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)] (19a)	256
4.6.1. Reaktivität der Wolfram-Komplexe <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCR)] (18a, 19a) gegenüber Phosphanen	256
4.6.2. Reaktivität der Wolfram-Komplexe <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCR)] (18a, 19a) gegenüber Elektrophilen	264
4.7. Ergebnisse der Elektrorotations-Messungen	266
5. Experimentalteil	273
5.1. Allgemeine Arbeitstechniken	273
5.2. Analytische Methoden	273
5.3. Spektroskopische Methoden	273
5.4. Röntgenstrukturanalysen	274
5.5. Methoden zur Messung der Elektrorotation	274
5.6. Lösungsmittel	274
5.7. Ausgangsverbindungen	274
5.8. Beschreibung der Versuche	275
5.8.1. Darstellung der Wolfram-Thiolat-Komplexe Et ₄ N[W(CO) ₅ (SR)] (4a-c)	275
5.8.2. Darstellung der Wolfram-Thiolat-Komplexe Et ₄ N[W(CO) ₅ (SR)] (4d-f)	277
5.8.3. Versuch der Darstellung der Bis(thiolat)-Komplexe <i>cis</i> -(Et ₄ N) ₂ [W(CO) ₄ (SR) ₂]	279
5.8.4. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe Et ₄ N[W(CO) ₅ (SR)] (4a-c) mit Triarylphosphanen	280
5.8.4.1. Umsetzung mit PPh ₃	280
5.8.4.2. Umsetzung mit P(C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe) ₃	282
5.8.4.3. Umsetzung mit P(C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃) ₃	283
5.8.4.4. Umsetzung mit P(C ₆ F ₅) ₃	285
5.8.5. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe Et ₄ N[W(CO) ₅ (SR)] (4a-c) mit PMe ₃	285
5.8.5.1. Darstellung von <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (PMe ₃)(SR)] (11a-c)	285
5.8.5.2. Darstellung von <i>fac</i> -Et ₄ N[W(CO) ₃ (PMe ₃) ₂ (SR)] (12a, b)	288
5.8.6. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe Et ₄ N[W(CO) ₅ (SR)] (4a, b, d-f) mit Chelatphosphanen	290
5.8.6.1. Darstellung der Komplexe <i>fac</i> -Et ₄ N[W(CO) ₃ (dppe)(SR)] (13a, b, d)	290

5.8.6.2.	Darstellung der Komplexe <i>fac</i> -Et ₄ N[W(CO) ₃ (dmpe)(SR)] (14a,b,d-f)	292
5.8.7.	Darstellung von <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (PTA)(SPh)] (15)	295
5.8.8.	Reaktionen mit Elektrophilen	296
5.8.8.1.	Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	296
5.8.8.2.	Umsetzung mit SO ₂	296
5.8.8.3.	Reaktivität gegenüber schwachen Säuren	297
5.8.9.	Versuche zur Fluorid-Abstraktion	297
5.8.9.1.	Versuch der Fluorid-Abstraktion mit Salzen	297
5.8.9.2.	Versuch der Fluorid-Abstraktion mit Lewis-Säuren	298
5.8.10.	Reaktionen mit starken Säuren	299
5.8.11.	Darstellung der Wolfram-Dithiocarboxylat-Komplexe <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCR)]	300
5.8.12.	Darstellung der Wolfram-Xanthogenat-Komplexe <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCOR)] und der Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexe <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCNR ₂)]	301
5.8.13.	Reaktionen des Xanthogenat-Komplexes <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCOEt)] (18a) und des Dithiocarbamat-Komplexes <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCNR ₂)] (19a) mit Phosphanen	304
5.8.13.1.	Reaktion mit PPh ₃	304
5.8.13.2.	Reaktion mit PMe ₃	305
5.8.13.3.	Reaktion mit dppe	307
5.8.14.	Reaktionen des Xanthogenat-Komplexes <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCOEt)] (18a) und des Dithiocarbamat-Komplexes <i>cis</i> -Et ₄ N[W(CO) ₄ (SSCNR ₂)] (19a) mit Elektrophilen	307
5.8.14.1.	Umsetzung mit HBF ₄	308
5.8.14.2.	Reaktion mit MeI	308
5.8.14.3.	Reaktion mit [Me ₃ O]BF ₄	308
6.	Zusammenfassung	309
7.	Summary	327
8.	Literatur	345
9.	Anhang	350
9.1.	Struktur von Et ₄ N[W(CO) ₅ (SC ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂)] (4b)	350
9.2.	Struktur von (Et ₄ N) ₂ [W ₂ (μ-SC ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃) ₂ (CO) ₈] (5a)	352
9.3.	Struktur von (Et ₄ N) ₂ [W ₂ (μ- <i>St</i> -Bu) ₂ (CO) ₈]•Aceton (5e •Aceton)	354
9.4.	Struktur von <i>cis</i> -(Et ₄ N) ₂ [W(CO) ₄ (SC ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃) ₂] (6)	356

9.5. Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{dmpe})]_2\text{dmpe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	358
9.6. Struktur von <i>cis</i> - $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCN}(\text{H})t\text{-Bu})]$ (19b)	360
9.7. Struktur von <i>cis</i> - $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNPh}_2)]$ (19c)	362
9.8. Struktur von <i>fac</i> - $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SSCOEt})]$ (20a)	364
9.9. Struktur von <i>fac</i> - $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SSCNEt}_2)]$ (20b)	366
9.10. Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)_2]$	368

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Teil A und B

Substanzen

BINAP.....	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
CHIRAPHOS ...	2,3-Bis-(diphenylphosphino)-butan
diglyme	Diethylenglycol-dimethylether
DIOP.....	4,5-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
dmpe	1,2-Bis-(dimethylphosphino)-ethan
DMSO.....	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan
dppm	Bis-(diphenylphosphino)-methan
DuPHOS.....	1,2-Bis-(phospholanyl)-benzol
L-DOPA	β -(4,5-Dihydroxyphenyl)-alanin
NMDPP.....	Neomenthyldiphenylphosphan
PAMP	Phenyl- <i>ortho</i> -anisylmethylphosphan
PTA	1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decan
TADDOL.....	<i>trans</i> -4,5-Bis(diphenyl-hydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
THF	Tetrahydrofuran

Substituenten

Ar.....	Aryl
Cp.....	Cyclopentadienyl
Et.....	Ethyl
<i>i</i> -Pr.....	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
Mes.....	Mesityl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>o</i> -An.....	<i>ortho</i> -Anisyl
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
Ph	Phenyl

PPN Bis-(triphenylphosphoranyliden)-ammonium
t-Bu *tert*-Butyl

NMR-Spektren

b breit
d Dublett
dd Dublett von Dubletts
m Multiplett
s Singulett
t Triplett
tt Triplett von Triplets
i ipso
m meta
o ortho
p para

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben.

IR-Spektren

b broad (breite Bande)
m middle (mittelstarke Bande)
s strong (starke Bande)
sh shoulder (Schulter)
vs very strong (sehr starke Bande)
w weak (schwache Bande)

Die Bandenmaxima sind in cm^{-1} angegeben.

Weitere Abkürzungen

Å Angström (10^{-10} m)

BDE	Bindungsdissoziationsenergie
<i>de</i>	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuß)
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuß)
EN	Elektronegativität
<i>fac</i>	facial
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR.....	Infrarot
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>mer</i>	meridional
NMR	nuclear magnetic resonance
pm	Pikometer
ppm	parts per million
<i>rac</i>	racemisch
SHOMO	second highest occupied molecular orbital

Verzeichnis der Verbindungen

Teil A

- 1a ___ PPh₂(*o*-An)
1b ___ PPh₂(CH₂C₄H₃S)
1c ___ *rac*-PPh₂(CH₂C₄H₇O)
1d ___ NMDPP
1e ___ *rac*-PAMP
1f ___ *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S)
1g ___ *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O)
2 ___ [Re₂(CO)₁₀]
3 ___ [CpRe(CO)₃]
4 ___ [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄
5 ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄
6a ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄
6b ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄
6c ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄
6d ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄
6e ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄
6f ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄
6g ___ *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O))]BF₄
7a ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(*o*-An))(CH₃)]
7b ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))(CH₃)]
7c ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))(CH₃)]
7d ___ *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)]
7e ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)]
7f ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(CH₃)]
8a ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄
8b ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄
8c ___ *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄
8e ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)]BF₄
8f ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄
9b ___ *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄

- 9c** ___ *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄
9e ___ *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PAMP)]BF₄
9f ___ *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄
10 ___ *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄
11a ___ *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)]
12a ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ph)]
12b ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄*p*-Cl)]
12c ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄*p*-OMe)]
12d ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₄H₃O)]
12e ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂CH₃)]
12f ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂CH=CH₂)]
13a ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ph)]
13b ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂C₆H₄*p*-Cl)]
13c ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂C₆H₄*p*-OMe)]
14a ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(η²-S=C(H)Ph)]BF₄
14b ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(η²-S=C(H)C₆H₄*p*-Cl)]BF₄
14c ___ *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(η²-S=C(H)C₆H₄*p*-OMe)]BF₄
15a ___ *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(η²-S=C(H)Ph)]BF₄

Teil B

- 1a ___ *p*-CF₃C₆H₄SH
1b ___ *m,m'*-(CF₃)₂C₆H₃SH
1c ___ *o,o',p*-(CF₃)₃C₆H₂SH
1d ___ PhSH
1e ___ *t*-BuSH
1f ___ MesSH
2 ___ [W(CO)₆]
3 ___ Et₄N[W(CO)₅Cl]
4a ___ Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)]
4b ___ Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
4c ___ Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)]
4d ___ Et₄N[W(CO)₅(SPh)]
4e ___ Et₄N[W(CO)₅(S*t*-Bu)]
4f ___ Et₄N[W(CO)₅(SMes)]
5a ___ (Et₄N)₂[W₂(μ-SC₆H₄*p*-CF₃)₂(CO)₈]
5e ___ (Et₄N)₂[W₂(μ-S*t*-Bu)₂(CO)₈]
6 ___ *cis*-(Et₄N)₂[W(CO)₄(SC₆H₄*p*-CF₃)₂]
7a ___ (Et₄N)₄[W₂(μ-SC₆H₄*p*-CF₃)₂(CO)₆(SC₆H₄*p*-CF₃)₂]
7b ___ (Et₄N)₄[W₂(μ-SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)₂(CO)₆(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)₂]
8a ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
8b ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
9a ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(P(C₆H₄*p*-OMe)₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
9b ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(P(C₆H₄*p*-OMe)₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
10a ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(P(C₆H₄*p*-CF₃)₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
10b ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(P(C₆H₄*p*-CF₃)₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
11a ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
11b ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
11c ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)]
12a ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₄*p*-CF₃)]
12b ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
13a ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
13b ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]

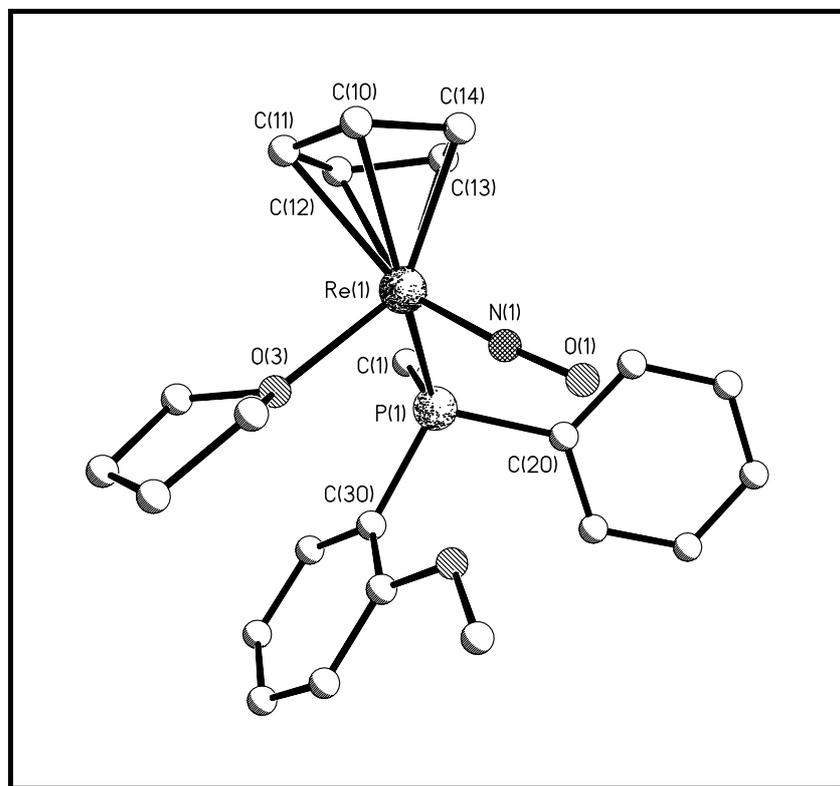
- 13d** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SPh)]
- 14a** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SC₆H₄*p*-CF₃)]
- 14b** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)]
- 14d** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SPh)]
- 14e** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(*St*-Bu)]
- 14f** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SMes)]
- 15** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PTA)(SPh)]
- 16d** ___ [W(CO)₃(dmpe)(SPh)(H)]
- 17b** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)]
- 18a** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)]
- 18b** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCO*t*-Bu)]
- 19a** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)]
- 19b** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)]
- 19c** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)]
- 20a** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)]
- 20b** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCNEt₂)]
- 21a** ___ *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC(S)OEt)]
- 21b** ___ *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)(SSCNEt₂)]

Anmerkungen zu den Kristallstrukturanalysen

Von einigen Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Kristallisationsmedien und -temperaturen sind bei der jeweiligen Struktur mit angeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden bei ionischen Verbindungen die entsprechenden Gegenionen (z. B. BF_4^- , Et_4N^+) nicht mit abgebildet. Dasselbe gilt auch für eventuell im Kristallgitter vorhandene Lösungsmittelmoleküle (z. B. Dichlormethan, Aceton).

Um die Arbeit nicht unnötig zu vergrößern, wurde nur die Tabelle „Kristalldaten und Strukturverfeinerung“ mit in die entsprechenden Anhänge eingefügt. Die Tabellen mit den Atomkoordinaten, den (an)isotropen Auslenkungsparametern, Bindungslängen und -winkeln usw. sind in elektronischer Form der Arbeit beigelegt.

Teil A:
Synthese und Reaktivität von diastereomeren
Rhenium-Halbsandwich-Thiolat-Komplexen



*„Für den gläubigen Menschen steht Gott am Anfang,
für den Wissenschaftler am Ende aller seiner Überlegungen“*

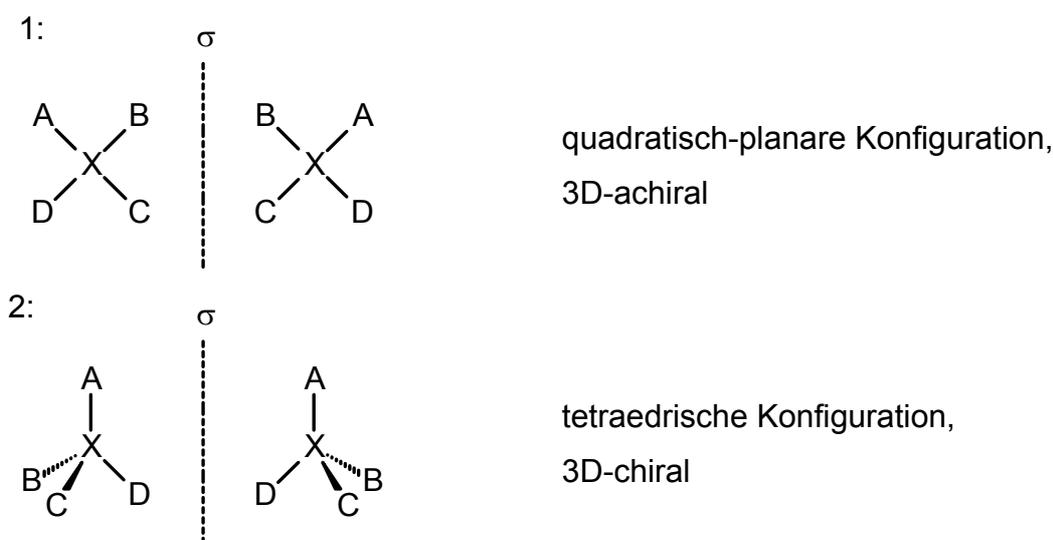
Max Planck

für meinen Vater

1. Einleitung

Vor über 125 Jahren postulierten J. H. van't Hoff und J. A. LeBel unabhängig voneinander, daß vierwertiger Kohlenstoff tetraedrisch konfiguriert sei, was die Voraussetzung für Chiralität bei vier unterschiedlichen Substituenten darstellt (Abbildung 1).^[1,2]

Abbildung 1: Chiralität bei tetraedrischen Verbindungen

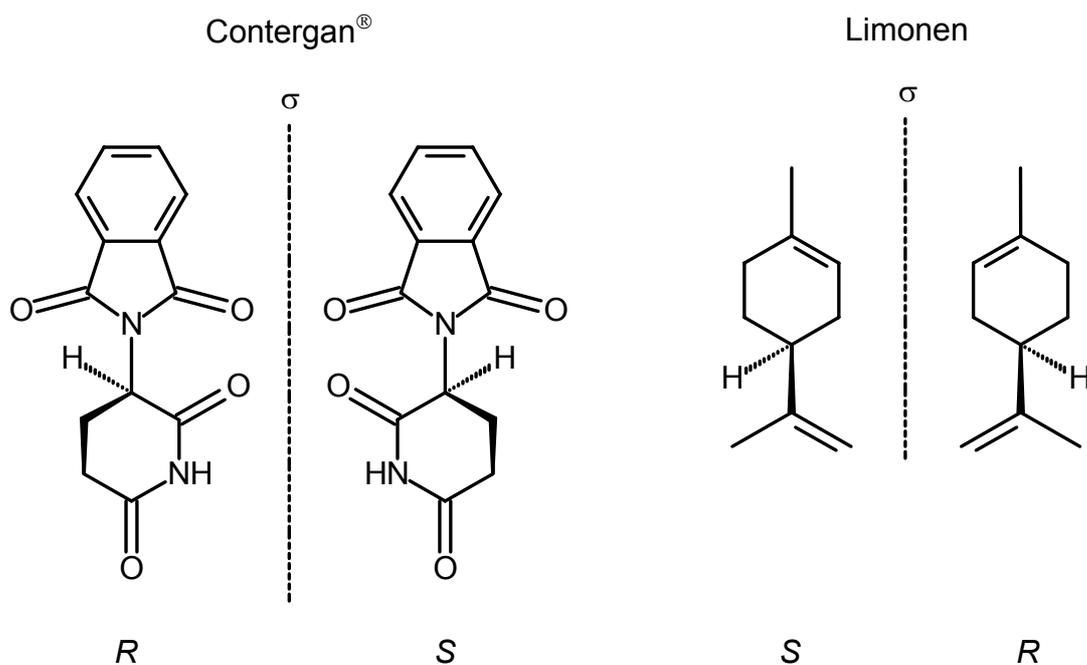


Beide stützten sich bei ihrer Vermutung ausschließlich auf die Ergebnisse von L. Pasteur, der gut 25 Jahre zuvor manuell enantiomorphe Natriumammoniumtartrat-tetrahydrat-Kristalle trennen konnte.^[3] Besonders vor dem Hintergrund fehlender moderner Analysemethoden ist die Schlußfolgerung beider Forscher nicht hoch genug zu bewerten.

Die Vermutung, daß Chiralität ein ausschließlich auf kohlenstoffhaltige Verbindungen beschränktes Phänomen sei, widerlegte A. Werner 1914 mit der Synthese einer optisch aktiven, kohlenstofffreien tetranuklearen Co(III)-Koordinationsverbindung.^[4] Schließlich gelang H. Brunner die Darstellung eines stabilen, *at-metal*-chiralen, pseudotetraedrischen Komplexes $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, wodurch die Lücke zwischen organischer und anorganischer Chemie in Bezug auf Chiralität geschlossen wurde.^[5] Erst sehr viel später konnte - zunächst theoretisch - gezeigt werden, daß auch die quadratisch-planare Konfiguration für Kohlenstoff möglich ist. Inzwischen sind einige Systeme mit „Anti-van't Hoff-LeBel“-konfiguriertem Kohlenstoffatom bekannt.^[6]

Da das Leben auf der Erde chiral ist, das heißt aus enantiomerenreinen Biomolekülen (Aminosäuren, Zuckern etc.) besteht, unterscheiden sich auch die Enantiomere chiraler Verbindungen generell in ihren physiologischen Eigenschaften. Ein augenfälliges Beispiel dafür ist das Terpen Limonen (Abbildung 2), dessen *S*-Form nach Zitronen, die *R*-Form jedoch nach Orangen riecht.^[7] Bei chiralen Medikamenten muß man damit rechnen, daß *R*- und *S*-Form sich hinsichtlich Wirkung, Nebenwirkungen und Abbauverhalten möglicherweise dramatisch unterscheiden. Die Contergan-Tragödie hat diese Erkenntnis in das Bewußtsein der Wissenschaft eingebracht, obwohl sich die ursprüngliche Vermutung, daß die teratogene Wirkung nur auf das *S*-Enantiomer (Abbildung 2) zurückgeht, inzwischen als nicht haltbar herausgestellt hat. Zusätzlich racemisiert Contergan unter physiologischen Bedingungen rasch, so daß in diesem Fall eine Verabreichung in enantiomerenreiner Form keinen Vorteil erbracht hätte. Dennoch werden neue Wirkstoffe heute fast ausschließlich in enantiomerenreiner Form in den Handel gebracht. Sogar als racemische Gemische bereits eingeführte Medikamente werden in enantiomerenreiner Form neu vermarktet, nicht nur wegen des in der Regel günstigeren Wirkungsspektrums, sondern auch weil sie auf diesem Weg urheberrechtlich neu geschützt werden können.^[8]

Abbildung 2: Enantiomere des Contergan-Wirkstoffes sowie des Limonens



Inzwischen ist die Darstellung enantiomerenreiner organischer Verbindungen eine Routineaufgabe, während die Synthese optisch aktiver Organometallverbindungen noch immer eine Herausforderung ist. Dies liegt zum einen an der häufig auftretenden Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Metallorganen, zum anderen besteht bei solchen Verbindungen die Möglichkeit der Racemisierung über dissoziative oder assoziative Mechanismen. Trotzdem ist inzwischen eine große Anzahl an sowohl konfigurationsstabilen als auch konfigurationslabilen Organometallkomplexen mit chiralem Metallzentrum bekannt. Einige Verbindungen, wie z. B. $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$, haben als optisch aktive Auxiliare eine gewisse Bedeutung in der organischen Synthese erlangt.^[9] Die stereoselektive Totalsynthese des blutdrucksenkenden Arzneimittels Captopril an (R_{Fe})- $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]$ ist hierfür ein Beispiel.^[10] Weiterhin konnten mit Hilfe solcher Komplexe Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden, außerdem werden *at-metal*-chirale Organometallkomplexe als aussichtsreiche Kandidaten für die stereoselektive Katalyse angesehen, einige Vertreter wurden schon mit Erfolg getestet.^[9]

Ein gut untersuchter Vertreter der konfigurationsstabilen *at-metal*-chiralen Organometallkomplexe ist die pseudotetraedrische Rhenium-Verbindung $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ und die daraus abgeleiteten Systeme. Der Komplex ist leicht zugänglich, die Vorstufen sind luftstabil, und die Enantiomere durch Racematspaltung mit enantiomerenreinen Aminen relativ einfach zu trennen. Aufgrund dieser einfachen Handhabung wurde eine ganze Reihe von Verbindungen mit dem chiralen Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ dargestellt.^[11,12] Ein interessanter Aspekt ist die enantiofaciale Komplexierungsselektivität, wodurch z. B. prochirale Alkene, Ketone, Aldehyde und Imine durch Komplexierung stereoselektiv zur Reaktion gebracht werden können.^[13]

W. A. Schenk und N. Burzlaff entwickelten eine Syntheseroute zur Stabilisierung der in freier Form meist nicht isolierbaren Thioaldehyde an diesem Rhenium-Komplexfragment. Die komplexierten Thioaldehyde sind weiterhin reaktiv und können nucleophile Addition am Thioaldehyd-Kohlenstoff ebenso eingehen wie Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit Dienen, doch die erhaltenen *de*-Werte sind sehr mäßig, die asymmetrische Induktion also nur sehr gering.^[14] Durch die Einführung eines weiteren Stereozentrums in das Rhenium-Fragment sollte es möglich sein, die Induktion zu verstärken bzw. zu verringern. Aus diesem Grund beschäftigt sich die

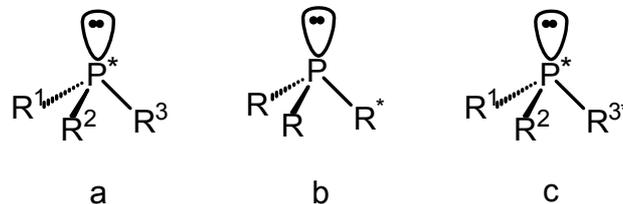
vorliegende Arbeit mit Wegen zur Synthese diastereomerenreiner Rhenium-Komplexe mit dem Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$.

2. Kenntnisstand

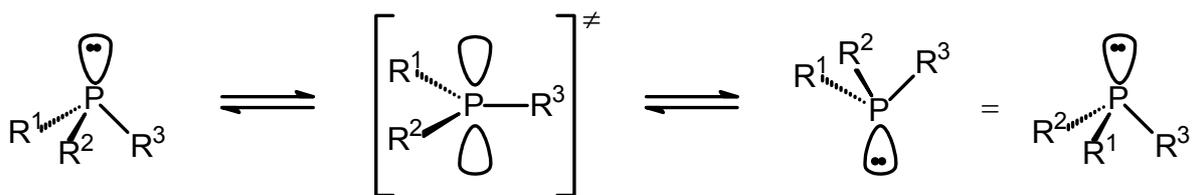
2.1. Optisch aktive Phosphor-Liganden

Generell lassen sich chirale Phosphane in drei Typen einteilen, wobei die Lage des Chiralitätszentrums entscheidend ist. Die Stereoinformation kann entweder am Phosphoratom (Typ a) oder in einer Seitenkette (Typ b) vorliegen; trifft beides zu, erhält man diastereomere Phosphane (Typ c) (Abbildung 3).

Abbildung 3: Typen chiraler Phosphane

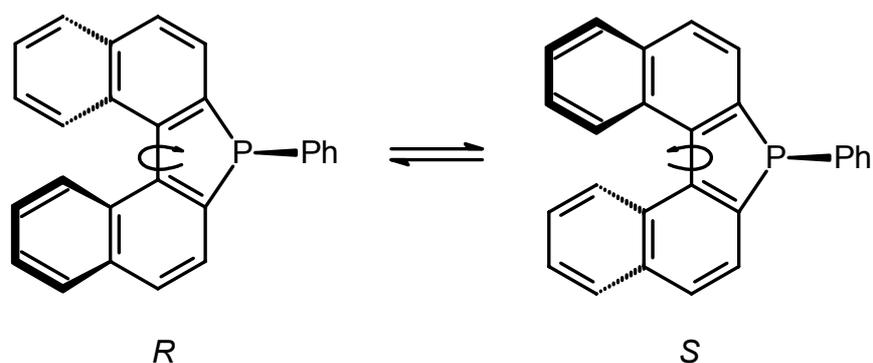


Im Gegensatz zu den Phosphanoxiden, deren erste chirale Vertreter bereit Anfang des 20. Jahrhunderts dargestellt wurden, konnte die erste optisch aktive Phosphor(III)-Verbindung erst Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts durch L. Horner isoliert werden.^[15-17] Hierbei handelte es sich um chirale Phosphane des Typs a mit stereogenem Phosphoratom. Im Gegensatz zu den entsprechenden Stickstoffvertretern, deren Inversionsbarrieren bei nur etwa 30 kJ/mol liegen und die nicht isoliert werden können, sind die P-chiralen Phosphane bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Dennoch ist auch hier eine Racemisierung über einen planaren Übergangszustand möglich, in dem der Phosphor sp²-hybridisiert ist und das freie Elektronenpaar reinen p-Charakter besitzt. Die Barriere für einen solchen Prozeß liegt bei rund 150 kJ/mol, wobei die exakte Energie stark von den elektronischen Eigenschaften der Reste R am Phosphoratom abhängt (Schema 1).^[15,18] Für das P-chirale Methyl-phenyl-propylphosphan („Horner-Phosphan“) etwa wurde eine Energiebarriere für den Racemisierungsprozeß von 125 kJ/mol ermittelt, was einer Halbwertszeit von 3 bis 5 Stunden bei 130 °C entspricht.^[15,19]

Schema 1: Racemisierungsprozeß P-chiraler Phosphane

Sind die Reste R nicht über Kohlenstoffatome, sondern Heteroatome am Phosphor gebunden, besteht neben der intramolekularen auch die Möglichkeit der intermolekularen Racemisierung. So läuft die Racemisierung enantiomerer Phosphinigsäureamide über einen P,N-Vierring ab.^[20] Phosphinigsäureester sind ebenso wie die Phosphinigsäureamide enantiomerenrein isolierbar, bei Raumtemperatur erfolgt Racemisierung dennoch mit meßbarer Geschwindigkeit, Säurezugabe katalysiert diesen Vorgang merklich. Optisch aktive Chlorphosphane des Typs a sollten laut Rechnungen zwar zugänglich sein, können allerdings nur an Komplexen stabilisiert werden. Die Freisetzung P-chiraler Chlorphosphane führt zum Verlust der Stereoinformation innerhalb von fünf Minuten.^[18]

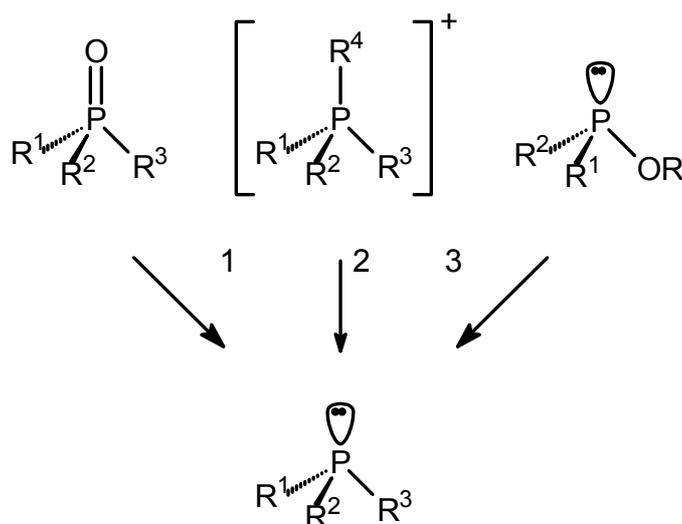
Demgegenüber sind optisch aktive Phosphane des Typs b auch bei erhöhten Temperaturen konfigurationsstabil, da eine Racemisierung hier meist den Bruch einer C-C- oder C-H-Bindung erfordern würde. Ein solcher Prozeß erfordert rund 400 kJ/mol . Wesentlich niedrigere Racemisierungsbarrieren findet man gelegentlich bei helical-chiralen Phosphanen wie z. B. den Dinaphtho[2,1-*b*;1',2'-*d*]phospholen. Trotz der formalen Ähnlichkeit zu dem zweizähligen BINAP können die Atropisomere nicht isoliert werden. Mittels NMR-Messungen wurde für die Helimerisierung der Biarylachse eine Energiebarriere von nur 56 kJ/mol ermittelt (Schema 2).^[21]

Schema 2: Helimerisierung der Biarylachse

Dennoch kann eine Vielzahl optisch aktiver Phosphane der Typen a und b generiert und ohne Verlust der Stereoinformation gelagert werden. Durch intensive Bemühungen auf dem Gebiet der Synthese solcher Phosphane, getrieben durch ihre Anwendbarkeit als Träger und Vermittler chiraler Informationen in Katalysezyklen, ist seit der ersten Erwähnung stereogener Phosphor-Liganden in der Literatur eine stattliche Bibliothek an Mono-, Di- und Polyphosphanen entstanden, die zum Teil käuflich erwerbbar sind.^[15,19,22]

Für die Synthese der Phosphane des Typs a mit Stereozentrum am Phosphoratom stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung: Die Reduktion entsprechender Phosphanoxide mit Halogensilanen (1), die elektrolytische Hydrogenolyse quartärer Phosphoniumsalze (2) oder die Umsetzung chiraler Phosphinite mit metallorganischen Reagentien (3) (Schema 3).^[15]

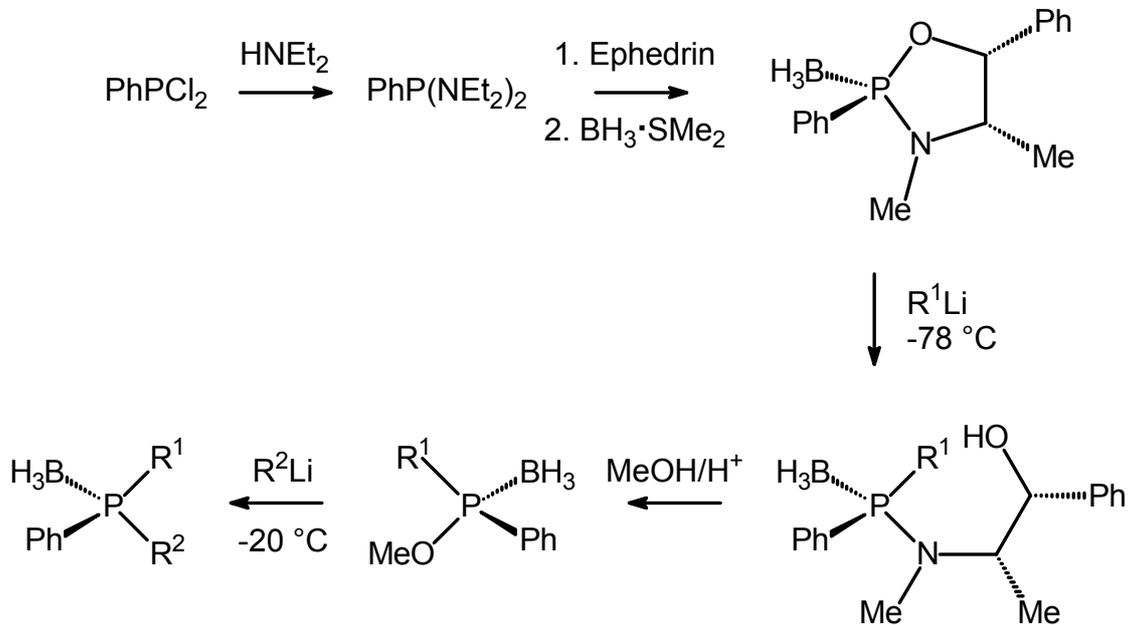
Schema 3: Allgemeine Synthesemöglichkeiten für P-chirale Phosphane



Eine sehr elegante Variante des letzten Verfahrens wurde von S. Jugé entwickelt. Hierbei wird in einer fünfstufigen Synthese, ausgehend von PhPCl₂, ein P-chirales Phosphan generiert. Der Erfolg des Verfahrens beruht auf der Tatsache, daß nucleophile Substitutionsreaktionen auch am Phosphoratom stereochemisch einheitlich unter Inversion verlaufen. Das leicht oxidierbare Phosphoratom wird durch BH₃ geschützt, welches zugleich die Gefahr der Racemisierung durch formale Quarternisierung am Phosphor mindert. Die so erhaltenen Phosphan-Boran-Addukte können ohne besondere Sicherheitsmaßnahmen gelagert werden. Die Boran-

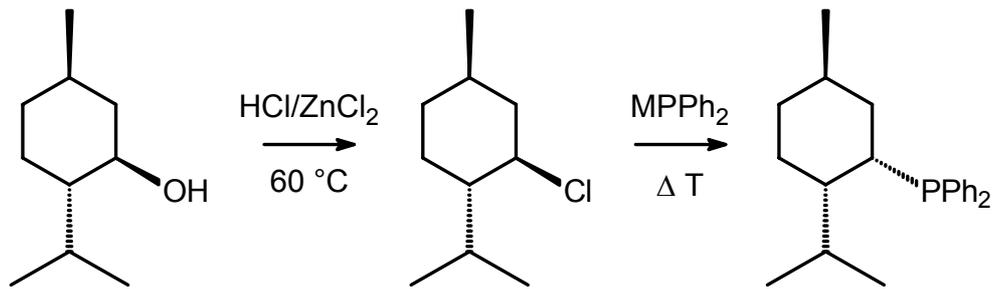
Schutzgruppe kann unter relativ milden Bedingungen mit Et_2NH entfernt werden (Schema 4).^[23]

Schema 4: Darstellung enantiomerenreiner P-chiraler Phosphino-Borane

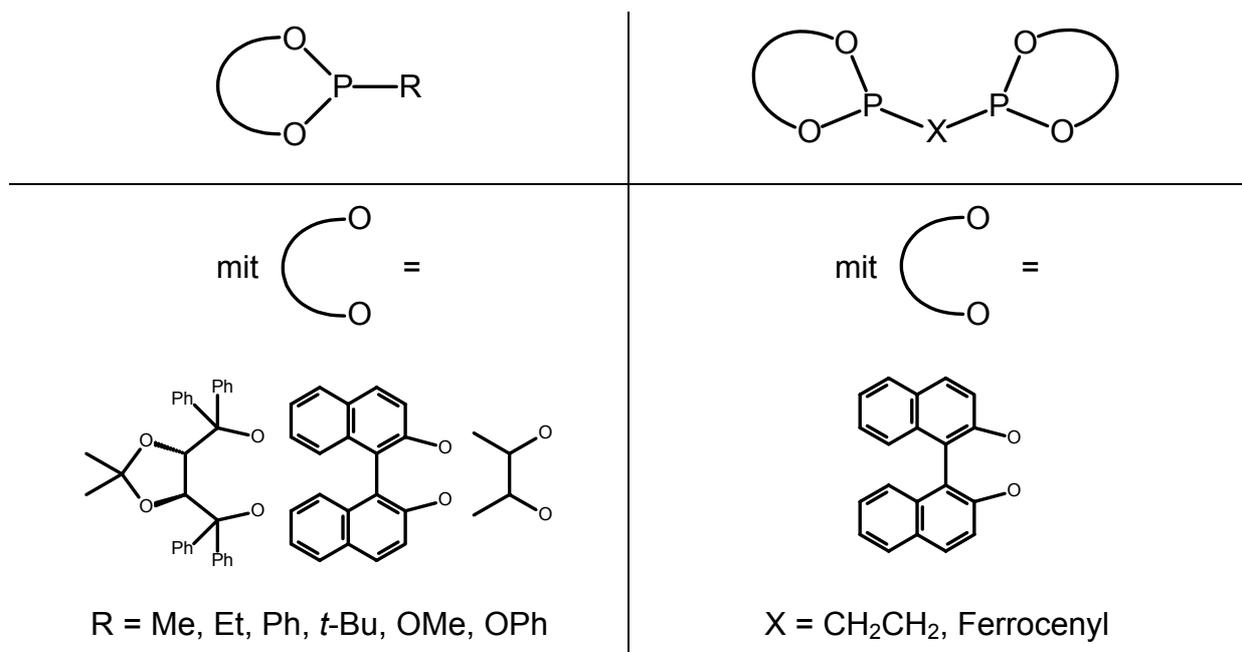


Aufgrund der guten Ausbeuten, der schnellen Synthese ohne aufwendige Racematspaltungen, der Stabilität der Produkte sowie der billigen Ausgangsmaterialien erfreut sich diese Synthesestrategie immer größerer Beliebtheit für die Darstellung P-chiraler, enantiomerenreiner Phosphane.^[24-26]

Die Synthese entsprechender Phosphane des Typs b ist im Gegensatz zur aufwendigen Darstellung der Typ a-Phosphane einfacher, da man sich hierbei aus dem natürlichen chiralen Pool bedienen kann. Generell werden Phosphane mit einer chiralen Seitenkette durch Reaktion von Organolithium- oder Grignardverbindungen mit Chlorphosphanen oder durch den Umsatz von Metallphosphiden mit dem Halogenid oder Tosylat der entsprechenden organischen chiralen Verbindung erhalten. Das älteste Beispiel ist NMDPP, Neomenthyldiphenylphosphan, welches aus Menthol in 2 Stufen erhalten werden kann (Schema 5).^[15,27]

Schema 5: Synthese von NMDPP (M = Li, Na, K)

Auch chirale Alkohole können zur Synthese von optisch aktiven Phosphor(III)-Verbindungen herangezogen werden. Durch die Reaktion mit Chlorphosphanen entstehen unter Eliminierung von HCl, welches durch eine Hilfsbase abgefangen wird, Phosphinite (R^*O)PR'₂, Phosponite (R^*O)₂PR' oder Phosphite (R^*O)₃P. Mit dem axial-chiralen 1,1'-Bi-2-naphthol wurden auf diesem Wege mehrere mono-, bi- und tridentate Phosphor(III)-Verbindungen erhalten (Abbildung 4), die konfigurationsstabil sind und in der katalytischen Hydrierung hohe *ee*-Werte erzielen.^[28-32] Neben diesem axial-chiralen Diol wurde 2,3-Butandiol^[33] und das von Weinsäure abgeleitete TADDOL^[34,35] erfolgreich für die Darstellung solcher elektronenärmeren chiralen Liganden verwendet (Abbildung 4).

Abbildung 4: Chirale mono- und bidentate Phosponite und Phosphite

Das Hauptanwendungsgebiet für chirale Phosphor(III)-Verbindungen ist ihr Einsatz in der Katalyse zur Darstellung enantiomerenreiner Produkte aus prochiralen

Molekülen. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten L. Horner und W. Knowles unabhängig voneinander. Der Ersatz von Triphenylphosphan im klassischen Wilkinson-Katalysator durch chirale Phosphane führte bei der Hydrierung prochiraler Alkene zu enantiomerenangereicherten Produkten.^[22,36,37] Seit dieser Entdeckung wurden gezielt chirale Phosphane mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Ansprüchen synthetisiert. Es zeigte sich, daß sich vor allem durch den Einsatz bidentater Phosphane wie DIOP, CHIRAPHOS oder DuPHOS hohe ee-Werte erzielen ließen,^[22,38] weswegen die Synthese monodentater Phosphane lange Zeit vernachlässigt wurde. Dabei wurde billiger in Kauf genommen, daß durch den Chelateffekt der zweizähligen Phosphane die Hydrierung um Größenordnungen verlangsamt wurde, da der entscheidende Schritt bei der Hydrierung, die Dissoziation eines Phosphans vom Zentralmetall, deutlich erschwert ist. Erst in den letzten Jahren wurden die monodentaten Vertreter wieder entdeckt, neue Syntheserouten entwickelt und die erhaltenen Phosphane systematisch untersucht.^[39]

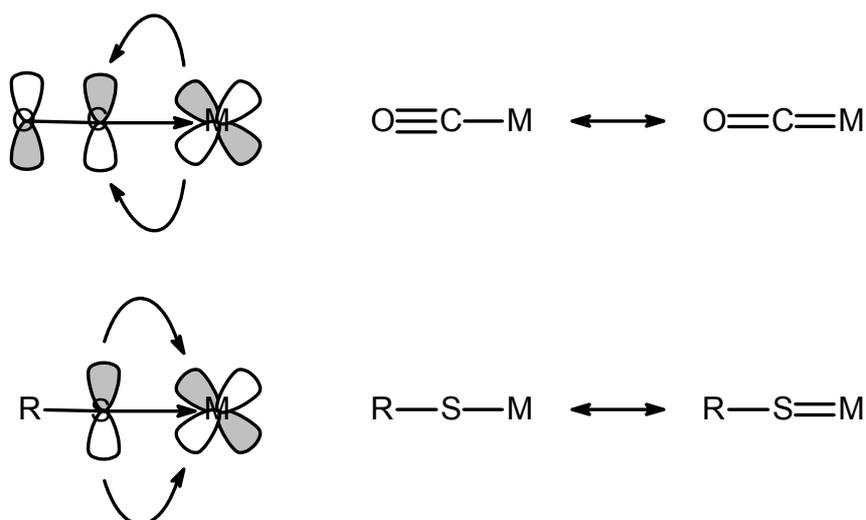
Das beste Beispiel für die große wirtschaftliche Bedeutung chiraler Phosphane ist die großtechnische Produktion von L-DOPA, deren Schlüsselschritt die enantioselektive Hydrierung eines prochiralen Alkens darstellt.^[22] Weiterhin lassen sich Hydroformylierungs-^[40] und Hydrosilylierungsreaktionen^[41] enantioselektiv durchführen, ebenso wie die Addition von Alkylgruppen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^[35] oder die Oxidation koordinierter Thioether zu chiralen Sulfoxiden.^[42]

2.2. Übergangsmetall-Thiolat-Komplexe

Die Thiolatgruppe RS^- wird seit den Anfängen der Koordinationschemie als Ligand eingesetzt. Als typisch weicher Ligand nach Pearson haben Thiolate eine starke Affinität zu vielen Metallen, dementsprechend groß ist die Anzahl an charakterisierten Thiolatkomplexen. Dank der insgesamt drei freien Elektronenpaare am Schwefelatom sind Thiolate in der Lage, nicht nur terminal einzählige, sondern auch μ^2 - und μ^3 -verbrückend aufzutreten. Die so entstehenden Komplexcluster können in vielen Fällen als molekulare Ausschnitte sulfidischer Festkörper angesehen werden.^[43]

Terminal einzähnig gebundene Thiolatliganden besitzen ein hohes σ - und π -Donorvermögen, weswegen sie hohe Oxidationsstufen am Metall stabilisieren können. Deutlich wird dies beim Vergleich zwischen dem Carbonylliganden als σ -Donor und π -Akzeptor und dem terminalen Thiolatliganden als σ - und π -Donor. Während der Carbonylligand ein unbesetztes Orbital geeigneter Symmetrie für die Rückbindung vom Metall besitzt (d - π^* -Wechselwirkung), ist am Schwefel der Thiolatgruppe ein besetztes Orbital mit hauptsächlich Schwefel-3p-Charakter vorhanden, welches als Donororbital (p - d -Wechselwirkung) fungiert (Schema 6).^[44] Die π -Donorwirkung der SR-Gruppe erklärt auch die leichte Abspaltung anderer Liganden von Komplexen elektronenreicher Metalle.^[45]

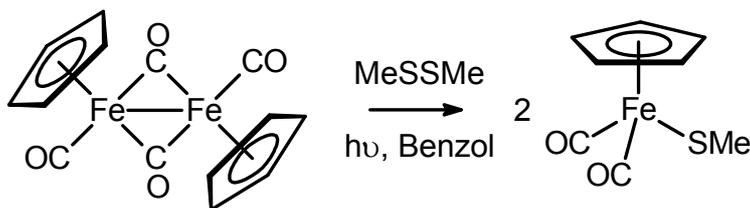
Schema 6: Oben Carbonylligand als σ -Donor und π -Akzeptor, unten Thiolatligand als σ - und π -Donor



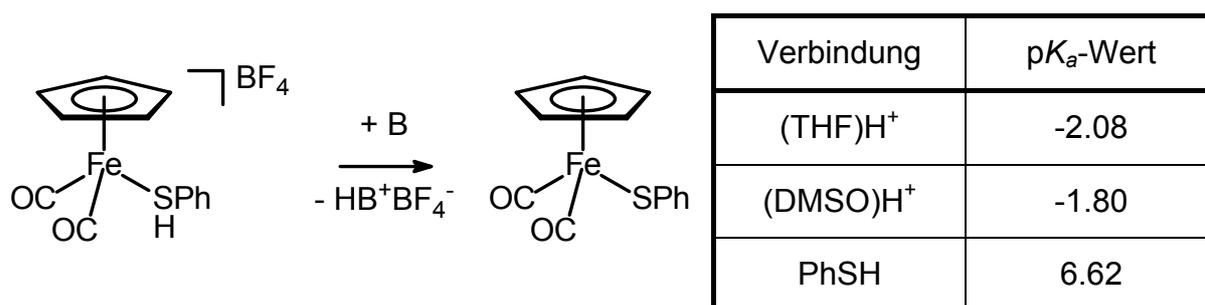
Für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit terminalen Thiolatliganden stehen eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Verfügung. Die am meisten verwendete Route ist der Austausch eines Halogenidliganden gegen einen Thiolatliganden, bedingt durch die meist einfache Darstellung und Handhabbarkeit der Edukte. Als Thiolatquelle können Organozinn-,^[46] Lithium-,^[47-49] Natrium-^[44,50-52] oder sogar Bleithiolate^[52] fungieren. Weiterhin können Thiole mit Hilfsbasen wie Triethylamin^[53-55] oder Natriumhydroxid^[56] mit Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt werden. Bei den frühen Übergangsmetallen können auch Metallamide, z. B. $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$ oder $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$, anstelle der Halogenide eingesetzt werden. Die Amide fungieren hierbei als Abgangsgruppe und gleichzeitig als Base.^[57,58] Hydridothiolatkomplexe konnten

durch oxidative Addition der entsprechenden Thiole an Hydridometall-^[59] oder Distickstoffkomplexe^[60] erhalten werden. Ebenso lassen sich Disulfide sowohl thermisch als auch photochemisch addieren.^[61-64] Werden mehrkernige Ausgangskomplexe eingesetzt, so kann es zu einem Abbau der Metall-Metall-Bindungen kommen. Dies geschieht bei der Bestrahlung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von MeSSMe (Gleichung 1),^[61] die Reaktion ähnelt der oxidativen Spaltung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit elementaren Halogenen.^[65]

Gleichung 1: Photochemische Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{SMe})]$

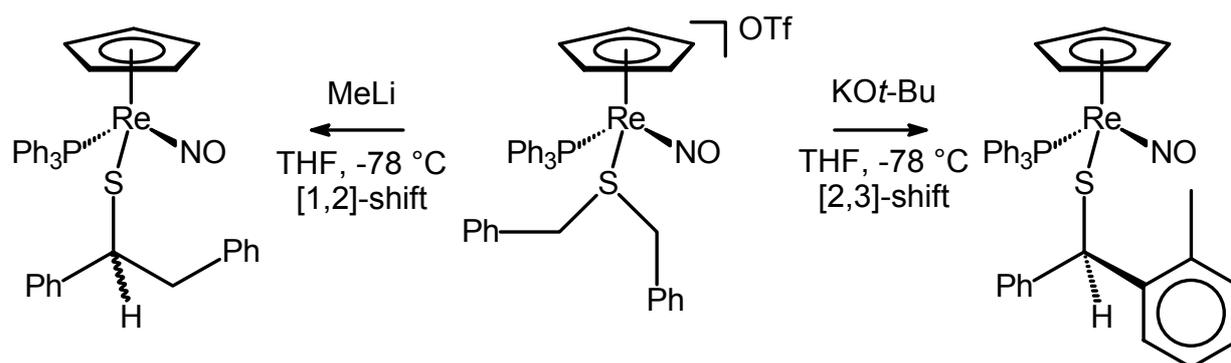


Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung terminaler Thiolat-Komplexe besteht in der Umsetzung mit Solvenskomplexen. Durch oxidative, photochemische oder thermische Decarbonylierung sind solche Solvenskomplexe aus Carbonylkomplexen meist leicht zugänglich. Der Solvensligand kann anschließend unter milden Bedingungen gegen einen Thiolatliganden ausgetauscht werden, wodurch die Bildung von Salzen, wie im Fall eines Halogenid-Metallthiolat-Austausches, vermieden werden kann, was die Aufarbeitung erleichtert.^[66] Eine interessante Variante bietet der Einsatz von Thiolen als Ligand. Die im Vergleich zu den korrespondierenden Alkoholen ohnehin schon höhere Acidität der SH-Funktion wird durch die Komplexierung an ein Metallfragment noch weiter gesteigert. Im Falle von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{PhSH})]\text{BF}_4$ reichen schon polare Lösungsmittel wie THF oder DMSO aus, um das komplexierte Thiol zu deprotonieren. Der Vergleich der $\text{p}K_a$ -Werte macht diese Veränderung durch die Komplexierung deutlich (Schema 7).^[67]

Schema 7: Gesteigerte Acidität von PhSH nach Koordination (B = THF, DMSO)

Unter Verwendung dieser Synthesestrategie konnten z. B. Halbsandwich-Komplexe des Mangans,^[68] Rutheniums^[51] und Rheniums^[69,70] erhalten werden.

Neben diesen allgemeinen Synthesemöglichkeiten sind auch einige spezielle Fälle der Darstellung von Komplexen mit terminalen Thiolatligen bekannt. So können am [CpRe(NO)(PPh₃)]⁺-Komplexfragment koordinierte Thioether (Dibenzyl-, Benzylallyl- und Allyl-β-ketothioether) durch das Einwirken einer Base in Thiolat-Komplexe umgelagert werden. Welche Produkte dabei entstehen, ist abhängig von der eingesetzten Base. So führt die Reaktion mit KOt-Bu zu einer hoch diastereoselektiven [2,3]-sigmatropen Umlagerung, während mit MeLi eine [1,2]-sigmatrope Umlagerung stattfindet (Gleichung 2).^[71,72]

Gleichung 2: Umlagerung koordinierter Thioether unter Einwirkung von Base am Beispiel des Komplexes [CpRe(NO)(PPh₃)(S(CH₂Ph)₂)]OTf

Thiolatkomplexe können vielfältig weiter chemisch modifiziert werden. Aufgrund der hohen Basizität des Schwefels können sie leicht alkyliert oder protoniert werden.^[44,46,51,68] Die Oxidation mit Dimethyldioxiran (DMD) führt zu Sulfinatkomplexen.^[73] Weiterhin können kleine Moleküle wie etwa CS₂ in die Metall-Schwefel-Bindung insertieren.^[47,66]

Liegt neben dem Thiolatligand auch ein Carbonylligand im Komplex vor, also neben einem π -Donor- auch ein π -Akzeptor-Ligand, so können solche Komplexe als metallorganische 1,3-Dipole wirken und mit elektronenarmen Dipolarophilen Cycloadditionen eingehen.^[74-76]

Im Falle von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{X})]$ führt eine Ein-Elektronen-Oxidation mittels $[\text{NO}]\text{PF}_6$ zum dimeren Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{X})]_2^{2+}$ mit einer Disulfid-Brücke.^[44]

Sind hingegen Wasserstoffatome am α -C-Atom vorhanden, so führt die Ein-Elektronen-Oxidation mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ unter formaler Hydrid-Abstraktion zu Thioaldehyd-Komplexen.^[14,69,77]

Die Anwendung von Thiolat-Komplexen ist vielseitig. Neben der oben beschriebenen reichhaltigen Chemie sind Cluster aus Übergangsmetallthiolaten für das bessere Verständnis von sulfidischen Festkörpern von Bedeutung.^[43] In der Natur werden Übergangsmetalle mit vollständiger oder partieller Schwefelkoordination z. B. in Redox-Metallproteinen (Ferredoxin), Nitrogenasen oder auch Hydrogenasen angetroffen.^[43] Die Synthese kleinerer Ausschnitte mit Modellcharakter für die „active sites“ solcher Macromoleküle zum besseren Verständnis der Funktionsweise dieser Enzyme ist ein großes Forschungsgebiet.^[78-80] In eine vollkommen andere Richtung zielt die Synthese von Thiolatkomplexen der frühen Übergangsmetalle wie etwa Titan oder Tantal. Sie werden als Vorläufer für die Darstellung dünner metallisch-sulfidischer Oberflächen mittels Chemical Vapor Deposition (CVD) angesehen.^[43] Von Interesse ist z. B. TiS_2 als Kathodenmaterial für wiederaufladbare Batterien und als Halbleiter oder TaS_2 als Supraleiter.^[57,58] Außerdem ermöglicht das hohe σ - und π -Donorvermögen von Thiolatliganden die Synthese von Komplexen mit einer hohen Oxidationsstufe am Metall, als Beispiel sei hier ein paramagnetischer, oktaedrischer Cu^{III} -Komplex genannt.^[81]

2.3. Freie Thioaldehyde

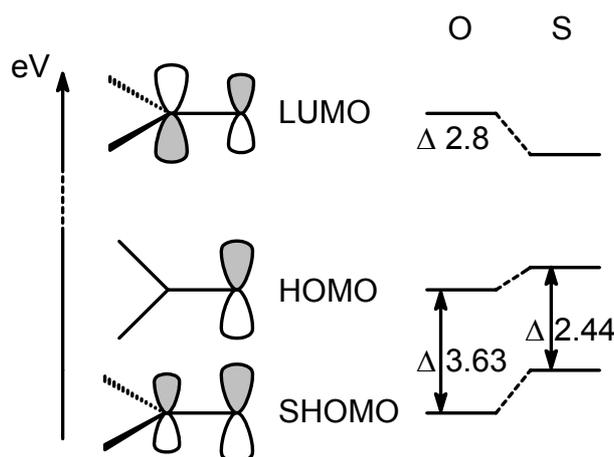
Im Gegensatz zu den Aldehyden sind Thioaldehyde weit weniger stabil und auch sehr viel reaktiver. Der Übergang von Sauerstoff zu Schwefel ist nicht nur ein einfacher Austausch von isovalenzelektronischen Atomen, er führt vielmehr zu einer dramatischen Veränderung der Bindungssituation und Reaktivität. Dies beruht auf den unterschiedlichen Kovalenzradien und unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff und Schwefel, sowie auf der geringeren Überlappung der p-Orbitale

im Falle von C=S gegenüber C=O. Auch in der energetischen Lage der Grenzorbitale (SHOMO, HOMO, LUMO) kommt es zu deutlichen Verschiebungen, die die veränderte Reaktivität und Stabilität widerspiegeln. Einen Überblick über die angeführten Punkte geben Tabelle 1 und Schema 8 mit dem qualitativen Orbitalschema für die C=O- und C=S-Doppelbindung.^[82,83]

Tabelle 1: Unterschiede zwischen O und S

	O	S
BDE [^{kJ} /mol] C=E	680	480
Kovalenzradius [pm]	70.2	104.9
EN (Pauling-Skala)	3.44	2.58

Schema 8: Orbitalschema zum Unterschied der C=E-Bindung (E = O, S)



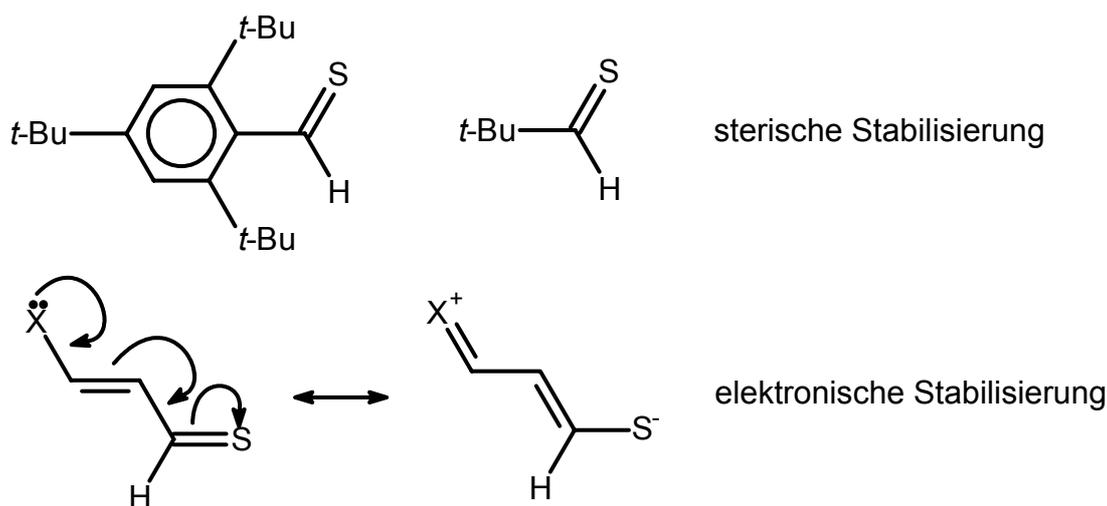
Thiocarbonylverbindungen sind wegen des niedrigeren LUMO elektrophiler, durch das höherliegende HOMO aber auch nucleophiler als die entsprechenden Carbonylverbindungen. Die daraus resultierende höhere Reaktivität zeigt sich beispielsweise in der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin. So reagiert Thiobenzophenon etwa 2000 mal schneller als Benzophenon. Auch bei der Reduktion mit NaBH_4 reagieren Thiocarbonylverbindungen deutlich schneller als Carbonylverbindungen.^[84] Derselbe Trend ist auch bei Hetero-Diels-Alder-Reaktionen zu beobachten.

Zusätzlich sind mit Thiocarbonylverbindungen Reaktionen möglich, die es im Falle der Carbonylverbindungen nicht gibt. So lassen sich Thiocarbonyle zu Sulfinen

oxidieren.^[82,85] Auch der Angriffspunkt für Nucleophile ist nicht zwangsläufig, wie im Falle der Carbonyle, der Kohlenstoff. So greift BuLi Thiopivalaldehyd ($\text{S}=\text{C}(\text{H})t\text{-Bu}$) am Kohlenstoff, $t\text{-BuLi}$ hingegen am Schwefel an.^[82]

Ein Problem stellt die Stabilität der Thiocarbonylverbindungen dar. Ihre erhöhte Reaktivität führt dazu, daß Thiocarbonyle, im besonderen Thioaldehyde, dazu tendieren, Oligomere und Polymere unter Ausbildung von C-S-Einfachbindungen zu bilden. Dementsprechend ist die Anzahl bekannter, stabiler monomerer Thioaldehyde gering.^[82-85] Hierbei handelt es sich um sterisch oder elektronisch stabilisierte Systeme (Abbildung 5). Eine weitere Möglichkeit ist die Stabilisierung der C=S-Doppelbindung durch Koordination an Übergangsmetalle. Sie wird in Kapitel 2.4. erläutert.

Abbildung 5: Sterisch und elektronisch stabilisierte Thioaldehyde

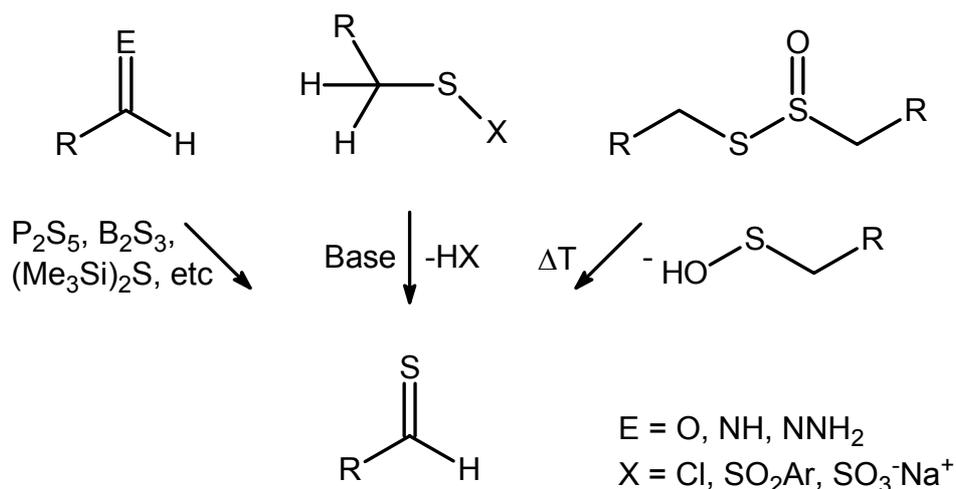


Einen Ausweg bietet die Generierung von Thioaldehyden aus verschiedenen Vorläufern und deren direkte Umsetzung *in situ*. Alternativ können sie auch mit geeigneten Dienen, wie Cyclopentadien oder Antracen, abgefangen werden. Somit können instabile Thioaldehyde und -ketone einerseits gelagert und andererseits auch analysiert werden. Einfaches Erhitzen setzt die Thiocarbonylverbindung im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder frei.^[82,84]

Als Vorläufer können eine Vielzahl an Verbindungen dienen. Den einfachsten Zugang zu Thioaldehyden bietet die Reaktion von Aldehyden, Iminen oder Hydrazonen mit Schwefelüberträgern wie H_2S , P_2S_5 , B_2S_3 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ oder dem Lawesson-Reagenz. Eine weitere Methode ist die baseninduzierte Eliminierung von

HX aus geeigneten Sulfiden. Außerdem lassen sich 1,2,4-Trithiolane oder Thiosulfinate thermolytisch in Thioaldehyde spalten (Schema 9). Die Reaktion von Schwefel mit Carbenen, die photochemische Anlagerung von H_2S an Alkine, die Reduktion von Sulfinen oder sigmatrope Shifts geeigneter Vorläufer bieten weitere Möglichkeiten zur Thioaldehyd-Synthese, sie sind aber auf wenige Spezialfälle beschränkt.^[82,84-88]

Schema 9: Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten für Thioaldehyde

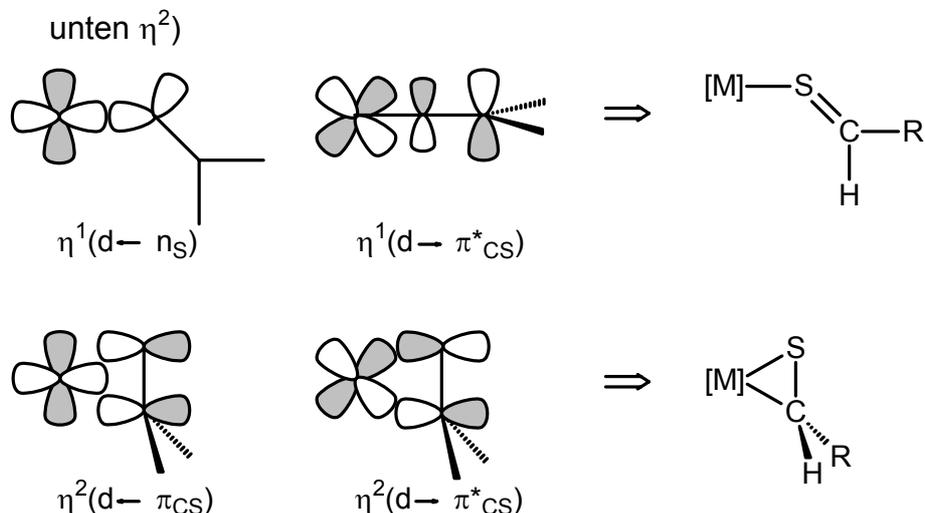


2.4. Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexe

Wie bereits in Kapitel 2.3. erwähnt, besteht die Möglichkeit, reaktive Thioaldehyde durch Koordination an Übergangsmetallfragmente zu stabilisieren. Hierbei lassen sich zwei Formen der Koordination unterscheiden: η^1 -Koordination über ein freies Elektronenpaar am Schwefel oder η^2 -Koordination über das Heterocarbonyl- π -System. Im Falle der η^1 -Koordination wird der entscheidende Beitrag durch σ -Donierung vom Schwefel-lone-pair in ein unbesetztes Metall-d-Orbital geleistet, bei der η^2 -Koordination überwiegt die Rückbindung eines besetzten Metall-d-Orbitals in das π^* -Orbital der C=S-Doppelbindung (Schema 10).^[83] Rechnungen für Aldehyd- und Ketonkomplexe konnten zeigen, daß sowohl die Metalle als auch der Rest R am Aldehyd/Keton Einfluß auf den Koordinationsmodus haben, so bevorzugen elektropositive Metalle (z. B. d^{10} -Metalle) die η^2 -Koordination, während elektronenschiebende Reste R eher eine η^1 -Koordination bewirken. $d^8\text{-ML}_4^-$, $d^6\text{-ML}_5^-$ und $d^6\text{-CpML}_2$ -Fragmente bilden nach diesen Berechnungen die Grenzregion

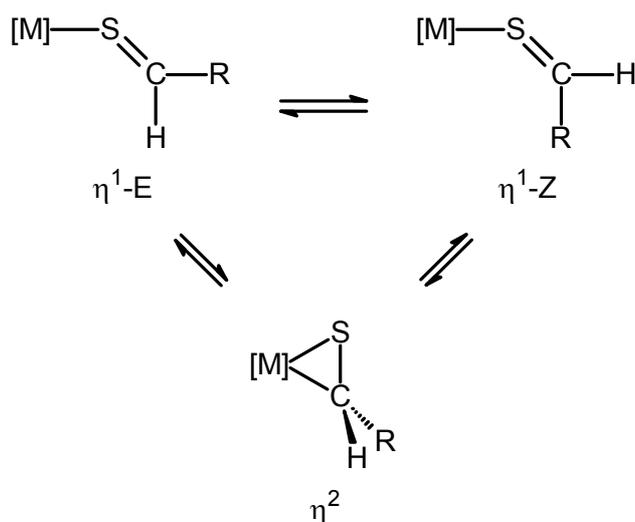
zwischen η^1 - und η^2 -Koordination.^[89] Dieses für die Sauerstoffsysteme berechnete Verhalten kann experimentell auch bei den Schwefelsystemen beobachtet werden.

Schema 10: Unterschiedliche Bindungsmodi für Thioaldehyd-Komplexe (oben η^1 ,



Im Falle der η^1 -Koordination kann es zusätzlich E- oder Z-Isomere geben (Schema 10 zeigt das E-Isomer).

Obwohl im Festkörper immer nur eine Form vorliegt, kann es in Lösung zu Isomerisierungsprozessen kommen. So lassen sich mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie die η^1/η^2 -Isomerisationsprozesse einfrieren und eine freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger = 48-49 \text{ kJ/mol}$ für Komplexe des Typs $[CpRu(PR_3)_2(S=C(H)C_6H_4p-Cl)]^+$ ($(PR_3)_2 = (PMe_3)_2, dmpe$) bestimmen.^[77] Durch das unterschiedliche Donor- und Akzeptorverhalten der beiden Koordinationsformen ist es auch möglich, bei Komplexen des Typs $[W(CO)_5(S=C(H)C_6H_4p-R)]$ ($R = H, Me, CF_3$) die verschiedenen Isomere durch IR-Spektroskopie nachzuweisen.^[90] Die Aktivierungsenergie für den Wechsel η^1 -E zu η^1 -Z ist noch deutlich niedriger.^[83] In Schema 11 sind die in Lösung möglichen Prozesse zusammengefaßt.

Schema 11: Isomerisationsprozesse bei Übergangsmetall-Thioaldehyd-Komplexen

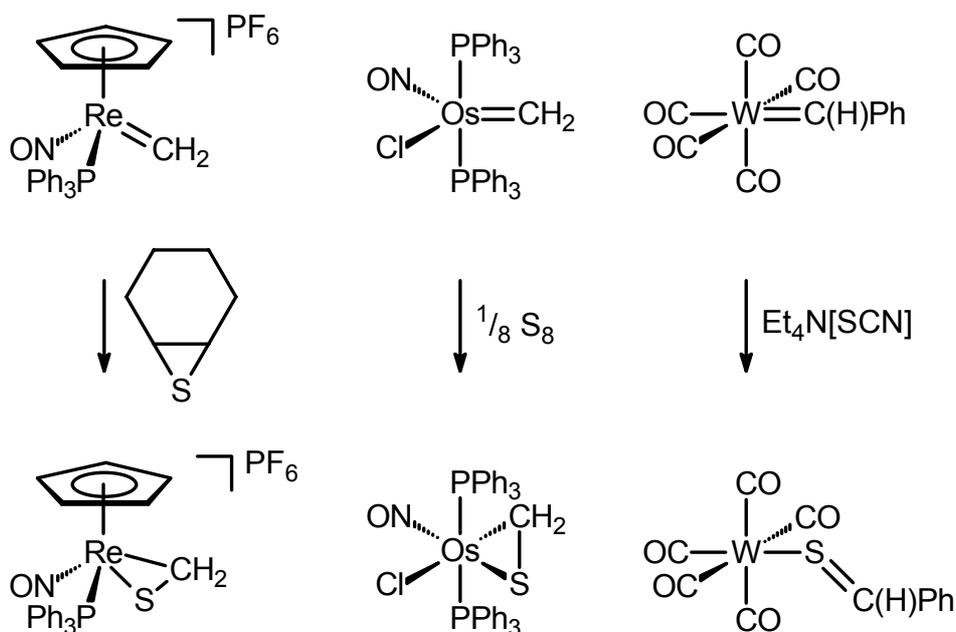
Wie bereits angedeutet, lassen sich die verschiedenen η^1 - und η^2 -Isomere leicht spektroskopisch und durch Kristallstrukturbestimmung unterscheiden. Im Falle der η^1 -Koordination ist im ^{13}C -NMR-Spektrum der Thiocarbonyl-Kohlenstoff je nach Komplexladung bei „typischen“ Carbonylwerten im Tieffeldbereich zwischen 200 und 250 ppm zu finden, die Resonanz des Thioaldehyd-Wasserstoffs tritt ebenfalls bei sehr tiefem Feld (10-12 ppm) auf. η^2 -Thioaldehyd-Komplexe können auch als Metallathiocyclopropane aufgefaßt werden. Dafür sprechen die deutlich hochfeldverschobenen Resonanzen des Thioaldehyd-Kohlenstoffs (25-75 ppm) und -Wasserstoffs (3-7 ppm). Außerdem ist die C=S-Bindung deutlich elongiert, der Abstand beträgt üblicherweise zwischen 170 und 185 pm. Im Gegensatz dazu bleibt der C=S-Bindungsabstand bei den η^1 -Komplexen nahezu unverändert im Bereich von 160-170 pm. Im Falle der Pentacarbonyl-Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Aryl})]$ ist die Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen bei der η^1 -Koordination ähnlich der der entsprechenden $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{SR}_2)]$ -Komplexe, während die η^2 -Form eher der von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{Olefin})]$ -Komplexen entspricht.^[83]

Die Synthese der Thioaldehyd-Komplexe muß, aufgrund der instabilen Vorläufer, über indirekte Verfahren erfolgen. Am einfachsten ist die Generierung durch Umwandlung koordinierter Liganden. Als Vorläufer können Carben-, Carbin-, Thiocarbonyl-, Thiolat- oder Hydrogensulfid-Komplexe fungieren.^[83]

Im Falle von Carbenen kann der Schwefel z. B. mittels SCN^- , Cyclohexensulfid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ oder auch S_8 übertragen werden. Die Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung erfolgt meist problemlos. Auf diesem Wege konnten eine Reihe von

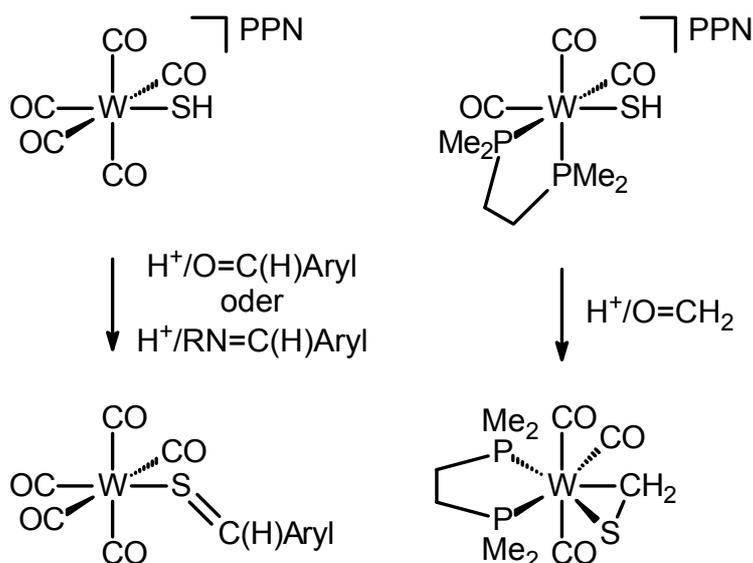
Komplexen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Aryl})]$ erhalten werden.^[90] Ebenfalls ausgehend von Carbenkomplexen sind die Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{S}=\text{CH}_2)]$,^[91] $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{S}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ^[92] und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ ^[93,94] zugänglich (Schema 12).

Schema 12: Darstellung von Thioaldehyd-Komplexen aus Carben-Vorstufen



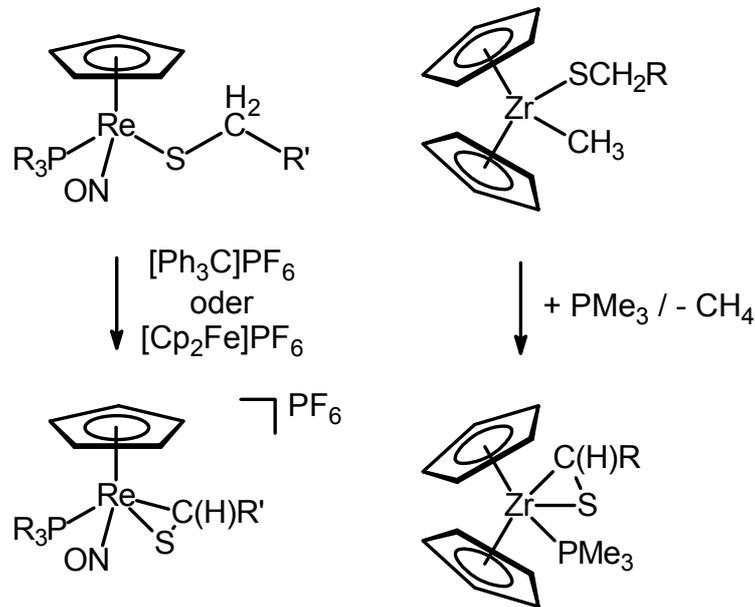
Auch carbenoide Komplexe können für die Synthese von Thioaldehyd-Komplexen genutzt werden. So liefert die Reaktion von $[\text{CpM}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2\text{X})\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit einem Überschuß an NaSH die entsprechenden Rhodium- und Cobalt-Thioformaldehyd-Komplexe, allerdings nur in moderaten Ausbeuten.^[95-97]

Hydrosulfid-Komplexe können säurekatalytisch mit Aldehyden^[98-100] und Iminen^[101] zu Thioaldehyd-Komplexen kondensiert werden. Die frühere Einschränkung, daß die Kondensation im Falle von Wolframcarbonylhydrosulfid-Komplexen nicht mit aliphatischen Aldehyden oder aromatischen Aldehyden mit elektronenziehenden Gruppen^[83,98] bzw. aliphatischen Iminen^[101] funktioniert, ist inzwischen widerlegt.^[100] Durch Einführung des basischen Chelatphosphans dmpe konnte sogar der Thioformaldehyd-Komplex $\text{mer}-[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\eta^2-\text{S}=\text{CH}_2)]$ dargestellt werden (Schema 13).^[100]

Schema 13: Darstellung von Thioaldehyd-Komplexen mittels Kondensationsreaktion

Eine weitere generelle Möglichkeit zur Synthese von Thioaldehyd-Komplexen ist die Oxidation von primären Thiolat-Komplexen. Die formal erfolgende β -Hydridabstraktion kann durch Tritylium- oder auch Ferroceniumsals erfolgen und führt zu Rhenium- und Ruthenium-Halbsandwich-Thioaldehyd-Komplexen.^[14,69,77,83,102] Cyclovoltammetrische Messungen, vorgenommen an den Rhenium-Komplexen, belegen, daß es sich um zwei Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse handelt. Während die Synthesestrategie bei Ruthenium-Komplexen bisher nur auf aromatische Thiolat-Komplexe anwendbar ist,^[77] sind im Falle der Rhenium-Komplexe auch aliphatische Thiolat-Komplexe als Ausgangsmaterial geeignet.^[14] Neben dieser intermolekularen Reaktion ist auch eine intramolekulare Variante bekannt. Sie führt zu Zirkonocen-Thioaldehyd-Komplexen (Schema 14).^[103] Die Oxidation von Thiolat-Komplexen zu koordinativ stabilisierten Thioaldehyden ist auch in der Natur anzutreffen. Bei der Penicillin-Biosynthese wird eine Eisen-Thioaldehyd-Stufe durchlaufen.^[14,104]

Schema 14: Inter- und intramolekulare β -Wasserstoffabstraktion von primären Thiolat-Komplexen



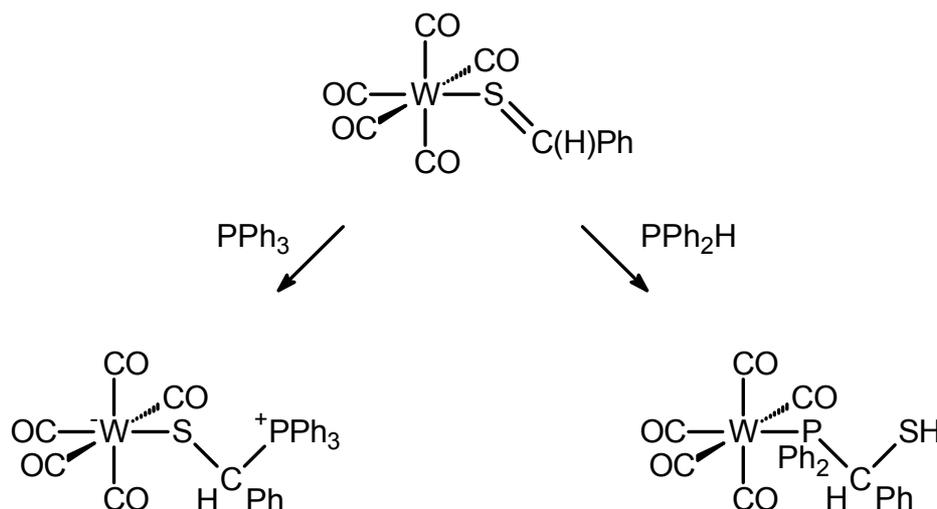
Die Reaktivität von komplexierten Thioaldehyden ist zwar gesenkt, dennoch können eine Reihe von Reaktionen durchgeführt werden. Die Stabilisierung durch das Metallfragment trägt dazu bei, daß die Umsetzungen kontrolliert durchgeführt werden können, eine Darstellung oder Freisetzung der Thioaldehyde *in situ* entfällt.

Elektrophile greifen am Thioaldehyd-Schwefel an, sofern der Thioaldehyd η^2 -gebunden vorliegt. η^1 -koordinierte Thioaldehyd-Komplexe reagieren nicht mit den gebräuchlichen Elektrophilen, da die Reaktivität des freien Elektronenpaares abgesenkt ist.^[83] Als Elektrophile wurden vor allem Methylgruppenüberträger wie MeI, MeOSO₂CF₃ oder [Me₃O]BF₄ eingesetzt. Das einfachste Elektrophil, H⁺, greift vermutlich auch am Thioaldehyd-Schwefel an. Die Isolierung einer protonierten Spezies gelang noch nicht, vielmehr kommt es durch Umlagerungen zu Folgereaktionen.^[83]

Bei der Umsetzung mit Nucleophilen reagiert die η^1 -koordinierte Form schneller, und der Angriffspunkt ist der Thioaldehyd-Kohlenstoff.^[83] Die Reaktion von Thioaldehyd-Ruthenium-Komplexen mit LiAlH₄ führt zu Thiolat-Komplexen und stellt somit die Umkehrreaktion der Oxidation mit Tritylium- oder Ferroceniumsalsen dar.^[77] Durch die Verwendung von LiAlD₄ erhält man die am α -C-Atom monodeuterierten Thiolat-Komplexe. Durch den Einsatz von Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelnucleophilen sind hochfunktionalisierte Thiolat-Komplexe

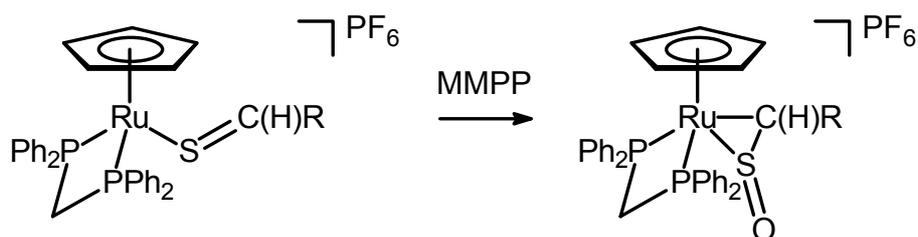
zugänglich.^[14,77,105] Auch neutrale Nucleophile wie Pyridin^[106] oder Phosphane^[77,107] reagieren mit Thioaldehyd-Komplexen unter Adduktbildung, wobei die Anlagerung in einigen Fällen reversibel ist. Werden primäre oder sekundäre Phosphane eingesetzt, kommt es nach der Adduktbildung durch Umlagerung zur Ausbildung von Phosphankomplexen (Schema 15).^[107]

Schema 15: Nucleophile Addition von Phosphanen an Thioaldehyd-Komplexe



Weiterhin lassen sich Thioaldehyd-Komplexe mit Oxidationsmitteln zu den entsprechenden Sulfin-Komplexen (Thiocarbonyl-S-oxide) umsetzen. Oxidation von $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\text{S}=\text{CH}_2)]$ mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) liefert einen Sulfin-Komplex mit dem einfachsten Vertreter, $\text{O}=\text{S}=\text{CH}_2$.^[108] Dieses Sulfin ist in freier Form nur als kurzlebige Zwischenstufe bekannt.^[109] Im Falle von Ruthenium-Halbsandwich-Thioaldehyd-Komplexen erhält man die entsprechenden Sulfin-Komplexe durch den Einsatz von Magnesium-monoperoxyphthalat (MMPP) in sehr guten Ausbeuten (Schema 16).^[110]

Schema 16: Darstellung von Sulfin-Komplexen durch Oxidation von Thioaldehyd-Komplexen



Wie freie Thioaldehyde sind auch komplexgebundene Thioaldehyde in der Lage, eine Vielzahl an Cyclisierungsreaktionen einzugehen. Die bekannteste Reaktion, die Hetero-Diels-Alder-Reaktion oder auch [4+2]-Cycloaddition, führt zu schwefelhaltigen Sechsringen. Die Reaktion wird bei freien Thioaldehyden zum Abfangen genutzt und führt hauptsächlich zum kinetischen *endo*-Produkt. Koordinierte Thioaldehyde hingegen reagieren unter thermodynamischer Kontrolle bevorzugt zum *exo*-Produkt, die Koordination führt also zu einer Umkehr der Selektivität.^[77,87,111,112]

Weitere Cycloadditionen sind ebenfalls möglich. α,β -ungesättigte Thioaldehyd-Komplexe (Thienale) reagieren mit Olefinen unter Ausbildung von Sechsringen, mit Diazoalkanen kommt es zu [4+1]-Cycloadditionen.^[98,113]

Darüber hinaus reagieren Thioaldehyd-Komplexe mit elektronenreichen Alkinen und Vinylethern zu Vierringen und mit Diazoalkanen in Form einer [2+1]-Cycloaddition zu Dreiringen.^[83]

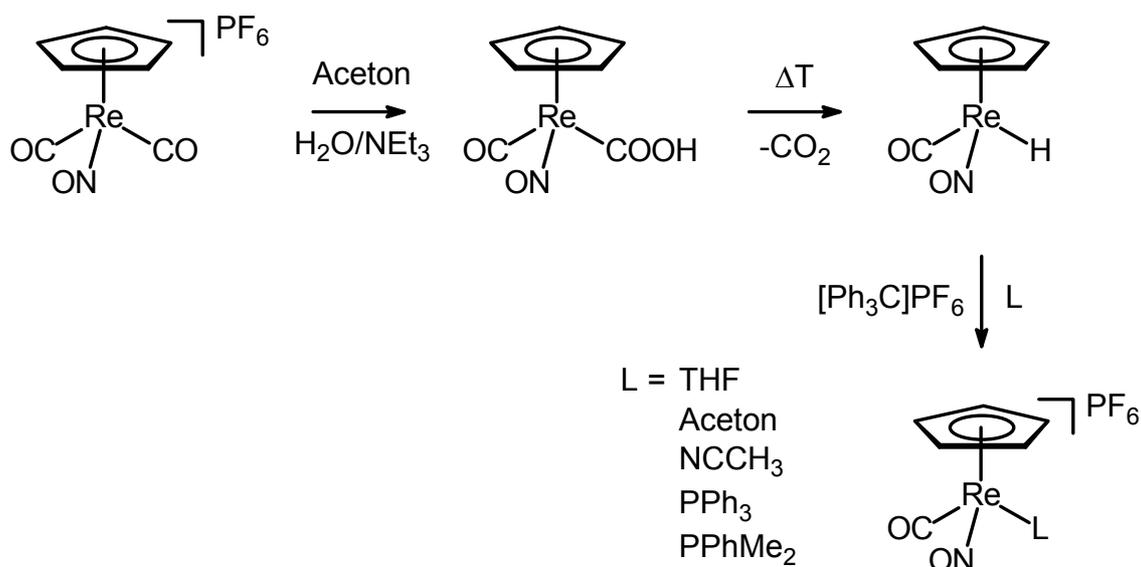
2.5. Das Komplexfragment [CpRe(NO)(L)]⁺

Das *at metal*-chirale Komplexfragment [CpRe(NO)(L)]⁺ (L = CO, PR₃) ist seit gut 20 Jahren eingehend untersucht worden.^[11,13,14,69,70,93,94,114-140] In jüngster Zeit wurde auch versucht, die experimentell gewonnenen Daten mittels Rechnungen (Molecular Mechanics, semiempirischen oder auch *ab initio*-MO-Methoden) zu interpretieren und zu verifizieren.^[141,142]

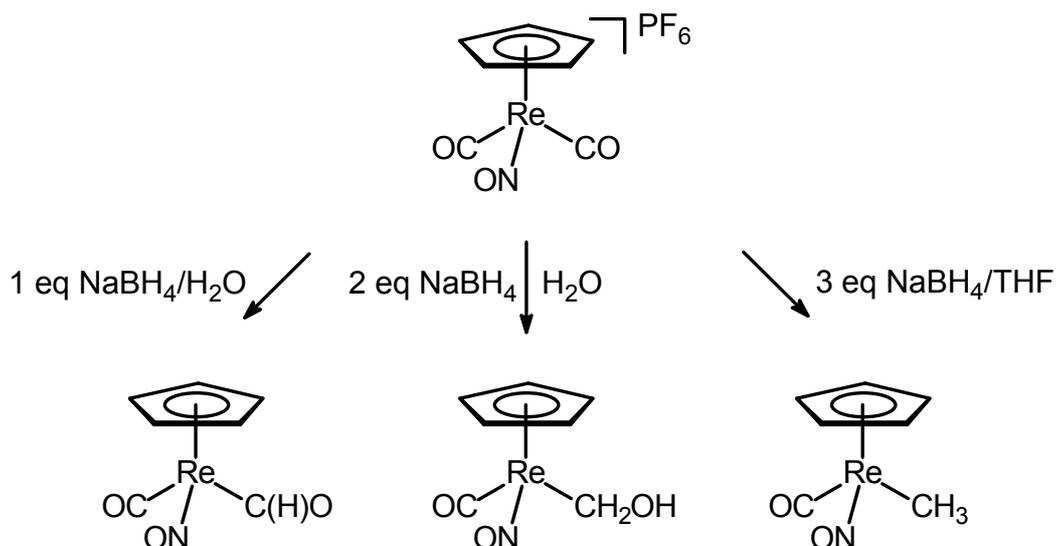
1982 gelang die Synthese des zu diesem Zeitpunkt erst zweiten stabilen Nitrosylhydrid-Komplexes über eine isolierbare Metallhydroxycarbonyl-Zwischenstufe. Der metallgebundene Wasserstoff dieses thermisch sehr stabilen Komplexes lässt sich mittels Trityliumsalzen abstrahieren und gegen koordinierende Lösungsmittelmoleküle wie THF, Aceton oder Acetonitril austauschen (Gleichung 3).^[114] Bei der Verwendung von Hydrid-Abstraktionsmitteln im nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan dienen die Produkte der Hydrid-Abstraktionsmittel als Liganden. Werden Tropyliumsalze eingesetzt, fungiert das gebildete Cycloheptatrien als η^2 -Ligand,^[114] bei der Verwendung von Trityliumsalzen dient das entstandene Triphenylmethan als η^2 -Ligand.^[115] Der Triphenylmethan-stabilisierte Komplex zersetzt sich in Dichlormethan-Lösung oberhalb von -40 °C. Trotz dieser Instabilität ist der isolierte Feststoff für einige Stunden bei 20 °C stabil, und das labil gebundene Triphenylmethan kann gegen PPh₃ oder PPhMe₂ ausgetauscht werden. NEt₃

hingegen deprotoniert den Triphenylmethan-Liganden unter Ausbildung eines neutralen σ -gebundenen Arylrhenium-Komplexes.^[115]

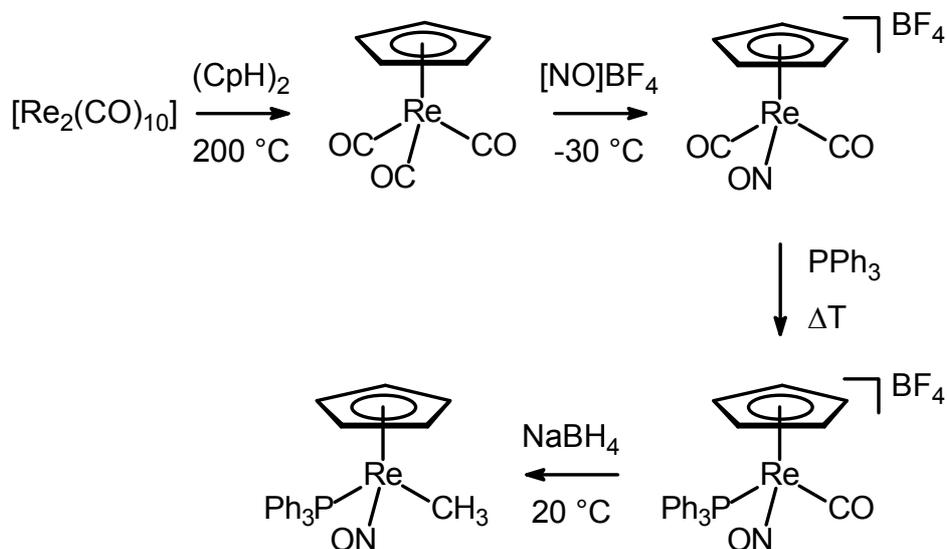
Gleichung 3: Synthese von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] und Hydridabstraktion mittels Tritylium



Neben dieser Hieber-Basen-ähnlichen Reaktion, die zur Abspaltung eines CO-Liganden unter Ausbildung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] führt, lässt sich der Komplex [CpRe(CO)₂(NO)]⁺ auch mit Hydridreagenzien reduzieren.^[116,117] Je nach Reaktionsbedingungen lässt sich der Formyl-, Hydroxymethyl- oder Methylkomplex darstellen (Schema 17). Solche schrittweisen Reduktionen ähneln der übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch-Verfahren) und gelten als Modelle für das bessere Verständnis der hierbei ablaufenden Prozesse.^[116]

Schema 17: Schrittweise Reduktion einer Carbonylgruppe in $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ 

Die isovalenzelektronische Verbindung $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ ist die Vorstufe zu einer reichhaltigen Organometallchemie. Die Synthese gelingt ausgehend von $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 63%.^[11,12,116-118,143] Der thermische CO/Phosphan-Austausch, der wahlweise auch über eine oxidative Decarbonylierung mit anschließendem Solvens/Phosphan-Austausch erfolgen kann, ist inzwischen auch photochemisch möglich.^[139] Auch bei $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ läßt sich die verbleibende Carbonylgruppe mit NaBH_4 in THF über eine isolierbare Formylstufe bis zur Methylgruppe reduzieren (Gleichung 4).^[11,118]

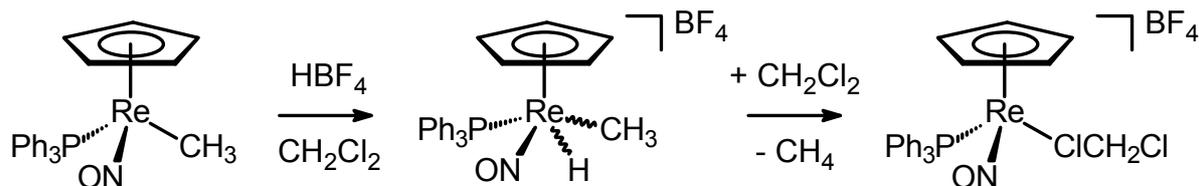
Gleichung 4: Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ 

Aufgrund seiner pseudotetraedrischen Konfiguration ist der Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ *at-metal*-chiral. Das bei der Synthese anfallende Racemat lässt sich nach Umsetzung mit dem chiralen Amin *R*- α -(1-Naphthyl)ethylamin über die diastereomeren Addukte ($S_{\text{Re}}R_{\text{C}}$ - und ($R_{\text{Re}}R_{\text{C}}$ - $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_7)]$) leicht trennen. Das so erhaltene Enantiomer (S_{Re})- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ lässt sich ohne Verlust der Stereoinformation zu dem chiralen Neutralkomplex (S_{Re})- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ reduzieren.^[11]

Der Methylkomplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ kann durch $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ in den Carbenkomplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ überführt werden, der *in situ* zu einer Reihe von Alkylkomplexen $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{R})]$ und anderen Carbenkomplexen $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CHR})]\text{X}$ umgesetzt werden kann.^[119-122,131] Wie in Kapitel 2.4. bereits gezeigt, führt die Reaktion des Carbenkomplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ mit Schwefeldonoren wie Cyclohexensulfid oder $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ zum Thioformaldehyd-Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$.^[93,94]

Weiterhin lässt sich der Methylkomplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen durch Zugabe von Säure protonieren. Die intermediär auftretende kationische Spezies spaltet Methan ab, wodurch eine Koordinationsstelle am Metall frei wird. Werden Halogenwasserstoffsäuren zur Protonierung verwendet, bilden sich die entsprechenden Halogenidkomplexe wie z. B. $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$.^[123] Werden hingegen Säuren mit nicht-nucleophilen Anionen wie HBF_4 oder HPF_6 verwendet, so bildet sich ein kationischer Dichlormethan-Komplex. Dient der enantiomerenreine Methylkomplex als Edukt, so läuft die Bildung des Solvens-Komplexes unter Retention ab (Gleichung 5).^[13,125,126,132]

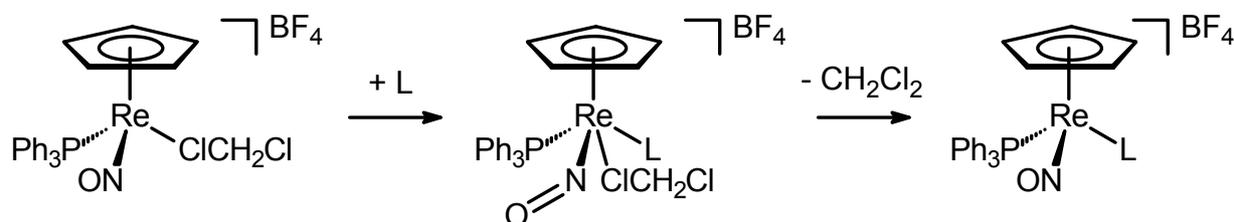
Gleichung 5: Bildung des Dichlormethan-Komplexes unter Retention der Konfiguration



Der das 16-Valenzelektronenfragment stabilisierende Dichlormethan-Ligand ist leicht gegen andere Liganden L austauschbar, wodurch dieser Komplex als reaktive

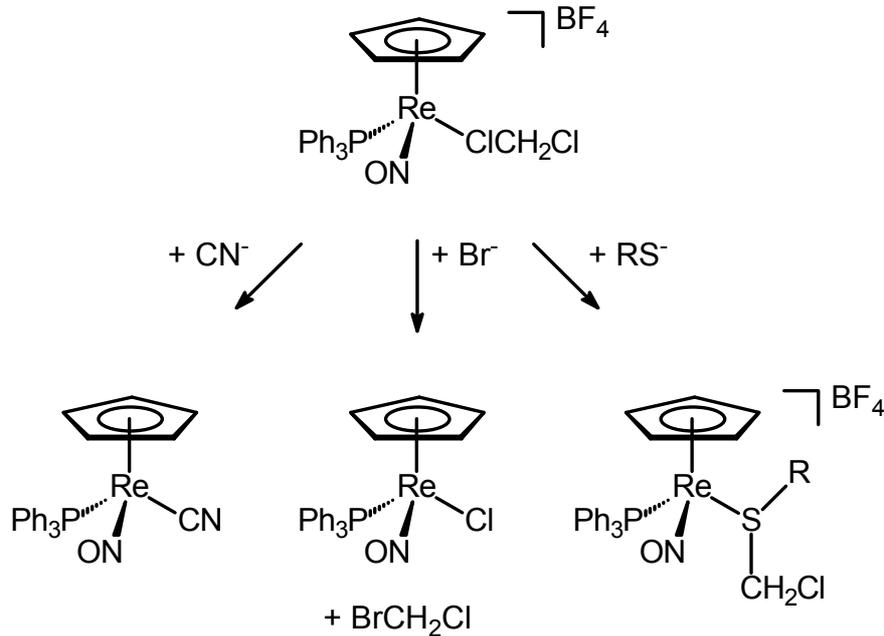
Spezies bei der Synthese neuer optisch aktiver Rhenium-Komplexe dient.^[13,124-127] Die Substitution des Dichlormethan-Liganden verläuft nach einem assoziativen zweistufigen Mechanismus, wobei postuliert wird, daß die 20-Valenzelektronen-Zwischenstufe durch eine Abwinkelung des Nitrosylliganden stabilisiert wird. Die ebenfalls denkbare Stabilisierung durch „Verrutschen“ des Cyclopentadienylliganden, die am Rhenium ebenfalls bereits beobachtet wurde,^[144] kann zwar nicht ausgeschlossen werden, allerdings findet dieser Haptizitätswechsel nicht vor oder während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes statt. Die Substitution läuft, ausgehend von enantiomerenreinem $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})]$, mit hoher Selektivität unter Retention ab (Gleichung 6).^[13,132]

Gleichung 6: Assoziative Dichlormethan-Substitution unter Retention



Alternativen zum Dichlormethan-Komplex stellen der Chlorbenzol-Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{ClPh})]\text{BF}_4$ ^[128,137] sowie der Triflat-Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{OTf})]$ ^[130,133] dar. Beide sind in einer analogen Synthese zugänglich und unproblematischer in Bezug auf Nebenreaktionen. Z. B. können Nucleophile einerseits den Dichlormethan-Liganden verdrängen, andererseits aber auch mit ihm reagieren. So führt die Umsetzung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{BF}_4$ mit CN^- , Br^- oder HSR zu unterschiedlichen Produkten (Schema 18).^[69,128] Weiterhin zersetzt sich der Dichlormethan-Komplex oberhalb $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in einen zweikernigen, chloridverbückten Rhenium-Komplex.^[125,128]

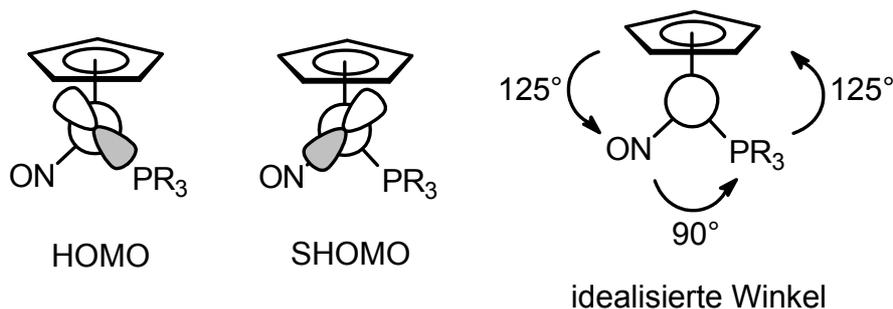
Schema 18: Unterschiedliche Reaktionswege für den Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{BF}_4$



Aufgrund der Konfigurationsstabilität, der einfachen Handhabung und der Komplexierungselektivität sowie der Möglichkeit, sterische und elektronische Ansprüche durch Austausch des Phosphan- oder Cyclopentadienylliganden über einen weiten Bereich zu variieren, sind vom $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ -Fragment abgeleitete Lewisäuren auch nach 20 Jahren Forschung weiterhin interessante Vertreter. So wurden der Phosphanligand^[134,136] sowie der Cyclopentadienylligand^[135,145] variiert.

Die π -Komplexierungselektivität für Olefine, Aldehyde, Ketone, Imine und Thioaldehyde ergibt sich aus der Lage des HOMO sowie der unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Liganden NO, Phosphan und Cyclopentadienyl (Abbildung 6).^[13,130,134,136]

Abbildung 6: Elektronische und sterische Eigenschaften von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$



Aufgrund der Lage des HOMO, des unterschiedlichen Platzes zwischen den Liganden sowie deren Größenunterschiede ($\text{PPh}_3 > \text{Cp} > \text{NO}$) wird ein Isomer der π -Komplexe bevorzugt gebildet. Daß dennoch Reaktionen an komplexierten Heteroolefinen nicht unbedingt sehr stereoselektiv ablaufen, liegt an der möglichen Isomerisierung zwischen η^1 - und η^2 -Form. Dieses in Kapitel 2.4. anhand von Thioaldehyden ausführlich besprochene Phänomen gilt auch für Aldehyde, Ketone und Imine.^[13,133] Die Interpretation der experimentell erhaltenen Daten konnten inzwischen mittels Rechnungen untermauert werden.^[141,142] Neben den π -Komplexen sind auch eine Reihe von σ -Komplexen bekannt. Als Liganden wurden z. B. Ether,^[128,129] Thioether,^[129] Sulfoxide^[129,137] oder Thiolate^[69,70,134] verwendet. In eine völlig neue Richtung gehen Versuche, durch Einführung weiterer Phosphanliganden am Metall und am Cyclopentadienylring chelatisierende Diphosphanliganden mit einem chiralen Metallzentrum im Rückgrat zu erzeugen. Die so erhaltenen Chelatphosphate wurden bereits erfolgreich in Rhodium-katalysierten Alken-Hydrierungen^[138] und Palladium-katalysierten Arylierungen^[140] getestet.

3. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch Einführung eines weiteren Chiralitätszentrums, diastereomere *at-metal*-chirale Rhenium-Komplexe zu erhalten. Zu diesem Zweck sollten eine Reihe chiraler Phosphane anstelle des PPh₃-Liganden eingeführt werden.

Die so erhaltenen diastereomeren Komplexe des allgemeinen Typs *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ sollten in Analogie zu literaturbekannten Verfahren zuerst reduziert^[11,134] und anschließend zu Thiolat-Komplexen des Typs *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(SR)]^[69,70,134] derivatisiert werden. Nach Möglichkeit sollte eine Diastereomerentrennung auf einer dieser Stufen vorgenommen werden. Die so erhaltenen Thiolat-Komplexe sollten mittels Trityliumsalzen in die entsprechenden Thioaldehyd-Komplexe überführt werden. Durch das Einbringen einer weiteren Stereoinformation sollten die anschließenden Umsetzungen wie nucleophile Additionen oder [4+2]-Cycloadditionen mit einer höheren Diastereoselektivität ablaufen.

Ein weiteres Ziel war die Stabilisierung der von J. A. Gladysz spektroskopisch detektierten reaktiven 16-Valenzelektronen-Spezies [CpRe(NO)(PR₃)]⁺. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Donor-Funktionen in die Peripherie des Phosphans eingebaut, die als hemilabile Liganden fungieren können. Durch diese intramolekulare Stabilisierung sollte das 16-Valenzelektronen-Fragment [CpRe(NO)(PR₃)]⁺ in Substanz isoliert werden können.

4. Diskussion der Ergebnisse

Für die Darstellung diastereomerer *at-metal*-chiraler Rhenium-Komplexe bietet sich die von J. A. Gladysz entwickelte Synthesestrategie an.^[11] Die Einführung einer weiteren Stereoinformation kann über den Cyclopentadienylliganden (planare Chiralität)^[145] oder Variation des Phosphans geschehen. Da zum einen eine große Bandbreite unterschiedlicher chiraler, monodentater Phosphane bekannt ist^[15,18,22] und zum anderen bereits einige achirale Phosphane anstelle des PPh₃-Liganden erfolgreich eingeführt wurden,^[134,136] wurde letztere Möglichkeit gewählt.

Um zu den Thiolat-Komplexen der allgemeinen Formel *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(SR)] zu gelangen, wurde die von W. A. Schenk und N. Burzlaff etablierte Methode,^[69,70,134] ausgehend von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ und *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)],^[11,69,134] gewählt.

Beim Einsatz der für diesen Zweck benötigten Phosphane wurde zusätzlich darauf geachtet, daß eine weitere Donorfunktion (O oder S) so im Phosphan vorlag, daß die von J. A. Gladysz postulierte Zwischenstufe [CpRe(NO)(PR₃)]⁺^[13,125,126] durch die weitere Donorfunktion intramolekular stabilisiert und isoliert werden könnte. Die beiden Donorfunktionen P und O/S sollten idealerweise durch eine Ethylenbrücke getrennt sein, um als Chelatligand einen Fünfring zu bilden.

4.1. Eduktsynthese

4.1.1. Synthese der Phosphanliganden

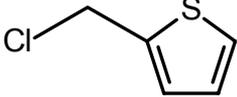
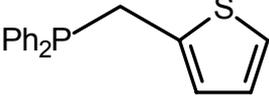
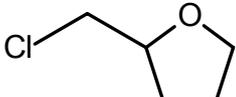
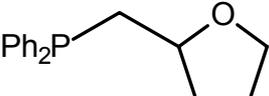
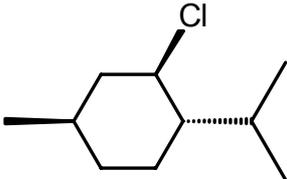
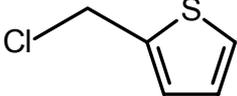
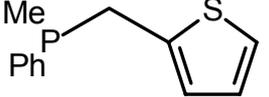
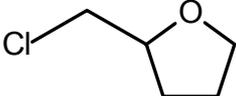
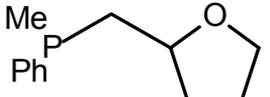
Neben den chiralen Phosphanen wurden, sofern möglich, auch die achiralen Vertreter dargestellt. Sie dienten als Modelle für die weitere Reaktion, da sie einfacher synthetisierbar und die Spektren sowohl von den achiralen Phosphanen als auch von den Folgeverbindungen einfacher interpretierbar waren.

Generell wurden Lithium- oder Natriumphosphide mit Alkylhalogeniden umgesetzt, um die Phosphane zu erhalten (Gleichung 7). Die alternative Synthese, die Reaktion von Halogenphosphanen mit Grignard-Verbindungen, wurde nicht durchgeführt. Edukte, Reaktionsbedingungen, Produkte und Ausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Gleichung 7: Allgemeine Darstellung der Phosphane **1b-1g**



Tabelle 2: Übersicht über die Darstellung der Phosphane **1b-g**

Edukt + M (T)	MPPh(R)	R'X	Produkt (%)
PPh ₃ + Li/THF (20 °C)	LiPPh ₂		 1b (87%)
PPh ₃ + Li/THF (20 °C)	LiPPh ₂		 <i>rac</i> - 1c (22%)
PPh ₃ + Li/THF (ΔT)	LiPPh ₂		NMDPP 1d (23%)
P(Ph)(<i>o</i> -An) ₂ + Na/NH ₃ (-78 °C)	NaP(Ph)(<i>o</i> -An)	Mel	PAMP <i>rac</i> - 1e (63%)
P(Ph)(Me)(H) + BuLi/THF (-78 °C)	LiP(Ph)(Me)		 <i>rac</i> - 1f (73%)
P(Ph)(Me)(H) + BuLi/THF (-78 °C)	LiP(Ph)(Me)		 <i>rac</i> - 1g (65%)

Das Halogenid für die Synthese von **1b** und **1f** muß aus Thiophen, Formaldehyd und HCl-Gas^[146] oder dem Alkohol und Thionylchlorid^[147] frisch hergestellt werden, da es zu explosionsartiger Zersetzung neigt.^[146] Nach Destillation kann 2-Thienylchlorid als leicht gelbes Öl in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Reaktion des Chlorids mit LiPPh₂ in THF verläuft glatt, das Phosphan **1b** kann nach Umkristallisation aus

Methanol analysenrein in sehr guten Ausbeuten (87%) erhalten werden. **1b** ist ein farbloser, luftempfindlicher Feststoff. Umsetzung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ in THF und anschließende Umkristallisation aus Ethanol/Hexan liefert für Röntgenbeugungsexperimente geeignete farblose Nadeln des Addukts **1b**· BH_3 . Abbildung 7 zeigt die Struktur, in Tabelle 3 sind wichtige Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

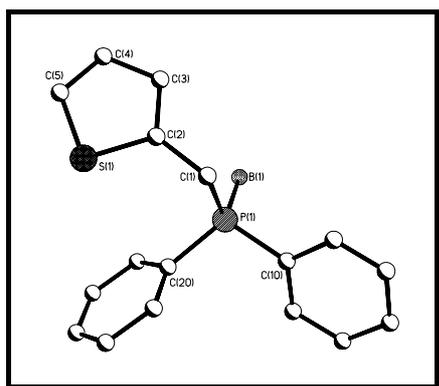


Abbildung 7: Struktur von
($\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$)· BH_3 (**1b**· BH_3)

Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Boranadduktes **1b**· BH_3

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
B(1)-P(1)	1.904(4)	C(1)-C(2)-C(3)	126.2(3)
P(1)-C(1)	1.829(3)	C(2)-C(3)-C(4)	110.2(3)
P(1)-C(10)	1.812(3)	C(3)-C(4)-C(5)	113.3(4)
P(1)-C(20)	1.806(3)	S(1)-C(2)-C(3)	110.9(3)
C(1)-C(2)	1.495(5)	S(1)-C(4)-C(5)	113.1(3)
C(2)-C(3)	1.409(5)	C(2)-S(1)-C(5)	92.5(2)
C(3)-C(4)	1.440(5)	C(10)-P(1)-C(20)	106.58(15)
C(4)-C(5)	1.331(7)	C(20)-P(1)-C(1)	104.13(17)
S(1)-C(2)	1.710(4)	C(10)-P(1)-C(1)	105.82(16)
S(1)-C(5)	1.689(5)	C(10)-P(1)-B(1)	110.52(17)
		C(20)-P(1)-B(1)	117.02(17)
		C(1)-P(1)-B(1)	111.98(19)

Die Verbindung **1c** kann nach einer Vorschrift von E. Lindner dargestellt werden.^[148] Im Gegensatz zu den veröffentlichten Ergebnissen konnte **1c** erst nach

säulenchromatographischer Reinigung in 22% Ausbeute als farbloses, luftempfindliches Öl, und nicht als farbloser Feststoff, isoliert werden. Obwohl spektroskopisch sauber, bleibt das Phosphan bei 20 °C zähflüssig. Ein Grund für die auch in der Literatur unbefriedigende Ausbeute von rund 50% ist nicht ersichtlich.

NMDPP (**1d**) kann in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von Menthol, mit einer Gesamtausbeute von 20% isoliert werden. Menthol wird zunächst mit conc. HCl und ZnCl₂ unter Retention der Konfiguration in Menthylchlorid überführt.^[149] Das Chlorid reagiert mit Alkalimetallphosphiden in siedendem THF zu NMDPP.^[27] Da das Phosphid in dieser Reaktion zusätzlich als Base fungiert, entstehen neben dem Substitutionsprodukt NMDPP auch Eliminierungsprodukte und PPh₂H. Das gebildete PPh₂H kann abdestilliert und wieder eingesetzt werden. Die Deprotonierung ist die bevorzugte Reaktion, auch wenn die HCl-Eliminierung aus Menthylchlorid in einer konformativ ungünstigen Stellung erfolgen muß. Dies liegt an der Anordnung der Substituenten am Cyclohexanring, die entweder alle axial oder equatorial vorliegen. Das all-axiale Konformer ist vermutlich wegen sterischer 1,3-Wechselwirkungen energetisch gegenüber dem all-equatorialem Konformer deutlich ungünstiger. Dennoch ist die HCl-Eliminierung durch die starke Base PPh₂⁻ nicht nur möglich, sondern auch die am ehesten stattfindende Reaktion. Dadurch sinkt die Ausbeute an NMDPP auf nur rund 25%. Die Substitution am sekundären C-Atom findet unter Inversion der Konfiguration statt und ist somit eine S_N2-Reaktion. Die Struktur des Boran-Adduktes **1d**·BH₃, die zufällig beim Versuch der Reduktion von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) mit NaBH₄ erhalten wurde, belegt die equatoriale Anordnung der Methyl- und *iso*-Propylgruppe und die axiale Stellung des PPh₂·BH₃-Restes (Abbildung 8, Tabelle 4).

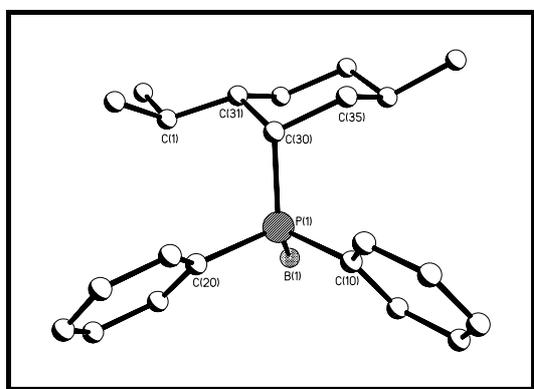


Abbildung 8: Struktur von NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃)

Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Boranadduktes **1d**·BH₃

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
B(1)-P(1)	1.909(6)	C(10)-P(1)-C(20)	104.80(18)
P(1)-C(10)	1.825(4)	C(10)-P(1)-C(30)	106.01(17)
P(1)-C(20)	1.831(4)	C(20)-P(1)-C(30)	105.71(18)
P(1)-C(30)	1.862(4)	C(10)-P(1)-B(1)	109.4(3)
		C(20)-P(1)-B(1)	109.8(3)
		C(30)-P(1)-B(1)	120.0(3)

Das P-chirale Phosphan PAMP (**1e**) war eines der ersten optisch aktiven Phosphane mit Stereozentrum am Phosphoratom.^[22,36] In der Literatur finden sich Möglichkeiten zur enantiomerenreinen Synthese, nicht aber für die Darstellung des Racemates. Da eine Inversion der Konfiguration von enantiomerenreinem PAMP bei den später benötigten Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen werden konnte, sollte zuerst mit dem racemischen Gemisch gearbeitet werden, um die so erhaltenen Ergebnisse übertragen zu können. Racemisches **1e** kann in einer zweistufigen Synthese aus PhPCl₂ dargestellt werden. Die Reaktion von PhPCl₂ mit zwei Äquivalenten *ortho*-Anisylmagnesiumbromid in siedendem THF liefert P(Ph)(*o*-An)₂ mit 75% Ausbeute, die beschriebene Ausbeute von 77% konnte somit gut reproduziert werden.^[150] P(Ph)(*o*-An)₂ ist ein farbloser, luftstabiler Feststoff, der in THF, Diethylether, Petrolether und Alkoholen wenig löslich ist. Die Umkristallisation muß deswegen aus einem Toluol/*iso*-Propanol-Gemisch erfolgen. Die reduktive Abspaltung einer *ortho*-Anisylgruppe erfolgt chemoselektiv mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Hier ist die Spaltung mit Lithium in THF nicht erfolgreich.^[151] Bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Phosphans in Ammoniak ist die Reaktion sehr langsam, kann aber durch den Farbwechsel von blau nach rot gut beobachtet werden. Zugabe von Methylidid führt zur Entfärbung der Lösung, und nach destillativer Aufarbeitung (Feststoffdestillation) erhält man *rac*-PAMP (**1e**) als farblosen, spektroskopisch sauberen Feststoff mit einer Ausbeute von 63%.

Für die Synthese des P-chiralen Phosphans **1f** sowie des P- und C-chiralen Phosphans **1g** geht man von *rac*-P(Ph)(Me)(H) aus, welches aus PPh₃ in zwei Stufen, die getrennt^[152,153] oder als Eintopfreaktion^[154] durchgeführt werden können, erhalten werden kann. Die Deprotonierung von *rac*-P(Ph)(Me)(H) in THF mit BuLi bei

–78 °C läuft glatt. Die reduktive Spaltung von PPh₂Me mit Lithium oder Natrium ist zwar auch möglich, führt aber unweigerlich zur Bildung von PhLi oder PhNa, welches zuvor gequencht werden muß. Dadurch wird es schwierig, die Stöchiometrie der Reaktion exakt einzuhalten. Versuche, die Phosphane **1f** und **1g** aus PPh₂Me darzustellen, führten zu Produktgemischen, wobei als Nebenprodukte *rac*-P(Ph)(Me)(H) und PPh₂H auftraten. Eine destillative Abtrennung dieser Verunreinigungen gestaltet sich als schwierig. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion mit aus *rac*-P(Ph)(Me)(H) und BuLi dargestelltem LiP(Ph)(Me) mit 2-Thenylchlorid zu **1f** bzw. 2-Tetrahydrofurfurylchlorid zu **1g** glatt. Nach Destillation können beide Verbindungen als farblose, luftempfindliche, stark und unangenehm riechende Öle in guten bzw. befriedigenden Ausbeuten (**1f** 73%, **1g** 65%) erhalten werden. In Tabelle 5 sind einige Eigenschaften der Phosphane **1b-f** aufgelistet.

Tabelle 5: Charakteristische Eigenschaften der Phosphane **1b-f**

Phosphan		Sdp./Smp.	³¹ P-NMR [ppm]
1b	farbloser Feststoff, mäßig luftempfindlich	50 °C	-10.7 ^{c}
1c	farbloses, zähes Öl, mäßig luftempfindlich, unangenehm riechend	200 °C/0.1 Torr (Ofentemp. bei Kugelrohrdest.) ^{a}	-21.8 ^{{148},{c}}
1d	farblose Nadeln, wenig luftempfindlich	96-99 °C ^{27}	-15.2 ^{c}
1e	farblose Nadeln, wenig luftempfindlich	45-46 °C ^{155}	-36.0 ^{d}
1f	farbloses Öl, mäßig luftempfindlich, unangenehm riechend	110-113 °C/0.1 Torr	-29.9 ^{d}
1g	farbloses Öl, sehr luftempfindlich, sehr intensiv und unangenehm riechend	85-95 °C/0.1 Torr ^{b}	-39.1, -41.8 ^{b,d}

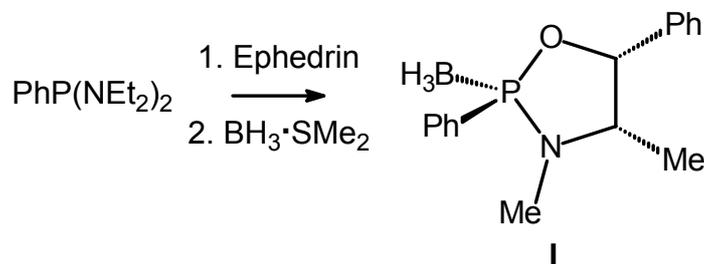
^{a} Ref. ^[148]: Smp 37 °C; ^{b} beide Diastereomere; ^{c} in CDCl₃; ^{d} in C₆D₆

Bei keinem der Phosphane sind auffällige Abweichungen von erwarteten Werten zu beobachten. So kommt es mit steigender Anzahl der Alkylsubstituenten zu dem erwarteten Hochfeldshift im ^{31}P -NMR-Spektrum. Auch bei den physikalischen Eigenschaften Schmelz- bzw. Siedepunkt ist der Trend eindeutig. So hat NMDPP mit zwei Phenylringen und der größten molaren Masse den höchsten Schmelzpunkt. Die Diaryl-Alkyl-Phosphane **1b**, **1c** und **1e** sind Feststoffe mit sehr niedrigen Schmelz- bzw. Öle mit sehr hohen Siedepunkten. Dagegen sind **1f** und **1g** Flüssigkeiten mit mäßig hohen Siedepunkten. Die Stabilität gegenüber Luftsauerstoff sinkt mit steigender Anzahl an Alkylsubstituenten, während die für Alkylphosphane typische Geruchsintensität mit steigender Alkylsubstitution zunimmt. Hier sticht besonders **1g** unangenehm hervor.

Der bei **1g** beobachtete weite Siedebereich läßt außerdem darauf schließen, daß eine destillative Trennung der beiden dargestellten Diastereomere möglich sein könnte.

Weiterhin wurde S-PAMP in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren enantiomerenrein als BH_3 -Addukt synthetisiert. Die Darstellung des *R*-Enantiomers konnte nicht erfolgreich nachvollzogen werden. Das als Edukt dienende $\text{P}(\text{Ph})(\text{NEt}_2)_2$ kann aus PhPCl_2 und HNEt_2 in guten Ausbeuten dargestellt werden.^[156] Gemäß der von S. Jugé entwickelten Strategie^[23] wurde, ausgehend von $\text{P}(\text{Ph})(\text{NEt}_2)_2$, zuerst Ephedrin als chirales Auxiliar eingeführt. Anschließende Quarternisierung am Phosphor mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ führt zu dem diastereomerenreinen Oxazaphospholidin-Boran **I** (Gleichung 8).

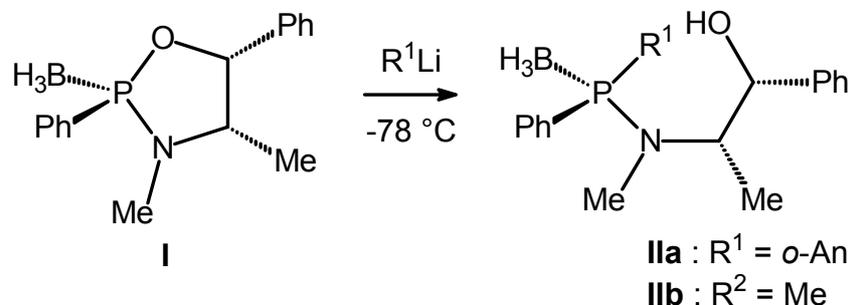
Gleichung 8: Synthese des diastereomerenreinen Oxazaphospholidin-Boran **I**



Die luftstabile Verbindung **I** kann in 77% Ausbeute in Form farbloser Nadeln isoliert werden. Reaktion mit *ortho*-Anisyllithium^[157] bzw. MeLi führt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF unter chemo- und stereoselektiver Ringöffnung zu dem Aminophosphan-Boran. Die

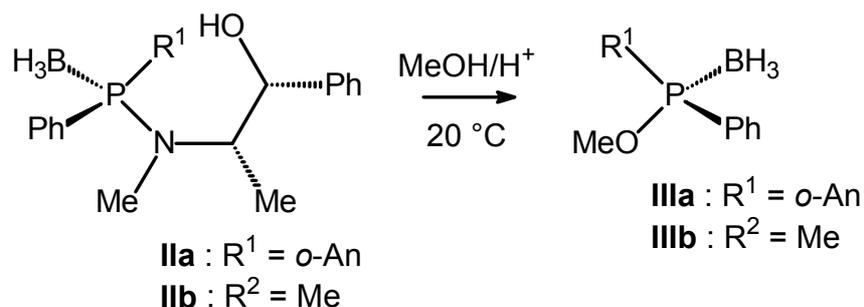
Verbindungen **IIa** bzw. **IIb** fallen als farblose, mäßig luftempfindliche Nadeln an (Gleichung 9).

Gleichung 9: Synthese der diastereomerenreinen Aminophosphan-Borane **IIa,b**



Unter Inversion der Konfiguration am Phosphoratom kann nun die P-N-Bindung sauer methanolysiert werden (Gleichung 10). Die entstehenden Phosphinit-Borane **IIIa** und **IIIb** werden nach säulenchromatographischer Reinigung als farblose Öle erhalten. Im Falle von **IIIb** ist auch destillative Reinigung möglich. Das bei der Reaktion ebenfalls freiwerdende Ephedrin konnte, entgegen der Literatur, nicht zurückgewonnen werden.

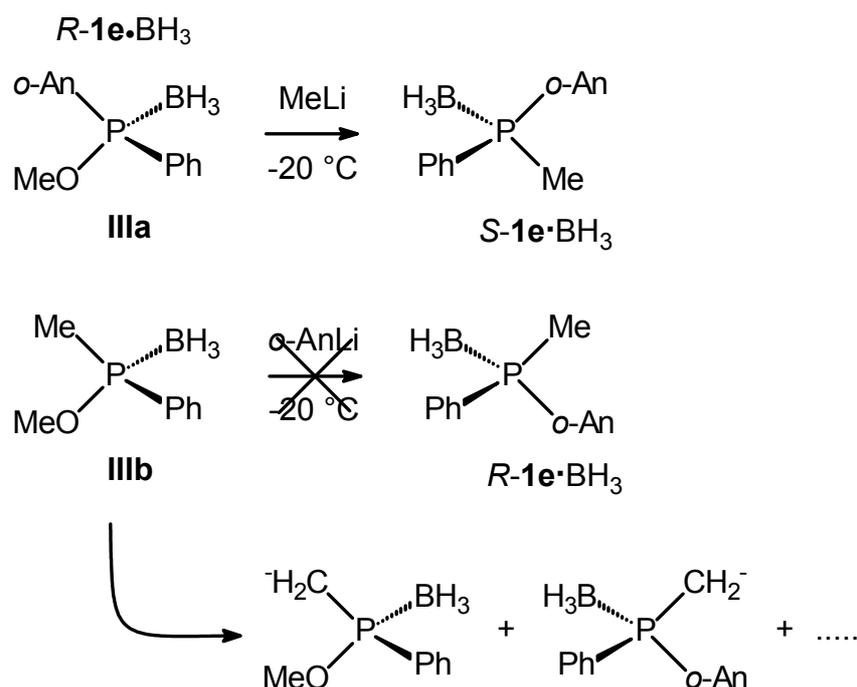
Gleichung 10: Synthese der diastereomerenreinen Phosphinit-Borane **IIIa,b**



Die Substitution der Methoxy-Gruppe mit Lithiumorganyle in THF konnte nur im Falle von **IIIa** mit MeLi erreicht werden. Versuche, **IIIb** mit *ortho*-Anisyllithium umzusetzen, schlugen fehl (Gleichung 11). *ortho*-Anisyllithium wurde als isolierter Feststoff und in THF-Lösung zugesetzt, die Reaktionstemperatur von den in der Literatur beschriebenen -20 °C bis Siedetemperatur variiert. In keinem Fall konnte spektroskopisch ein Hinweis auf die Substitution der Methoxygruppe gefunden werden. Ursache hierfür könnte die von S. Jugé beschriebene mögliche Deprotonierung der Methylgruppen in **IIIb** und **R-1e**· BH_3 sein. Für die Reaktion wird,

aufgrund der Basenreaktion, die doppelte molare Menge an Organolithiumreagenz benötigt.^[23] Das Nucleophil *ortho*-Anisyllithium ist dann vermutlich nicht mehr in der Lage, die Methoxygruppe der nun carbanionischen Verbindung zu substituieren. Da auch das Produkt *R*-**1e**·BH₃ deprotoniert werden kann, sind mehrere Folgereaktionen möglich, was ³¹P-NMR-spektroskopisch durch das Auftreten einer Vielzahl von Signalen belegt werden konnte (Gleichung 11).

Gleichung 11: Synthese der enantiomerenreinen Phosphate *S*-**1e**·BH₃ und



Verbindung *S*-**1e**·BH₃ kann durch Umkristallisation aus Hexan/Methanol enantiomerenrein erhalten werden, was durch Messung der spezifischen Drehung gesichert werden konnte. Die aus der Umkristallisation erhaltenen farblosen Nadeln waren außerdem für Röntgenbeugungsexperimente tauglich. Durch die chirale Raumgruppe P2₁2₁2₁ wird weiterhin belegt, daß es sich um die enantiomerenreine Verbindung handelt. Struktur und wichtige Bindungsparameter finden sich in Abbildung 9 und Tabelle 6. Die BH₃-Gruppe und die Methylgruppe können kristallographisch durch die Bindungsabstände P-B und P-C unterschieden werden. Als Referenzen dienen die Strukturen der Verbindungen **1b**·BH₃, **1d**·BH₃ sowie des Aminophosphan-Borans **IIb**.^[158] Die P-B-Bindung ist mit gut 190 pm ca. 10 pm länger als die P-C-Bindung, die nur rund 180 pm lang ist, wodurch eine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann.

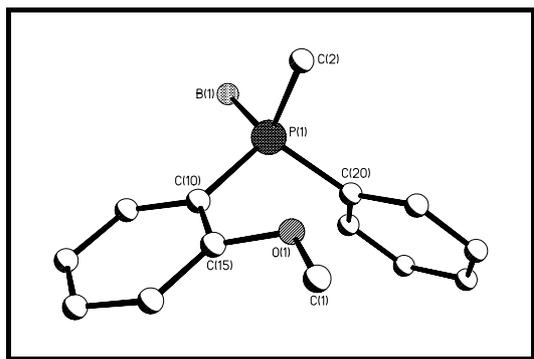


Abbildung 9: Struktur von S-PAMP·BH₃ (S-1e·BH₃)

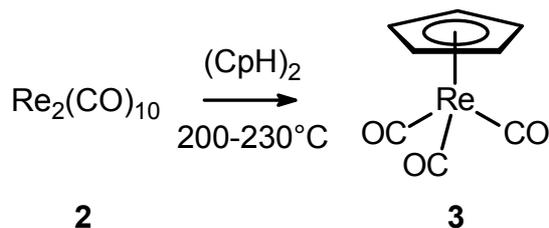
Tabelle 6: Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel des Boran-Adduktes S-1e·BH₃

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
P(1)-B(1)	1.907(2)	B(1)-P(1)-C(2)	110.14(10)
P(1)-C(2)	1.8024(17)	B(1)-P(1)-C(10)	112.20(9)
P(1)-C(10)	1.8114(15)	B(1)-P(1)-C(20)	112.43(8)
P(1)-C(20)	1.8124(15)	C(2)-P(1)-C(10)	108.00(8)
		C(2)-P(1)-C(20)	106.84(8)
		C(10)-P(1)-C(20)	106.97(7)

4.1.2. Synthese von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)

Die für die weiteren Reaktionen als Ausgangsmaterial dienende *at-metal*-chirale Verbindung *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) kann nach J. A. Gladysz in einer dreistufigen Synthese aus [Re₂(CO)₁₀] (**2**) dargestellt werden.^[11] Im ersten Schritt wird Dirheniumdecarbonyl (**2**) mit dimerem Cyclopentadien unter drastischen Bedingungen zu [CpRe(CO)₃] (**3**) umgesetzt (Gleichung 12). Verbindung **3** kann als weißes, luftstabiles Pulver mit 90% Ausbeute isoliert werden. Die angegebene Ausbeute von 93% konnte somit reproduziert werden.^[11,118,143]

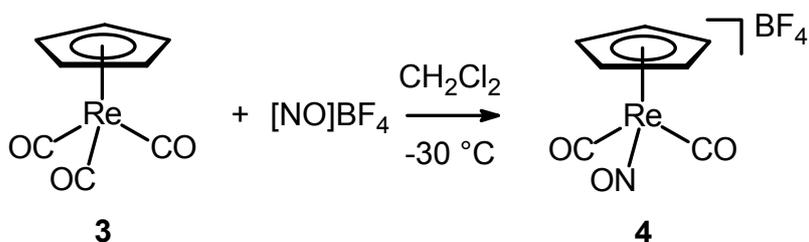
Gleichung 12: Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ (**3**)



Für die weitere Umsetzung sollte $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ (**3**) möglichst farblos sein. Die besten Ergebnisse lassen sich mit sublimiertem **3** erzielen. Zwar leidet die Ausbeute nicht unter dem Einsatz von leicht verunreinigtem **3**, aber die Aufarbeitung gestaltet sich als langwieriger.

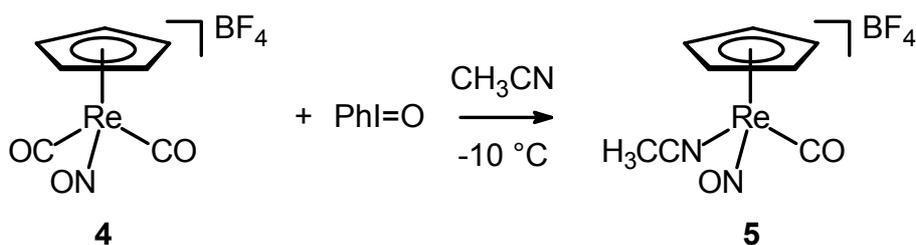
Die Reaktion von **3** mit Nitrosylsalzen führt unter CO/NO^+ -Austausch zu dem kationischen Komplex **4**.^[11,116-118] Bei einer Reaktionstemperatur von 0°C ^[11,118] kann $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ (**4**) mit nur 60% Ausbeute erhalten werden. Ein Absenken der Temperatur (Ref.^[116]: -15°C) auf $\leq -30^\circ\text{C}$ führt zu einer Steigerung auf 87%, was den Literaturangaben von 90-96%^[11,116-118] fast entspricht (Gleichung 13). Komplex **4** ist ein gelbes, luftstabiles Pulver, welches in THF, Diethylether, Dichlormethan und Kohlenwasserstoffen wenig, in Aceton mäßig und in Acetonitril gut löslich ist.

Gleichung 13: Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ (**4**)



$[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ (**4**) kann durch oxidative Decarbonylierung^[11,118] direkt oder über eine zweistufige Synthese über den Neutralkomplex $\text{rac}-[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{H})]$ (s. Kapitel 2.5.)^[114] in den Komplex $\text{rac}-[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (**5**) überführt werden. Da die Reaktion von **4** mit Iodosobenzol^[159] in Acetonitril zum einen weniger aufwendig ist und zum anderen nahezu quantitativ abläuft, wurde diese Route gewählt. Nach Aufarbeitung kann **5** als luftstabiles, dunkelgelbes Kristallpulver in Ausbeuten $\geq 95\%$ isoliert werden (Gleichung 14).

Gleichung 14: Darstellung von rac -[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)



Abhängig von der Qualität des eingesetzten Iodosobenzols verbleiben 0-5% [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**) als Verunreinigung im Produkt, was ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Cp-Signale von **4** und **5** nachgewiesen werden kann. Dies ist jedoch für die weiteren Umsetzung nicht weiter problematisch. Durch die pseudotetraedrische Struktur ist der Acetonitril-Komplex **5** *at-metal*-chiral, fällt allerdings als Racemat an.

Der Acetonitril-Ligand in rac -[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) kann durch verschiedene Phosphane ersetzt werden.^[11,118,134,136] Hierzu sind relativ hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten nötig.

4.2. Synthese der Rhenium-Carbonyl-Komplexe rac -[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (**6a-f**)

4.2.1. Darstellung aus [CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)

Die Reaktion von rac -[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) mit den achiralen Phosphanen PPh₂(*o*-An) (**1a**) bzw. PPh₂(CH₂C₄H₃S) (**1b**) in siedendem 2-Butanon führt unter Verdrängung von CH₃CN zu den Komplexen rac -[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**) bzw. rac -[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**). Von beiden Verbindungen konnten aus Dichlormethan/Diethylether für die Röntgenbeugung geeignete klare, gelbe Kristalle erhalten werden (Abbildung 10, Tabelle 7; Abbildung 11, Tabelle 8).

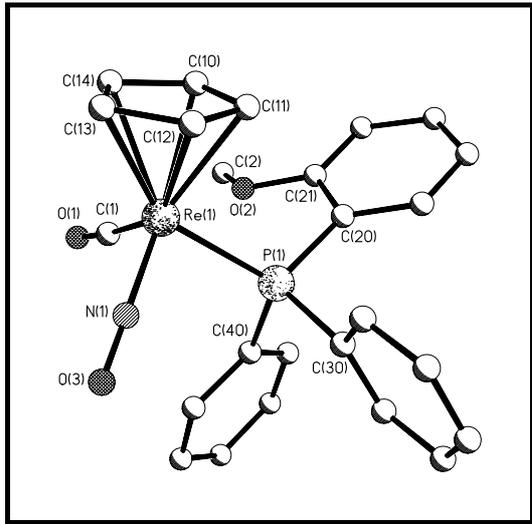


Abbildung 10: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**)

Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Carbonyl-Komplexes **6a**

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(12)	2.318(6)	Re(1)-N(1)-O(3)	178.8(5)
Re(1)-C(10)	2.282(7)	Re(1)-C(1)-O(1)	175.1(6)
Re(1)-P(1)	2.3926(14)	N(1)-Re(1)-C(1)	97.2(3)
Re(1)-N(1)	1.801(6)	N(1)-Re(1)-P(1)	91.37(17)
Re(1)-C(1)	1.916(6)	P(1)-Re(1)-C(1)	88.32(18)
N(1)-O(3)	1.179(8)		
C(1)-O(1)	1.147(7)		

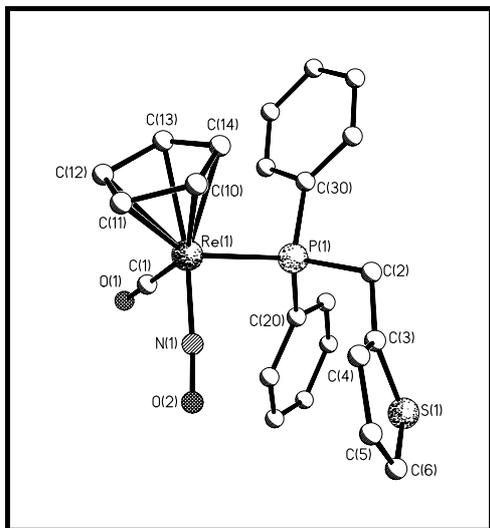


Abbildung 11: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

Tabelle 8: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Carbonyl-Komplexes **6b**

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(12)	2.271(6)	Re(1)-N(1)-O(2)	175.7(4)
Re(1)-C(14)	2.315(5)	Re(1)-C(1)-O(1)	179.7(5)
Re(1)-P(1)	2.3905(12)	N(1)-Re(1)-C(1)	92.4(2)
Re(1)-N(1)	1.826(4)	N(1)-Re(1)-P(1)	95.56(14)
Re(1)-C(1)	1.884(5)	P(1)-Re(1)-C(1)	89.70(16)
N(1)-O(2)	1.164(6)	C(2)-C(3)-C(4)	127.1(5)
C(1)-O(1)	1.153(6)	C(3)-C(4)-C(5)	111.5(6)
P(1)-C(2)	1.836(5)	C(4)-C(5)-C(6)	113.2(5)
C(2)-C(3)	1.501(7)	S(1)-C(3)-C(4)	111.0(4)
C(3)-C(4)	1.376(7)	S(1)-C(6)-C(5)	112.2(5)
C(4)-C(5)	1.434(9)	C(3)-S(1)-C(6)	92.1(3)
C(5)-C(6)	1.345(10)		
S(1)-C(3)	1.728(5)		
S(1)-C(6)	1.701(6)		

Analog ist es möglich, die beiden C-chiralen Phosphane *rac*-PPh₂(CH₂C₄H₇O) (**1c**) sowie NMDPP (**1d**) an den Rhenium-Komplex zu koordinieren. Auffällig ist hier bei der Synthese von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) die im Vergleich zu allen anderen Phosphanen fast drei mal so lange Reaktionszeit. Außerdem muß die Aufreinigung säulenchromatographisch erfolgen, da **6d**, die Nebenprodukte sowie überschüssiges NMDPP ein zu ähnliches Löslichkeitsverhalten zeigen und somit durch fraktionierende Kristallisation keine befriedigende Reinigung erzielt werden konnte.

Die P-chiralen Phosphane *rac*-PAMP (**1e**) sowie *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) lassen sich auf die gleiche Weise mit *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) zu den Komplexen *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (**6e**) und *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6f**) umsetzen. Die Reaktion mit **1f** zu **6f** ist nach wenigen Stunden abgeschlossen, der Komplex fällt als einziger bereits aus siedendem 2-Butanon aus. Von Verbindung **6e** war es möglich, aus

Aceton/Diethylether für Röntgenbeugungsexperimente geeignete klare, gelbe Kristalle zu erhalten. Bei der Strukturlösung stellte sich heraus, daß es sich nicht um das BF_4^- , sondern das AlF_4^- -Salz von **6e** handelte. Tests auf Aluminium ergaben bei einer Charge $[\text{NO}]\text{BF}_4$ -Salz einen positiven Befund. Der Anionentausch hat keine Auswirkung auf die weitere Reaktivität. Weitere Chargen an $[\text{NO}]\text{BF}_4$ waren AlF_4^- -frei. Die Struktur von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PAMP})]\text{AlF}_4$ (**6e**) ist in Abbildung 12 gezeigt, wichtige Bindungsparameter finden sich in Tabelle 9.

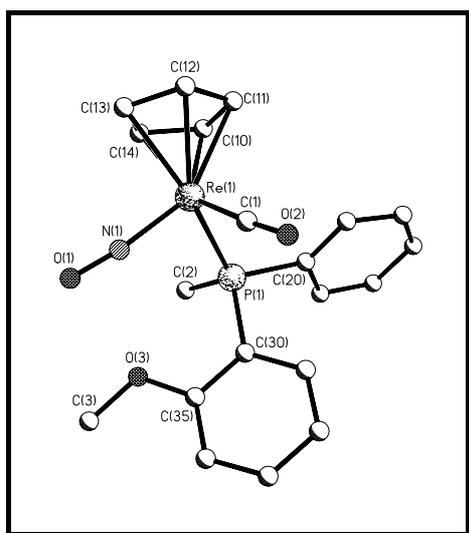


Abbildung 12: Struktur des Kations von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PAMP})]\text{AlF}_4$ (**6e**)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Carbonyl-Komplexes **6e**

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(10)	2.317(7)	Re(1)-N(1)-O(2)	176.3(8)
Re(1)-C(14)	2.275(7)	Re(1)-C(1)-O(1)	172.1(7)
Re(1)-P(1)	2.3965(17)	N(1)-Re(1)-C(1)	95.8(3)
Re(1)-N(1)	1.833(7)	N(1)-Re(1)-P(1)	89.6(2)
Re(1)-C(1)	1.862(6)	P(1)-Re(1)-C(1)	91.1(2)
N(1)-O(2)	1.163(9)		
C(1)-O(1)	1.149(9)		

Mit Ausnahme der C-O- und N-O-Bindungslängen liegen die anderen Bindungsparameter von **6a,b** und **e** im erwarteten Bereich. Vor allem die Winkel zwischen Carbonyl-C, Nitrosyl-N, Phosphan-P sowie dem Zentralmetall belegen die pseudotetraedrische Geometrie mit je ca. 90°, wie schon im Kenntnisstand angeführt

Tabelle 10: Löslichkeitsverhalten und IR-spektroskopische Daten von **6a-f**

Verb. (%)	Löslichkeit in CH ₂ Cl ₂ , Aceton, THF			IR [cm ⁻¹] ^{a}	
	gut	mäßig	wenig	v (CO)	v (NO)
6a (85)	CH ₂ Cl ₂ , Aceton	THF		2029	1763
6b (88)	CH ₂ Cl ₂ , Aceton		THF	2016	1763
6c (95) ^{b}	CH ₂ Cl ₂ , Aceton, THF			2019	1763
6d (91) ^{b}	CH ₂ Cl ₂ , Aceton, THF			2013	1760
6e (62) ^{b}	CH ₂ Cl ₂ , Aceton		THF	2021	1763
6f (76) ^{b}		Aceton	CH ₂ Cl ₂ , THF	2016	1763

^{a} in CH₂Cl₂ (**6a - 6e**), in Nujol (**6f**); ^{b} beide Diastereomere

Tabelle 11: NMR-spektroskopische Daten von **6a-f**

Verb.	¹ H-NMR [ppm]	³¹ P-NMR [ppm]	¹³ C-NMR [ppm] (² J(P,C))	
	Cp (³ J(P,H))		Cp	Re-CO
6a ^{a}	5.79	0.9	94.7	194.9 (10 Hz)
6b ^{a}	5.74	14.6	94.4	194.7 (9 Hz)
6c ^{a,c}	5.77 (0.4 Hz), 5.78 (0.4 Hz)	2.6	94.3	195.4 (8 Hz), 195.5 (8 Hz)
6d ^{a,c}	5.58, 5.65	15.7, 16.1	94.3, 94.5	196.7 (7 Hz), 197.4 (7 Hz)
6e ^{a,c}	5.82	-15.0, -13.0	94.2, 94.2	195.2 (9 Hz), 195.8 (9 Hz)
6f ^{b,c}	5.88 (0.6 Hz), 5.90 (0.6 Hz)	-6.4, -5.5	94.7 (1 Hz), 94.8 (1 Hz)	195.9 (7 Hz), 195.9 (7 Hz)

^{a} in CD₂Cl₂; ^{b} in CD₃CN; ^{c} beide Diastereomere

Bei den Verbindungen **6a** und **6b** handelt es sich um racemische Gemische der *at-metal*-chiralen enantiomeren Rhenium-Komplexe. Während es sich bei **6c**, **6e** und **6f** um eine 1:1 Mischung der beiden diastereomeren Enantiomerenpaare handelt,

liegen in **6d** nur die beiden Diastereomere vor, die sich durch die Konfiguration am Rhenium-Zentrum unterscheiden, da NMDPP (**1d**) enantiomerenrein eingesetzt wurde. Eine Trennung der Isomere ist, unabhängig vom Phosphan, auf dieser Stufe ohne chirales Hilfsmittel nicht möglich, da sich NO und CO im Kristallgitter nicht unterscheiden lassen. Auf diese Problematik wurde bereits bei der Diskussion der Strukturen von **6a**, **6b** und **6e** eingegangen.^[160]

Alle Verbindungen fallen als gelbe bis gelbbraune Kristallpulver an, die unter Schutzgasatmosphäre unbegrenzt haltbar sind. **6a-f** können problemlos auch kurzzeitig an Luft gehandhabt werden, und außer **6f** zeigen die Komplexe auch über Wochen an der Luft keine Zersetzung. Weiterhin sind alle Komplexe des Typs *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ **6a-f** in Lösung über mehrere Tage stabil. Die Stabilität ist umso bemerkenswerter, als daß einige der Phosphane im freien Zustand sehr luftempfindlich sind (vergl. Tabelle 5).

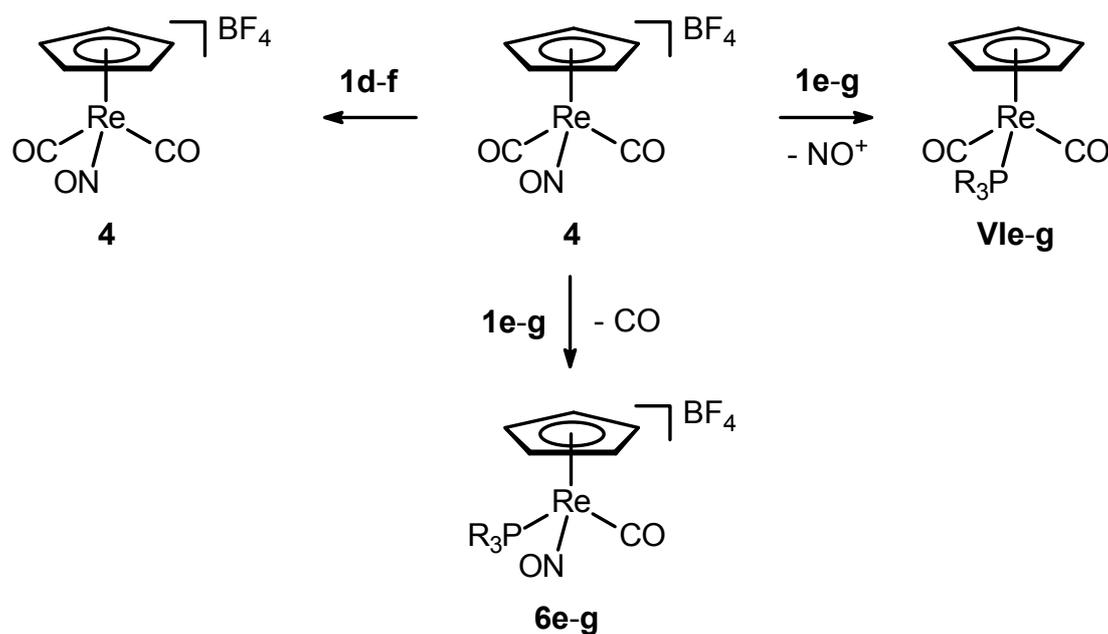
Auch mit dem enantiomerenreinen Phosphan S-PAMP (**S-1e**) wurde die in Gleichung 15 gezeigte Reaktion durchgeführt. Die Abspaltung der BH₃-Schutzgruppe erfolgt unter Retention der Konfiguration durch Kochen in HNEt₂.^[23,161] Zuerst wurde versucht, in einer Eintopfsynthese sowohl das Phosphan zu entschützen als auch die Substitution des Acetonitril-Liganden in *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) durchzuführen, was nicht gelang. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnten auch nach 4 Tagen Rückfluß in 2-Butanon keine Produkte detektiert werden, vielmehr war noch immer eine größere Menge nicht entschütztes **S-1e**·BH₃ vorhanden. Somit wurde beim nächsten Versuch zuerst das Phosphan entschützt, was ³¹P-NMR-spektroskopisch kontrolliert wurde. Bei der Umsetzung des Rohproduktes mit **5** kam es erneut nicht zur Bildung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(S-PAMP)]BF₄ (**6e**). Vielmehr wurde der Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] anhand des IR-Spektrums sowie des hochfeldverschobenen Cp- und Hydrid-Signals als Produkt identifiziert. Das noch im entschützten Rohprodukt vorliegende BH₃·HNEt₂ fungiert vermutlich als Nucleophil, wodurch der Acetonitril-Ligand durch ein Hydrid substituiert wird.

4.2.2. Versuche zur Darstellung aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**)

Der thermische CO/Phosphan-Austausch, ausgehend von [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**), gelingt mit PPh₃^[162] und *Pi*-Pr₃,^[134] nicht aber mit dem deutlich weniger basischen P(OPh)₃. Da durch diese Reaktionsführung eine Stufe eingespart werden könnte,

wurde dieser Weg mit den wohl basischten Phosphanen *rac*-PAMP (**1e**), P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) und P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O) (**1g**) beschriftet. Des Weiteren wurde auch NMDPP (**1d**) eingesetzt, hier in der Hoffnung, die langen Reaktionszeiten von 90 Stunden abzukürzen. Die Reaktionen verliefen allerdings nicht einheitlich (Schema 19).

Schema 19: Versuche zur Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (**6d-g**) aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**)



PR ₃	PAMP		
Nr	6e / Vle	6f / Vlf	6g / Vlg

Wie in Schema 19 dargestellt, kommt es nur im Falle von **1e** sowie der beiden Dialkylarylphosphane **1f** und **1g** zur Bildung der gewünschten Produkte **6e-g**. Eine unerwartete, nahezu gleich schnell ablaufende Reaktion ist der NO⁺/PR₃-Austausch, der zu den Neutralkomplexen **Vle-g** führt. Gleichzeitig ist stets eine Restmenge nicht umgesetzten [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**) vorhanden. Bei der Reaktion mit NMDPP (**1d**) hingegen kommt es selbst nach mehrstündigem Kochen in Chlorbenzol zu keiner Umsetzung. Eingesetzt wurden die Lösungsmittel Propionitril (**1d,f**), Chlorbenzol (**1d-f**), 1,2-Dichlorethan (**1d**), 2-Butanon (**1e,f**) und Acetonitril (**1g**). Die Reaktionsmischungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch analysiert. Die aus der Reaktion von **4** mit **1f** in Chlorbenzol erhaltene Mischung wurde zur

spektroskopischen Analyse durch Extraktion aufgetrennt. Charakteristische Daten der Produktgemische **6e/Vle**, **6f/Vlf** und **6g/Vlg** finden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12: Spektroskopische Daten der Produktgemische **6e/Vle**, **6f/Vlf** und **6g/Vlg**

Verb.	IR [cm ⁻¹]		³¹ P-NMR [ppm]	¹ H-NMR [ppm] Cp
	v (CO)	v (NO)		
6e	2010 ^{a}	1753 ^{a}		
Vle	1924, 1859 ^{a}			
6f	2015 ^{a}	1751 ^{a}	-7.5, -6.4 ^{c}	6.25, 6.27 ^{c}
Vlf	1927, 1857 ^{a}		24.3 ^{d}	4.89 ^{d}
6g	2018 ^{b}	1760 ^{b}		
Vlg	1919, 1847 ^{b}			

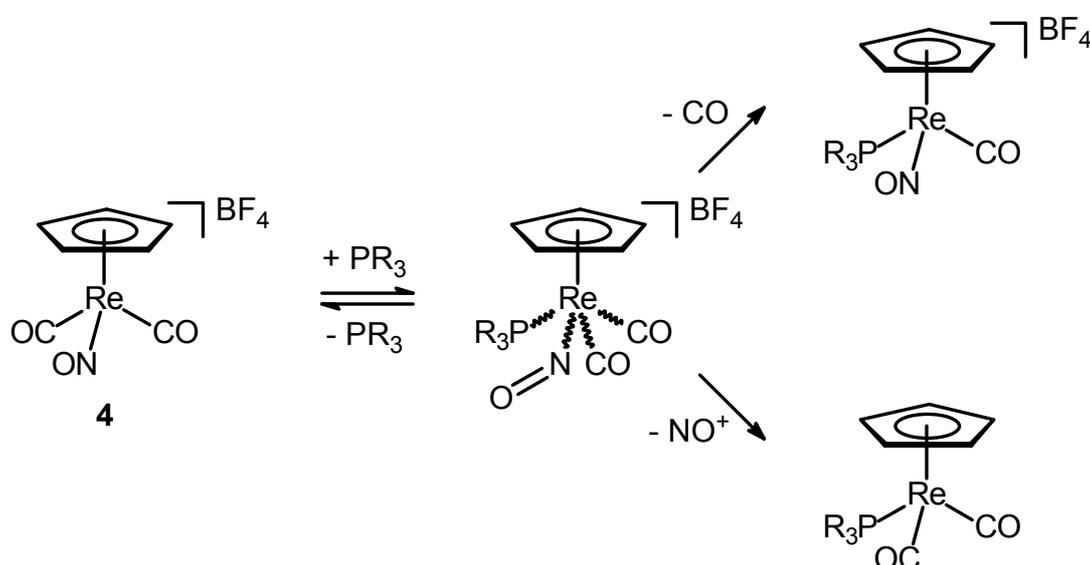
^{a} in PhCl; ^{b} in CH₃CN; ^{c} in [D₆]-Aceton; ^{d} in CDCl₃

Durch den Vergleich der IR-spektroskopischen Daten von **Vle**, **Vlf** und **Vlg** mit dem Komplex [CpRe(CO)₂(PPh₃)] (v (CO) = 1925 cm⁻¹, 1855 cm⁻¹)^[163] sowie der für neutrale Halbsandwich-Rhenium-Komplexe typischen Verschiebungen des Cp-Ringes lassen sich die Komplexe [CpRe(CO)₂(PAMP)] (**Vle**), [CpRe(CO)₂(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))] (**Vlf**) und [CpRe(CO)₂(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O))] (**Vlg**) zweifelsfrei charakterisieren. Da mit NMDPP (**1d**) überhaupt keine Reaktion stattfindet, die Bildung der Nebenprodukte **Vle** - **Vlg** mit bis zu 30% Ausbeute abläuft und stets Komplex **4** als weitere Verunreinigung anfällt, wurde von weiteren Versuchen des direkten CO/Phosphan-Austausches abgesehen. Darüber hinaus lassen sich die gewünschten Komplexe, wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, aus *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) problemlos in guten bis sehr guten Ausbeuten isolieren.

Die Kenntnis dieser möglichen Nebenreaktion kann als Erklärung für die bei der direkten Synthese von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(*Pi*-Pr₃)]BF₄ aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**) nur mäßige Ausbeute von 41% dienen.^[134] Weshalb die analoge Synthese mit PPh₃ allerdings in sehr guten Ausbeuten abläuft, bleibt unklar.^[162] Vermutlich sind

Alkylphosphane bereits zu basisch, als daß nur die CO-Substitution stattfindet. Wahrscheinlich findet die Substitution nach einem assoziativen Mechanismus, analog zu dem in Kapitel 2.5., Gleichung 5 und 6 vorgestellten, ab. Nach der Koordination des Phosphans kann nun entweder ein CO oder ein NO^+ abgespalten werden (Schema 20). Wie erwähnt, gelingt die direkte Synthese nicht mit P(OPh)_3 , da das Phosphit ein zu schwacher σ -Donor ist. PPh_3 hingegen ist als σ -Donor zwischen Pi-Pr_3 und P(OPh)_3 einzuordnen und scheint für diese Reaktion ideal zu sein.

Schema 20: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung von $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ (4) mit Phosphanen



Daß der Einsatz basischer Phosphane durchaus zu ungewöhnlichen Ergebnissen führen kann, wird am Beispiel des Komplexes $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3)]$ deutlich. Hier führt ein Überschuß an PMe_3 zwar nicht zur NO^+ -Substitution, wohl aber zur vollständigen Abspaltung des Cp^- -Liganden über eine isolierbare η^1 -Zwischenstufe.^[144]

Der Grund für die mangelnde Reaktivität von NMDPP (**1d**) liegt wohl in dem sterischen Anspruch des Phosphans, was auch die lange Reaktionszeit bei der Umsetzung von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (**5**) mit **1d** erklären würde.

4.3. Synthese der Rhenium-Methyl-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)] (7a-f)

4.3.1. Darstellung aus *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (6a-f) mit NaBH₄

Im nächsten Schritt wurden die Rhenium-Carbonyl-Komplexe (**6a-f**) in Anlehnung an die Arbeiten von J. A. Gladysz^[11,118,136] und W. A. Schenk^[134] mit NaBH₄ in THF reduziert (Gleichung 16). Tabelle 13 gibt einen Überblick über die wichtigsten Daten der Produkte.

Gleichung 16: Darstellung der Rhenium-Methyl-Komplexe **7a-f**

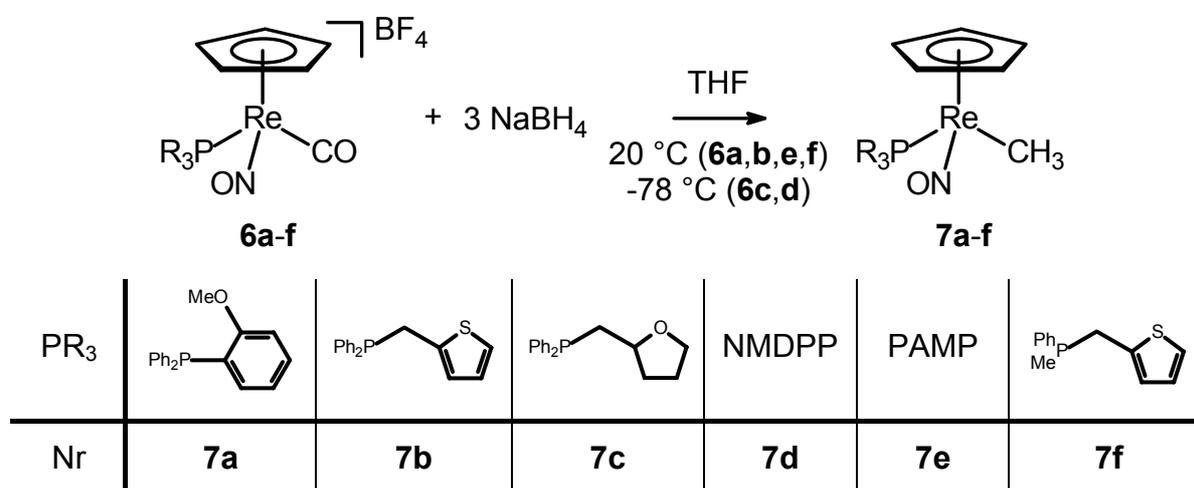


Tabelle 13: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **7a-f**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{d} ν (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{e}		³¹ P-NMR [ppm] ^{e}	¹³ C-NMR [ppm] ^{e} (² J(P,C))	
		Re-CH ₃ (³ J(P,H))	Cp		Re-CH ₃	Cp
7a (87)	1637	1.45 (6.4 Hz)	4.61	21.4	-35.7 (7 Hz)	89.6 (2 Hz)
7b (76)	1643	1.42 (5.8 Hz)	4.50	19.7	-38.7 (8 Hz)	89.0 (2 Hz)
7c (82) ^{a}	1632	1.49 (5.5 Hz), 1.52 (5.6 Hz)	4.49 4.61	8.1, 11.1	-39.8 (7 Hz), -38.6 (7 Hz)	89.2 (2 Hz), 89.3 (2 Hz)
7d ^{a}	1632	Zuordnung nicht möglich	4.40, 4.51	17.9, 20.8	-37.0 (7 Hz), -34.5 (7 Hz)	89.2, 89.9
7e (82) ^{a}	1636	1.25 (6.2 Hz), 1.26 (6.4 Hz)	4.65, 4.71	-1.2, 0.5	-38.7 (6 Hz), -38.7 (6 Hz)	88.5 (2 Hz), 88.7 (2 Hz)
7f ^{b} (81) ^{c}	1631	1.12 (6.2 Hz)	4.52	-0.9	-39.3 (7 Hz)	87.9 (2 Hz)
	1631	1.22 (6.1 Hz)	4.54	-4.0	-40.2 (7 Hz)	88.0 (2 Hz)

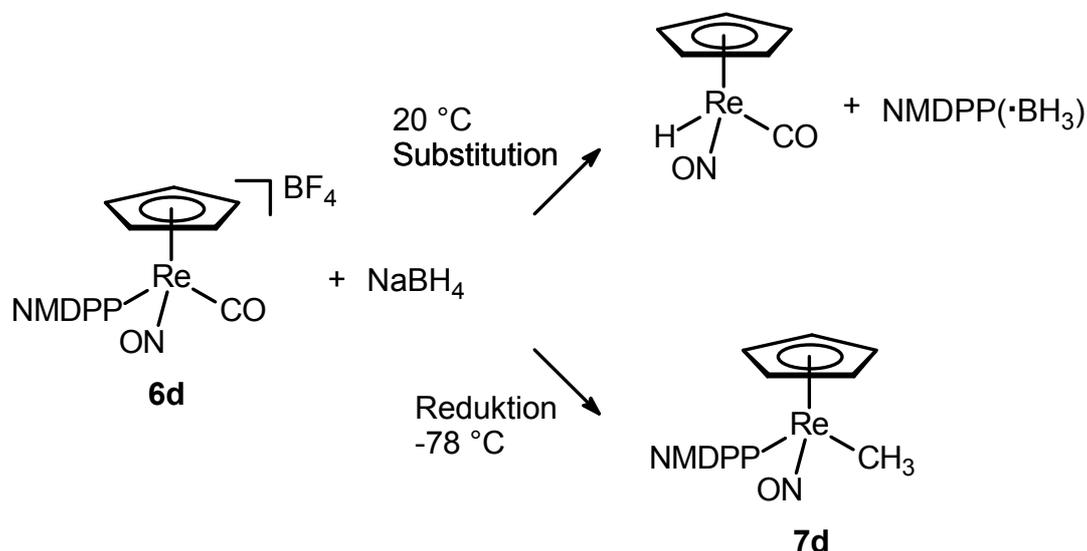
^{a} beide Diastereomere; ^{b} Hauptisomer; ^{c} Nebenisomer; ^{d} in THF; ^{e} in C₆D₆

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von W. A. G. Graham sind drei Äquivalente NaBH₄ für die Reduktion nötig.^[116] Die Reaktionen sind jeweils binnen 2 Stunden abgeschlossen, mit Ausnahme der Umsetzung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) mit Natriumborhydrid.

Die Reaktionen verlaufen bei 20 °C glatt, sofern der zu reduzierende Rhenium-Komplex wenig THF-löslich ist. Dies gilt für die Komplexe **6a,b,e** und **f**. Wie in Tabelle 10 angeführt, sind die kationischen Komplexe *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**6c**) und *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) in THF gut löslich. Dies führt bei der Reaktion mit NaBH₄ bei 20 °C im Falle von **6c** nur zu einer Verringerung der Ausbeute, während für **6d** keine Reduktion der Carbonylgruppe beobachtet werden kann. Vielmehr fungiert H⁻ hier als Nucleophil und substituiert das Phosphan unter Ausbildung des literaturbekannten Neutralkomplexes *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)], der aufgrund des IR- und ¹H-NMR-Spektrums eindeutig identifiziert werden kann. Das ebenfalls entstehende BH₃ quarternisiert das freiwerdende NMDPP und macht eine Detektion des Phosphans im ³¹P-NMR-Spektrum durch die Quadrupolkopplung schwierig. Beim Versuch, das

Produktgemisch zu trennen, wurden die Kristalle von NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃) (vergl. Kapitel 4.1.1., Abbildung 8, Tabelle 4) erhalten, was die Vermutung der alternativen Reaktionswege belegt (Gleichung 17).

Gleichung 17: Unterschiedliche Reaktionswege bei der Reaktion von NaBH₄ mit **6d**



Die niedrigere Reaktionstemperatur führt bei der Umsetzung von **6c** mit NaBH₄ zu einer Erhöhung der Ausbeute und bei der Reaktion von **6d** mit NaBH₄ zur bevorzugten Bildung des Methylkomplexes *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**). Die Bildung der Nebenprodukte NMDPP (**1d**), NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃) sowie *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] läßt sich jedoch nicht völlig vermeiden. Hinzu kommt, daß Verbindung **7d** in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, so daß eine Aufreinigung durch Umkristallisation nicht möglich ist.

Ein ähnliches Problem wurde im Verlauf der hier durchgeführten Untersuchungen von J. A. Gladysz beschrieben. Der Rhenium-Komplex [CpRe(CO)(NO)(P(C₆H₄*p*-CF₃)₃)]BF₄ liefert bei der Umsetzung mit NaBH₄ eine nicht trennbare Mischung aus [CpRe(NO)(P(C₆H₄*p*-CF₃)₃)(CH₃)] und *rac*-[CpRe(NO)(P(C₆H₄*p*-CF₃)₃)(H)].^[136] Das NaBH₄ fungiert hier ebenfalls nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Nucleophil, diesmal allerdings unter Verdrängung des Carbonylliganden.

Genauere Untersuchungen zu den konkurrierenden Reaktionen Reduktion bzw. nucleophile Substitution wurden am isovalenzelektronischen Komplex [(C₅Me₅)Fe(CO)₂(PR₃)]PF₆ (R = Me, *n*-Bu, Ph) durchgeführt. Hier zeigte sich eine klare Temperatur-, aber keine Phosphanabhängigkeit. So konnte mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, daß eine Reduktion schrittweise

über eine Formyl- und Hydroxymethyl-Zwischenstufe zum Methylkomplex $[(C_5Me_5)Fe(CO)(PR_3)(CH_3)]$ verläuft. Andererseits liefert die Reaktion bei 20 °C als einziges isolierbares eisenhaltiges Produkt den Hydrido-Komplex $[(C_5Me_5)Fe(CO)_2(H)]$.^[164] Inzwischen wurden auch DFT-Rechnungen für die möglichen Angriffspunkte (CO-Gruppe, Phosphan, Metall, Cp-Ligand) durchgeführt.^[165] Aufgrund des Nitrosyl-Liganden in *rac*- $[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF_4$ (**6d**), der durch Abwinkelung eine Koordinationsstelle freigeben kann, ist eine Übertragung der am Eisenkomplex gewonnenen Ergebnisse schwierig. Dennoch können sie als Vergleich herangezogen werden, da eine entsprechende Untersuchung mit Komplexen des Typs $[CpRe(CO)(NO)(PR_3)]BF_4$ noch nicht durchgeführt wurde.

Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete klare, rote Kristalle des *unlike*-Diastereomers von Verbindung **7e** konnten aus Toluol/Petrolether 50/70 bei -30 °C erhalten werden. Abbildung 13 zeigt die Struktur, Tabelle 14 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

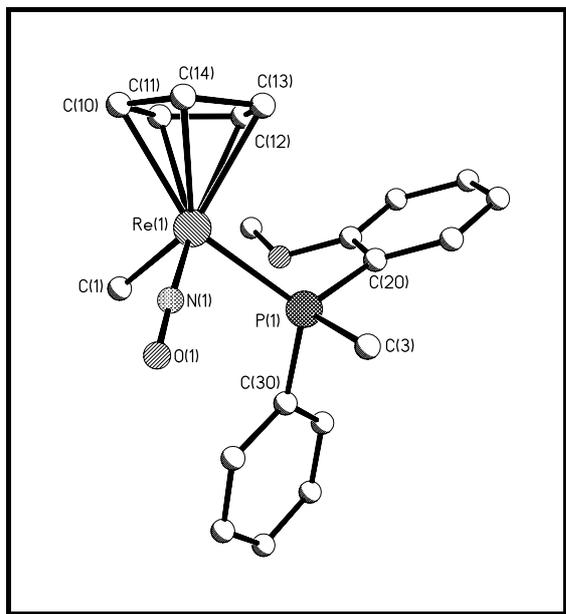


Abbildung 13: Struktur von ($R_{Re}, S_P/S_{Re}, R_P$)- $[CpRe(NO)(PAMP)(CH_3)]$ (**7e**)

Table 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Methyl-Komplexes **7e**

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(11)	2.340(4)	Re(1)-N(1)-O(1)	177.9(3)
Re(1)-C(14)	2.228(4)	N(1)-Re(1)-C(1)	95.55(18)
Re(1)-P(1)	2.3430(9)	N(1)-Re(1)-P(1)	88.89(11)
Re(1)-N(1)	1.756(3)	P(1)-Re(1)-C(1)	90.24(12)
N(1)-O(1)	1.210(4)		

Im Vergleich mit der literaturbekannten Struktur von *rac*-[CpRe(NO)(*Pi*-Pr₃)(CH₃)]^[134] sind keine Besonderheiten festzustellen. Hingewiesen sei hier nur noch einmal auf die zuvor bei den kationischen Komplexen **6a,b** und **e** diskutierte Re-NO-Bindungslänge. Bei **7e** liegt keine Fehlordnung vor, der Abstand zwischen Rhenium und Stickstoff kann daher verlässlich mit 175.6(3) pm angegeben werden.

Alle Komplexe sind in elementaranalysenreiner Form orangerote Pulver. Sie sind bei 20 °C gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Löslichkeit in Hexan oder Petrolether bei 20 °C ist mäßig, bei hohen Temperaturen gut, so daß die Aufreinigung teilweise durch Umkristallisation aus siedendem Hexan erfolgen kann. Aufgrund der teilweise sehr niedrigen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte tendieren sie dazu, bei nicht sauberer Aufarbeitung als rote Öle oder zähe Massen anzufallen. Ebenfalls bedingt durch die niedrigen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte können die Pulver bei längerer Lagerung auch unter Schutzgasatmosphäre ihre Konsistenz ändern und ölig werden. Dies hat aber keine Auswirkung auf die weitere Reaktivität.

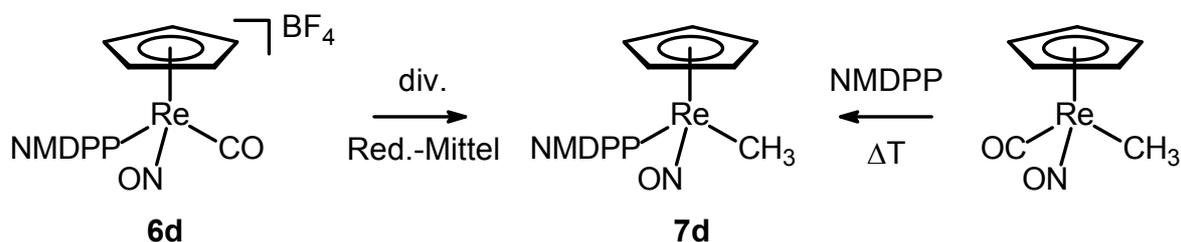
Eine Trennung der erhaltenen Isomere **7c-f** ist aufgrund der guten Löslichkeit der Komplexe selbst in unpolaren Solvenzien wie Hexan auf dieser Stufe für die Verbindungen **7c** und **7e** nicht zu erreichen. Durch die oben beschriebenen Probleme bei der Synthese von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) ist mit dieser Verbindung keine Trennung möglich. Lediglich *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7f**) kann in isomerenangereicherter Form erhalten werden. Dies liegt nicht an einer Selektivität der Reaktion, sondern vielmehr an der Aufreinigung des Rohproduktes. Eines der Isomere ist deutlich besser in Petrolether löslich, so daß beim Umkristallisieren ein diastereomeres Enantiomerenpaar angereichert werden kann. Der *de* von 20-30% ist reproduzierbar.

Das zweite Enantiomerenpaar kann aus der Kristallisationslauge mit einem *de* von über 60% erhalten werden. Dadurch ist es möglich, die spektroskopischen Daten den jeweiligen Diastereomeren zuzuordnen (vergl. Tabelle 13).

4.3.2. Versuche zur alternativen Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**)

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse bei der Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) aus *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) mit NaBH₄ wurde nach alternativen Synthesewegen gesucht. So wurde das Reduktionsmittel variiert, ebenso wurde versucht, ob ausgehend von anderen Komplexen das Zielmolekül *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) erhalten werden könnte. Einen Überblick gibt Schema 21.

Schema 21: Versuche zur alternativen Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**)



Für die Reduktionen wurde eine Lösung aus **6d** in THF mit dem jeweiligen Reduktionsmittel (LiAlH₄, LiBEt₃H, NaH, BH₃•SMe₂, Zn/HCl) versetzt. Die Reaktionen wurden IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt. In Tabelle 15 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse zusammengefasst.

Table 15: Umsetzung von **6d** mit verschiedenen Reduktionsmitteln

Red.-Mittel	Reaktions-		Hauptprodukt
	Temperatur	Zeit	
LiAlH ₄	20 °C	2 Stunden	CpRe(CO)(NO)(H), NMDPP
LiBEt ₃ H	20 °C	2 Stunden	CpRe(CO)(NO)(H), NMDPP
LiBEt ₃ H	-70 °C	2 Stunden	CpRe(CO)(NO)(H), NMDPP
NaH	20 °C	2 Stunden	CpRe(CO)(NO)(H), NMDPP
BH ₃ •SMe ₂	20 °C	2 Stunden	keine Reaktion
BH ₃ •SMe ₂	65 °C	2 Stunden	keine Reaktion
Zn/HCl	20 °C	2 Stunden	Zersetzung

Sofern eine Reaktion stattfand, wurde fast ausschließlich der Hydrido-Komplex unter Substitution des Phosphans gebildet. Spuren der gewünschten Verbindung *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) konnten sowohl IR- wie auch ³¹P-NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch detektiert werden. Während LiAlH₄, LiBEt₃H und NaH zu stark nucleophil sind, ist das deutlich mildere Reduktionsmittel BH₃•SMe₂ selbst in siedendem THF nicht in der Lage, irgend eine Reaktion hervorzurufen. Der Einsatz von Zn/HCl geschah in der Absicht, elementaren Wasserstoff als Reduktionsmittel *in situ* zu generieren. Sobald Salzsäure zu der Suspension zugegeben wird, zersetzt sich der Rhenium-Komplex.

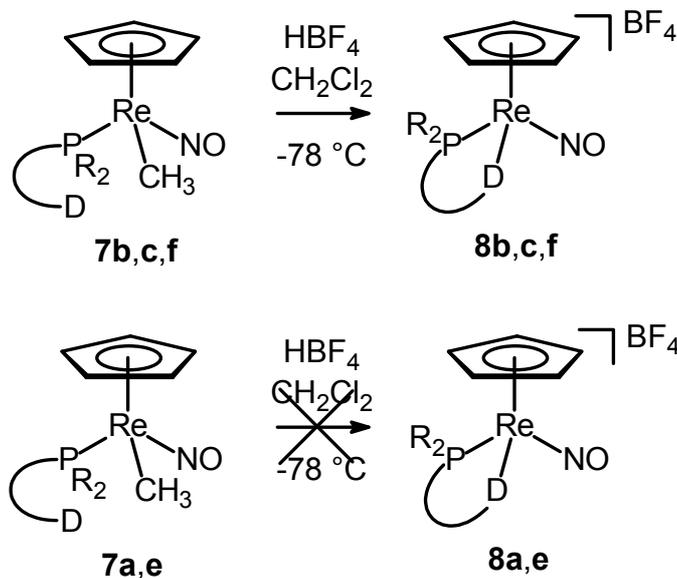
Die zweite Möglichkeit, der direkte CO/NMDPP-Austausch, ausgehend vom Methyl-Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(CH₃)], führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch nach mehrstündigem Rühren in siedendem Heptan konnte weder IR- noch ³¹P-NMR-spektroskopisch eine Reaktion festgestellt werden. Durch den Schmelzpunkt von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(CH₃)] (75-76 °C)^[116] wurde eine Reaktionsführung bei noch höheren Temperaturen nicht versucht, da hier vermutlich Zersetzungsreaktionen auftreten würden. Da darüber hinaus selbst bei Temperaturen von ca. 100 °C keine nachweisbare Reaktion stattfindet, ist der Komplex **7d** so wohl nicht darstellbar.

4.4. Synthese der intramolekular stabilisierten Rhenium-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (8a-c,e,f)

Außer NMDPP (**1d**) tragen alle Phosphane als weitere Donorfunktion Sauerstoff oder Schwefel. Die von J. A. Gladysz untersuchte Abspaltung der Methylgruppe unter sauren Bedingungen sollte, sofern keine andere Lewis-Base vorhanden ist, unter Chelatringbildung zu intramolekular stabilisierten Komplexen führen. Mit der Synthese dieser nun wieder kationischen Verbindungen wurden mehrere Ziele verfolgt: Ersten könnten die so isolierten Komplexe stöchiometrisch als Lewissäuren ohne gleichzeitiges Vorhandensein von Säureresten eingesetzt werden. Zweitens ist die freie Koordinationsstelle über den hemilabilen Liganden geschützt, und drittens bestand die Hoffnung, daß während der Reaktion eine kinetische bzw. nach Beendigung der Reaktion eine thermodynamische Anreicherung eines der beiden Diastereomere möglich sei.

In Anlehnung an frühere Ergebnisse^[13,125,126,132] wurden die Methyl-Komplexe **7a-c,e** und **f** in Dichlormethan bei -78 °C mit HBF₄ behandelt (Gleichung 18). Isoliert werden konnten so allerdings nur die intramolekular stabilisierten Komplexe **8b,c** und **f**. Tabelle 16 faßt die spektroskopischen Daten zusammen.

Gleichung 18: Synthese der intramolekular stabilisierten Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**)



PR ₂ D					
Nr	8a	8b	8c	8e	8f

Tabelle 16: Charakteristische IR- und NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **8b,c** und **f**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{d} ν (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{e} Cp	³¹ P-NMR [ppm] ^{e}	¹³ C-NMR [ppm] ^{e} Cp (² J(P,C))
8b (86)	1722	5.49	34.5	91.8 (1 Hz)
8c (quant.) ^{a}	1690	5.49, 5.52	35.3, 37.5	90.8 (2 Hz), 91.1 (2 Hz)
8f (91)	^{b} 1718	5.45	11.3	91.6
	^{c} 1718	5.83	15.6	90.7

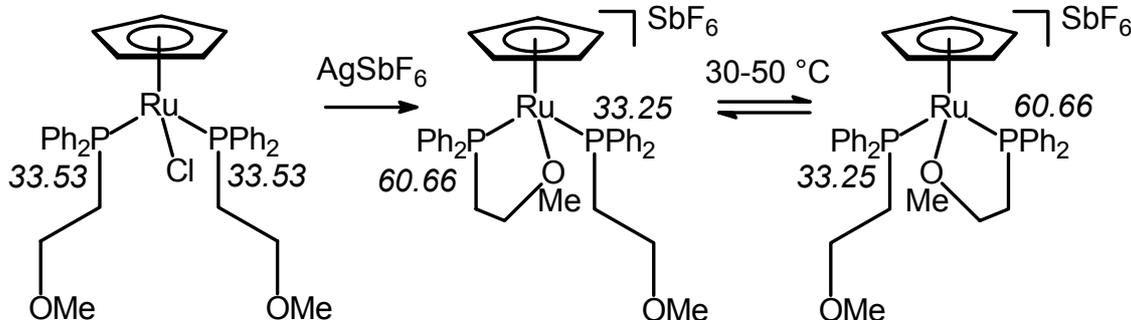
^{a} beide Diastereomere; ^{b} Hauptisomer; ^{c} Nebenisomer; ^{d} in CH₂Cl₂; ^{e} in CD₂Cl₂

Der beste Beleg für einen Ringschluß ist der große Tieffeldshift der Phosphorkerne im ³¹P-NMR-Spektrum. Die NO-Schwingung liegt im erwarteten Bereich für kationische Komplexe mit Ether^[129]- bzw. Thioether^[69,130,137]-Liganden, auch die

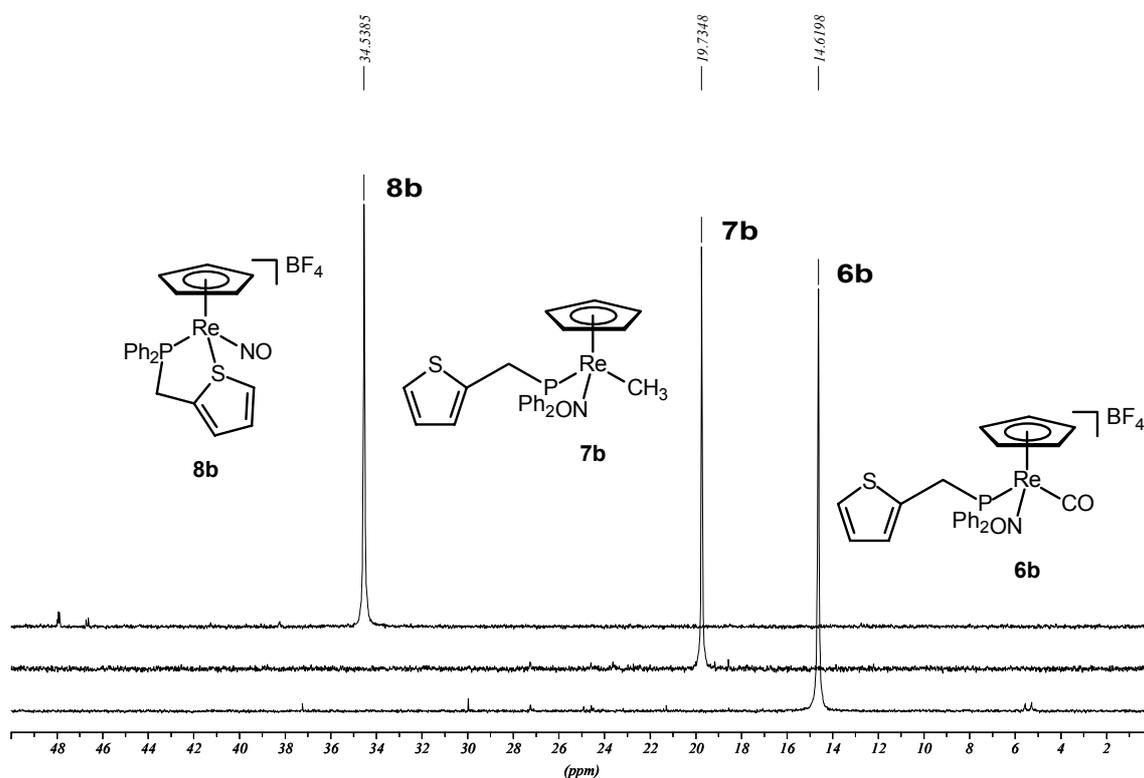
Verschiebung des Cp-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum deutet nur auf einen ionischen Komplex hin. Dies könnte aber auch durch eine intermolekulare Stabilisierung durch Dimerisierung zweier 16-Valenzelektronen-Komplexe erklärt werden, nicht allerdings der Tieffeldshift der Phosphorresonanz.

Für hemilabile Phosphan-Liganden ist bekannt, daß, wenn durch Koordination des zweiten Donorliganden an das Metall ein Fünfring entsteht, im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Shift um 20-30 ppm zu tieferem Feld beobachtet werden kann.^[166] Ein geeignetes Beispiel für die Demonstration dieses Effektes stammt von den Arbeitsgruppen K. Vrieze und E. Lindner. Hierbei handelt es sich um einen Halbsandwich-Ruthenium-Komplex mit zwei hemilabilen Ether-Phosphan-Liganden. Von diesen kann jeweils nur einer als zweizähliger Chelatligand fungieren, so daß die chemischen Verschiebungen beider Phosphorkerne nebeneinander beobachtbar sind. Der Komplex zeigt ein dynamisches Verhalten, beide Etherarme können bei Temperaturen $>30\text{ }^\circ\text{C}$ abwechselnd als Chelatligand fungieren. Schema 22 verdeutlicht dieses Verhalten.^[167]

Schema 22: ^{31}P -NMR-Verschiebung der hemilabilen Phosphane



Die in Schema 22 kursiv geschriebenen Zahlen stehen für die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtete Verschiebung der jeweiligen Phosphor-Kerne. Mit Kenntnis dieser Verschiebung lassen sich die Daten für die drei isolierbaren Komplexe **8b,c** und **f** interpretieren. Abbildung 14 zeigt stellvertretend für diese Komplexe die ^{31}P -NMR-Spektren für die Verbindungen **6b,7b** und **8b**. Die Verbindung wurde gewählt, da es hier keine Diastereomere gibt und somit nur Singulets im Spektrum auftreten.

Abbildung 14: ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **6b**, **7b** und **8b**

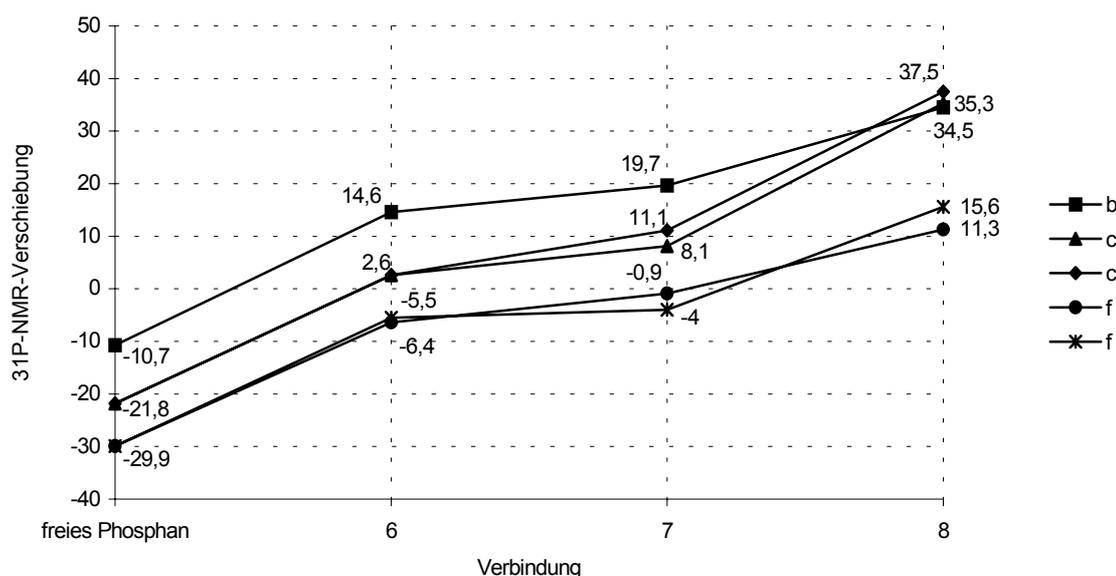
Der Vergleich mit dem ebenfalls ionischen Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**) sowie dem Neutralkomplex *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7b**) zeigt den Tieffeldshift des Phosphorsignals für **8b**. Durch diese Verschiebung kann eindeutig belegt werden, daß es sich bei den isolierten Verbindungen um die erhofften intramolekular, und nicht intermolekular, stabilisierten Komplexe handelt. Die Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale sind in Tabelle 17 und Graph 1 nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 17: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten für die freien Phosphane **1b,c** und **f** sowie deren Rhenium-Komplexe

	unkoordiniertes Phosphan (1)	<i>rac</i> -[CpRe(NO)(PR ₃)(X)]Y		
		X = CO, Y = BF ₄ (6)	X = CH ₃ , Y = -- (7)	X = --, Y = BF ₄ (8)
PPh ₂ (CH ₂ C ₄ H ₃ S) (b)	-10.7 ^{a}	14.6 ^{c}	19.7 ^{b}	34.5 ^{c}
PPh ₂ (CH ₂ C ₄ H ₇ O) (c)	-21.8 ^{a}	2.6 ^{c}	8.1, 11.1 ^{b}	35.3, 37.5 ^{c}
P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S) (f)	-29.9 ^{b}	-6.4, -5.5 ^{d}	-4.0, -0.9 ^{b}	11.3, 15.6 ^{c}

^{a} in CDCl₃; ^{b} in C₆D₆; ^{c} in CD₂Cl₂; ^{d} in CD₃CN

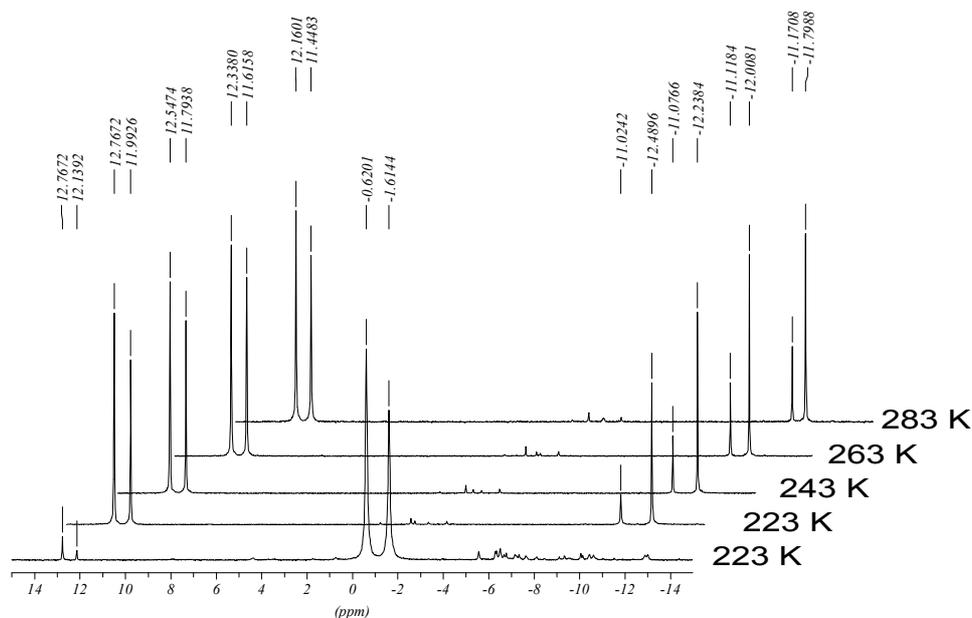
Graph 1: Verschiebung der freien Phosphane **1b,c** und **f** sowie der Folgekomplexe **6,7** und **8** im ^{31}P -NMR-Spektrum



Im Gegensatz zu den erfolgreichen Synthesen von **8b,c** und **f** können die Komplexe **8a** und **e**, bei welchen die Arylmethoxygruppe als hemilabiler Ligand fungieren sollte, nicht isoliert werden. Bei 20 °C können IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur Produktgemische detektiert werden, wobei die Verschiebungen im ^{31}P -NMR zwar auf einen intramolekularen Ringschluß schließen lassen, das gewünschte Produkt jedoch nicht isoliert werden kann. Um den Reaktionsverlauf verfolgen zu können, wurde die Reaktion von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) mit HBF₄ mittels

Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 15 zeigt das Ergebnis der ^{31}P -NMR-Spektrenmeßreihe.

Abbildung 15: ^{31}P -NMR-Tieftemperatur-Meßreihe für die Reaktion von **7e** mit HBF_4 in CD_2Cl_2

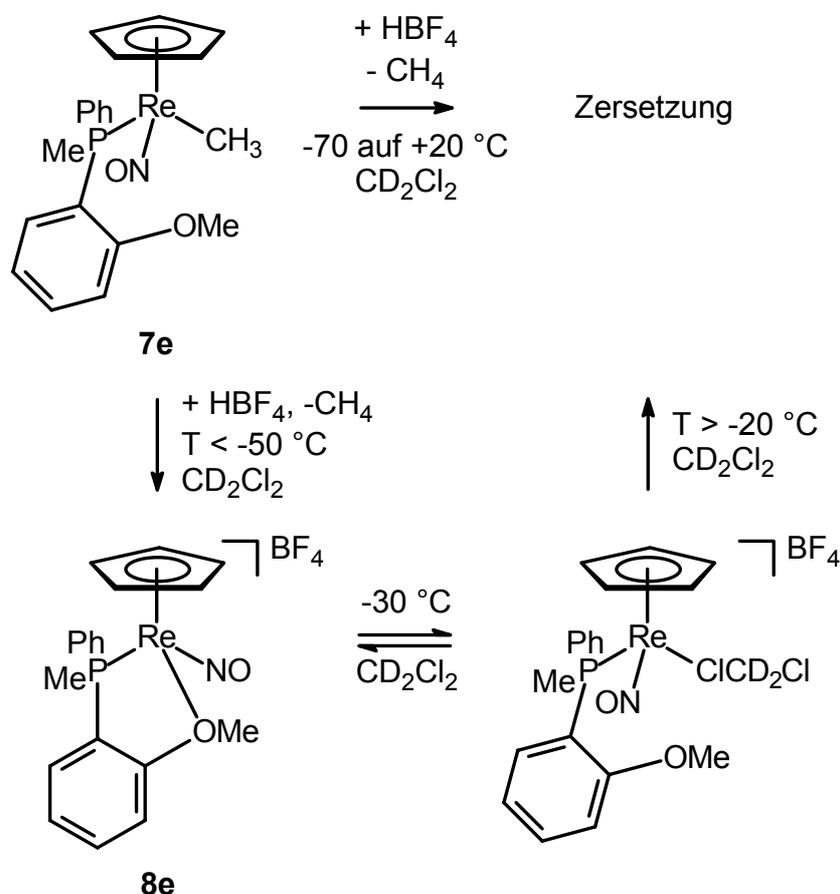


Bei der 1. Messung bei 223 K ist nur ein Unterschuß an HBF_4 zugesetzt. Nach weiterer Zugabe von HBF_4 ist der Edukt-Komplex $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{CH}_3)]$ (**7e**) nicht mehr zu beobachten, dafür können zwei neue Komplexe detektiert werden. Die Signale bei +12 ppm können durch den Tieffeldshift dem intramolekular stabilisiertem diastereomeren Komplex **8e** zugeordnet werden (vergl. Abbildung 14). Der zweite Signalsatz deutet durch die Hochfeldverschiebung auf einen ionischen, aber nicht intramolekular stabilisierten Komplex hin. Während des Erwärmens auf +10 °C bleibt die Intensität des Tieffeld-Signales in etwa konstant, während die Signale bei -12 ppm langsam zunehmen. Bei +10 °C sind beide Peaksätze ungefähr gleich intensiv. Das relative Intensitätsverhältnis bleibt auch nach Stunden bei 20 °C bestehen, allerdings nimmt die absolute Intensität der Signale ab. Nach 24 Stunden ist im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Phosphorsignal mehr detektierbar, was auf die vollständige Zersetzung der intermediär gebildeten Komplexe zurückgeführt werden kann.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist eine bei Temperaturen über -30 °C zu schwache Bindung des Arylether-Sauerstoffs an das Rhenium-Zentralmetall. Der durch die Chelatringöffnung entstehende ungesättigte 16-Valenzelektronen-Komplex

wird zwischenzeitlich durch CD_2Cl_2 stabilisiert. Der Dichlormethan-Komplex seinerseits ist bei höheren Temperaturen nicht stabil und zersetzt sich. J. A. Gladysz konnte dieses Verhalten am Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]\text{BF}_4$ ebenfalls durch Tieftemperatur-NMR-Studien sowie die unabhängige Synthese eines Zersetzungsproduktes verifizieren.^[125] Daß die Zersetzung für das Komplexfragment $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})]\text{BF}_4$ in CD_2Cl_2 länger dauert, kann durch den Aryletherarm begründet werden. Dieser ist zumindest teilweise in der Lage, als Zwei-Elektronendonator zu fungieren, was aus den ^{31}P -NMR-Spektren zweifelsfrei hervorgeht. Somit wirkt er dem Zersetzungsprozeß zumindest teilweise entgegen. Vermutlich liegt bei Temperaturen um $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ein Gleichgewicht zwischen dem Chelatkomplex **8e** und dem Dichlormethan-Addukt vor. Bei längerer Lagerung der Reaktionsmischung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich der Dichlormethan-Komplex und wird so dem Gleichgewicht entzogen. Schema 23 faßt die vermutete Reaktionsfolge zusammen.

Schema 23: Reaktion von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{CH}_3)]$ **7e** mit HBF_4



Die ungünstige Anordnung des Arylether-Restes bietet eine Erklärung für das oben beschriebene Verhalten an. Durch den Aromaten ist eine starre Geometrie der C₂-Brücke vorgegeben, was möglicherweise zu einer gewissen Spannung innerhalb des fünfgliedrigen Chelatrings führt. Weiterhin ist auch die Donorfähigkeit der Arylether-Funktion durch den benachbarten Aromaten herabgesetzt.^[168]

Dies alles ist bei den anderen potentiellen Donoren nicht gegeben. Bei den drei Phosphanen **1b,c** und **f** ist die Rigidität durch die frei drehbare CH₂-Gruppe deutlich geringer. Darüber hinaus sind die freien Elektronenpaare nicht (**1c**) oder nur schwach (**1b,f**) in ein aromatisches System eingebunden. Dies alles macht die weitere Donorfunktion der Phosphane **1b,c** und **f** zu potentiell besseren Liganden.

Leider kommt es bei der Reaktion mit den diastereomeren Komplexen **8c,f** zu keiner kinetischen Diastereomerenanreicherung. Die Zuordnung der Signale für die Diastereomere der Verbindung *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) gelingt durch den Einsatz des diastereomerenangereicherten Eduktes *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7f**). Da sich der *de* im Verlauf der Reaktion nicht ändert, und die Reaktion mit racemischem **7f** zu keiner Isomerenanreicherung führt, kann auch bei einer Variation der Bedingungen nicht erwartet werden, daß ein Isomer bevorzugt gebildet wird.

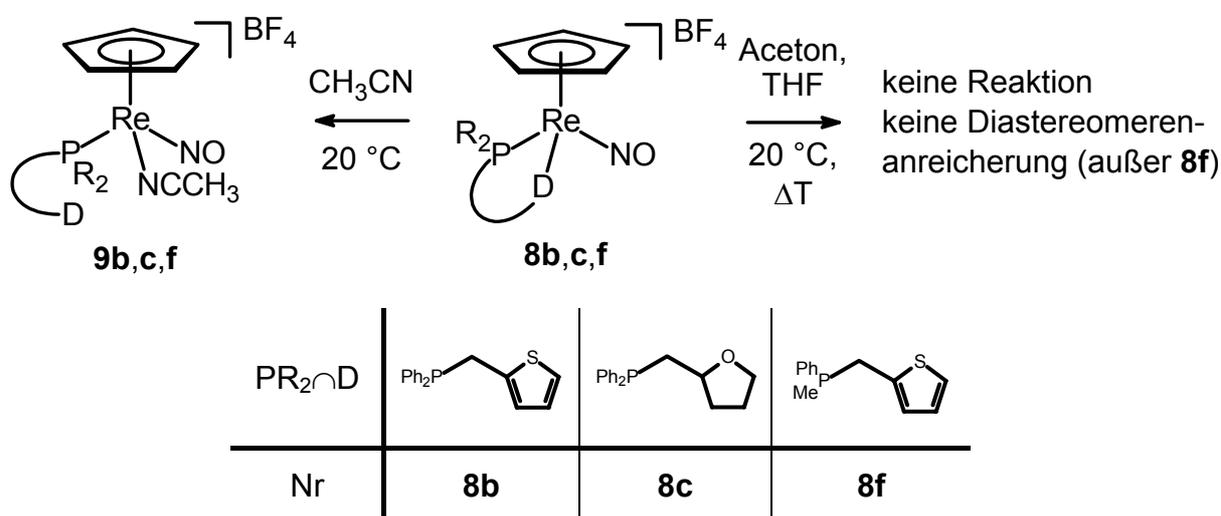
4.5. Untersuchungen zur Stabilität der Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**)

Da die intramolekular stabilisierten Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**) nicht durch die Reaktionsführung bei der Synthese isomerenangereichert dargestellt werden können, wurde versucht, eine thermodynamische Diastereomerenanreicherung zu erreichen. Sofern sich die diastereomeren Enantiomerenpaare in ihrer Energie nur hinreichend unterscheiden, sollte durch Temperaturerhöhung die Anreicherung eines Diastereomers möglich sein. Eine wichtige Grundvoraussetzung ist die Stabilität der Chelatbindung in den verwendeten Lösungsmitteln. Da es sich um kationische Komplexe handelt, ist die Auswahl verwendbarer Lösungsmittel von vornherein auf polare Lösungsmittel wie THF, Aceton und Acetonitril sowie höher siedende Homologe beschränkt. Sie könnten zusätzlich als potentielle Liganden die durch Bruch der Re-Donor-Bindung entstehende 16 Valenzelektronen-Spezies zwischenzeitlich stabilisieren.

Der jeweilige Komplex wurde in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst und 48 Stunden bei 20 °C gerührt. In regelmäßigen Abständen wurden ^{31}P -NMR-Messungen durchgeführt. In einigen Fällen wurden die Substanzen auch unter Rückfluß gerührt. Dabei zeigte sich, daß die Chelatringe thermisch sehr stabil sind. So können **8b,c** und **f** zwei Tage in THF bzw. Aceton gerührt werden, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Dasselbe Ergebnis wird auch nach 6 Stunden Rückfluß in THF erhalten. Einzig mit Acetonitril kommt es zu einer schnellen und irreversiblen Öffnung des Chelatringes unter Ausbildung der entsprechenden Acetonitril-Komplexe. Die Ringöffnung mit Acetonitril für den Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**8c**) verläuft deutlich schneller als für die Komplexe **8b,f** mit Schwefel-Donor. Während für **8c** bereits direkt nach dem Lösen in Acetonitril der Chelatring geöffnet ist, was durch die Hochfeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum gut zu beobachten ist, lassen sich die intramolekular stabilisierten Komplexe **8b** und **8f** direkt nach dem Lösen als einzige Verbindungen detektieren. Im Verlauf einiger Stunden nimmt die Intensität der Signale für die Chelatkomplexe ab, und die sich daraus bildenden Acetonitril-Komplexe können detektiert werden. Nach 4-6 Stunden ist dieser Prozeß abgeschlossen.

Gleichzeitig ist aber auch in keinem Fall eine Diastereomerenanreicherung durch unterschiedliche Energien der Isomere zu beobachten. Lediglich im Falle von **8f** ist mit THF eine Diastereomerenanreicherung zu erzielen, allerdings nur aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Isomere in THF. So kann durch einfaches Rühren in THF ein *de* von 50-70% erreicht werden. Die Anreicherung läßt sich durch Temperaturerhöhung beschleunigen. Schema 24 faßt die Ergebnisse zusammen.

Schema 24: Stabilität der Re-D-Bindung



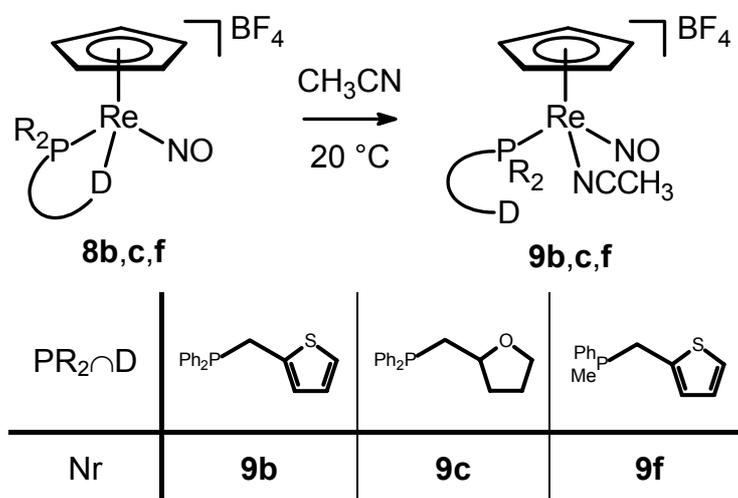
Die Re-D-Bindung in den Komplexen **8b,c** und **f** ist sehr stabil, die Lösungsmittel mit dem Elektronenpaardonor Sauerstoff, THF oder Aceton, sind nicht in der Lage, die Bindung in einer NMR-spektroskopisch faßbaren Menge zu öffnen. Acetonitril hingegen öffnet den Chelatring, wenn auch bei den Komplexen **8b** und **f** nur sehr langsam. Die erhoffte Diastereomertrennung konnte jedoch nicht erzielt werden.

4.6. Synthese der Lösungsmittel-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(Solvens)(PR₃)]BF₄ (**9b,c,e,f,10**)

Um eine Bestätigung für die aus den Stabilitätsversuchen erhaltenen Resultate zu bekommen, wurden die postulierten Rhenium-Acetonitril-Komplexe gezielt dargestellt. Darüber hinaus wurde auch wieder der Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) als Edukt eingesetzt.

Die Darstellung der Acetonitril-Komplexe **9b,c** und **f** gelingt, ausgehend von den intramolekular stabilisierten Komplexen **8b,c** und **f**, durch einfaches Rühren in Acetonitril über Nacht in nahezu quantitativen Ausbeuten (Gleichung 19). Für die Synthese von *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PAMP)]BF₄ (**9e**) wird der Methyl-Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Acetonitril mit HBF₄ behandelt. Wird statt dessen reines THF als Solvens verwendet, so entsteht der THF-Komplex *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) (Gleichung 20). Einige spektroskopische Daten für die Acetonitril-Komplexe sind in Tabelle 18, für den THF-Komplex **10** in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Gleichung 19: Darstellung der Acetonitril-Komplexe **9b,c,f**



Gleichung 20: Darstellung der Solvens-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(S)(PAMP)]BF₄ (**9e,10**)

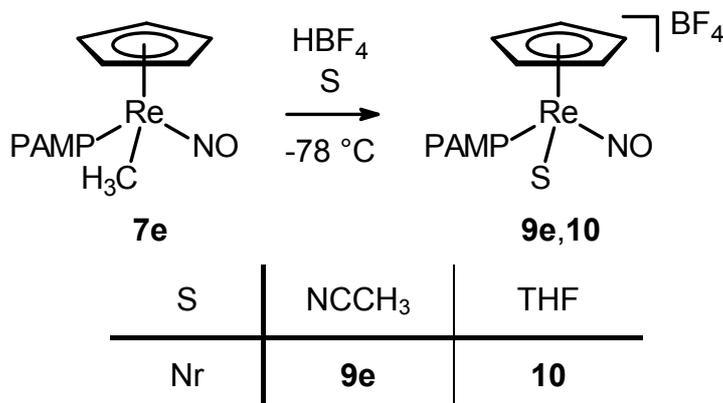


Tabelle 18: IR- und NMR-spektroskopische Daten der Acetonitril-Komplexe **9b,c,e,f**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{b} ν (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{c}		³¹ P-NMR [ppm] ^{c}	¹³ C-NMR [ppm] ^{c}	
		NCCH ₃ (⁵ J(P,H))	Cp		NCCH ₃	Cp ^{d}
9b (90)	1705	2.63 (1.2 Hz)	5.40	9.2	141.3	91.9
9c (82) ^{a}	1702	2.89 (1.2 Hz), 2.95 (1.2 Hz)	5.70, 5.75	1.9 2.7	--- ^{e}	92.7, 92.8
9e (quant.) ^{a}	1705	2.42 (1.5 Hz), 2.63 (1.4 Hz)	5.57, 5.60	-12.1, -11.2	139.5, 140.2	91.3, 91.7
9f (93) ^{a}	1699	2.42 (1.3 Hz) 2.80 (1.3 Hz)	5.44, 5.53	-11.8, -6.9	139.7, 140.8	91.1, 91.4

^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CH₂Cl₂ (**9b,e,f**), in CH₃CN (**9c**); ^{c} in CD₂Cl₂ (**9b,e,f**), in [D₆]-Aceton (**9c**); ^{d} ²J(P,C) = 1 Hz; ^{e} keine Zuordnung möglich

Tabelle 19: IR- und NMR-spektroskopische Daten des THF-Komplexes **10**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{c} ν (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{d} Cp	³¹ P-NMR [ppm] ^{d}	¹³ C-NMR [ppm] ^{d} Cp (² J(P,C))
10 (88) ^{a}	1701	5.97	-6.2	92.5 (1 Hz)
^{b}	1701	5.90	-5.8	93.2 (1 Hz)

^{a} Hauptisomer; ^{b} Nebenisomer; ^{c} in CH₂Cl₂; ^{d} in [D₆]-Aceton

Die Komplexe unterscheiden sich deutlich in Farbe und Stabilität. Während die Thenyl-Phosphan-Komplexe **9b** und **9f** sowie *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PAMP)]BF₄ (**9e**) als gelbe Kristallpulver anfallen, die auch über längere Zeit in chlorierten Lösungsmitteln keine Zersetzung zeigen, ist *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**9c**) ein brauner Feststoff, der sich in chlorierten Lösungen schnell zersetzt, so daß CD₂Cl₂ als Solvens für die NMR-Spektroskopie ungeeignet ist. Aber selbst in [D₆]-Aceton kommt es zu teilweiser Zersetzung von **9c**. *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) wiederum ist ein rosafarbener Feststoff, der ähnlich wie **9c** in chlorierten Lösungsmitteln zur Zersetzung neigt, allerdings in nicht halogenierten Solvenzien relativ beständig ist. Unter Schutzgasatmosphäre sind alle Lösungsmittel-Komplexe **9b,c,e,f** und **10** über Wochen ohne Zersetzung lagerbar.

Die postulierte offene Struktur der hemilabilen Phosphane in den Verbindungen **9b,c,e,f** und **10** wird nicht nur durch den Hochfeldshift der Phosphorresonanz im ³¹P-NMR-Spektrum belegt, sondern auch durch die Kristallstrukturen der Verbindungen *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**9f**) sowie *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**). Das *unlike*-Diastereomer von **9f** kristallisiert in Form von orangegelben Nadeln aus THF/Hexan bei 20 °C (Abbildung 16, Tabelle 20).

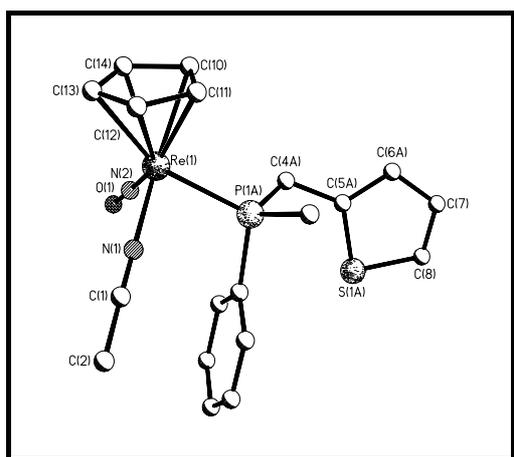


Abbildung 16:

Struktur des Kations von (*R*_{Re}, *S*_P/*S*_{Re}, *R*_P)-

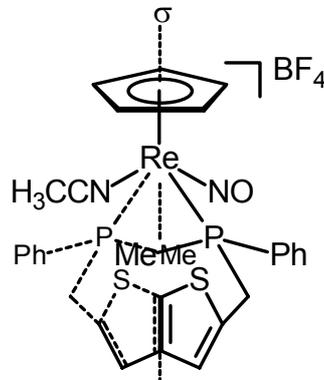
[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄

(**9f**)

Tabelle 20: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Acetonitril-Komplexes **9f**

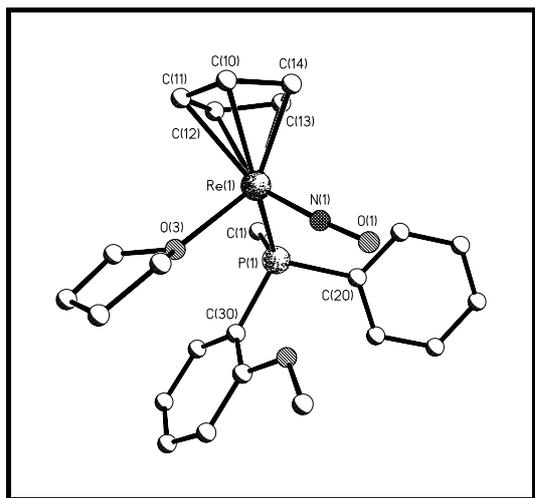
Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(14)	2.216(8)	Re(1)-N(1)-C(1)	176.9(6)
Re(1)-C(12)	2.319(8)	Re(1)-N(2)-O(1)	178.9(5)
Re(1)-P(1A)	2.363(2)	N(1)-Re(1)-N(2)	96.9(2)
Re(1)-N(1)	2.055(6)	P(1A)-Re(1)-N(1)	85.03(17)
N(1)-C(1)	1.125(9)	P(1A)-Re(1)-N(2)	92.86(18)
Re(1)-N(2)	1.760(6)		
N(2)-O(1)	1.192(7)		

Bei der endgültigen Verfeinerung stellte sich jedoch heraus, daß im Kristall ca. 10% des *like*-Diastereomers enthalten waren. Dies zeigt sich in Form einer Fehlordnung, die als Spiegelung des Phosphans zu interpretieren ist (Abbildung 17).

Abbildung 17: Fehlordnung von **9f** im Kristall

Der Vergleich mit der literaturbekannten Struktur des chiralen Nitril-Komplexes (S_{Re}, S_C)-[CpRe(NO)(NCCH(Ph)CH₂CH₃)(PPh₃)]PF₆^[122] zeigt keine gravierenden Unterschiede. Auch hier ist der PReN-(NO)-Winkel größer als der PReN-(Nitril)-Winkel. Nur der NReN-Winkel ist bei **9f** deutlich kleiner (96.9(2)°) als bei dem chiralen Komplex (102.9(3)°).

Das *like*-Diastereomer von **10** kristallisiert in Form roter Kristalle aus Dichlormethan/THF bei -30 °C (Abbildung 18, Tabelle 21).

**Abbildung 18:**

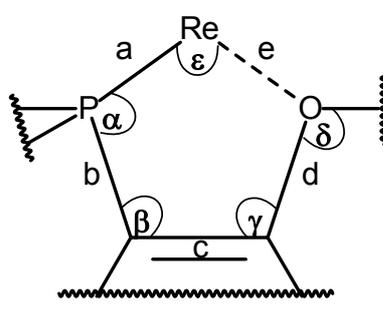
Struktur des Kations von $(R_{Re}, R_P/S_{Re}, S_P)$ -
 $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
 $(\mathbf{10} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des THF-Komplexes **10**

Bindung	Abstand [Å]	Eckpunkte	Winkel [°]
Re(1)-C(11)	2.350(8)	Re(1)-N(1)-O(1)	176.0(7)
Re(1)-C(14)	2.177(8)	N(1)-Re(1)-O(3)	96.9(3)
Re(1)-P(1)	2.3864(18)	N(1)-Re(1)-P(1)	90.8(2)
Re(1)-O(3)	2.146(5)	P(1)-Re(1)-O(3)	87.60(14)
Re(1)-N(1)	1.749(7)		
N(1)-O(1)	1.196(9)		

Die Struktur des THF-Komplexes **10** ist im Vergleich zur Struktur des Acetonitril-Komplexes **9f** interessanter, da hier der Fall vorliegt, daß zwei Sauerstofffunktionen um die freie Koordinationsstelle am Rhenium konkurrieren. Normalerweise sollte der Chelateffekt überwiegen und in Lösung der THF-Ligand verdrängt werden, vor allem, da als Lösungsmittel für die Kristallisation Dichlormethan verwendet wurde. Die in Kapitel 4.4. geäußerte Vermutung, daß der Arylether-Ligand als σ -Donor aus elektronischen Gründen nicht stark genug ist bzw. daß der Sauerstoff-Donor aufgrund sterischer Zwänge nicht nahe genug an das Zentralmetall herankommt, kann mit dieser Struktur überprüft werden.

Durch die Verknüpfung der beiden Donorfunktionen in PAMP über den Aromaten besitzt das System ein starres Grundgerüst. Verdrillung, Stauchung oder Streckung sind entlang der PCCO-Einheit kaum möglich. So kann man grob den Abstand einschätzen, den der Arylether-Ligand zum Rheniummetall besitzt (Schema 25).

Schema 25: Abschätzung der intramolekularen Bindungslänge für **8e**


Abstand [Å]	Winkel [°]
$a = 2.3864(18)$	$\alpha = 116.6(2)$
$b = 1.825(7)$	$\beta = 117.5(6)$
$c = 1.387(10)$	$\gamma = 117.5(8)$
$d = 1.338(9)$	$\delta = 119.7(7)$
$e = 2.146(5)$ Re-O(THF)	$\epsilon = 87.60(14)$ P-Re-O(THF)

Klar ist, daß sich die Bindungsparameter a , b , c , d , α , β und γ kaum ändern können. Dazu kommt, daß aufgrund der pseudotetraedrischen Struktur der Winkel P-Re-O einen Wert um 90° einnehmen muß. Dies alles führt dazu, daß der Abstand zwischen Rhenium und Sauerstoff in erster Näherung die Summe der Bindungslängen a und b abzüglich d beträgt, was auf $2.39 + 1.83 - 1.34 = 2.88$ Å hinausläuft. Die Distanz zwischen Rhenium und Arylether-Sauerstoff ist somit rund 0.75 Å größer, als der aus der Kristallstruktur ermittelte Abstand Re-O(THF) von 2.15 Å.

Zu dieser räumlich ungünstigen Konstellation kommt noch die durch den benachbarten Arylring verminderte Basizität der Methoxy-Gruppe. Beides zusammen führt dazu, daß ein Ringschluß zwar stattfinden kann, diese Bindung aber nicht stabil genug ist, sofern andere Donoren zur Verfügung stehen.

Als weiterer Punkt fällt auf, daß bei den Komplexen **8b,c** und **f** selbst in siedendem THF sich nicht der Chelatring unter Ausbildung des entsprechenden THF-Komplexes öffnet. Mit den Phosphanen $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$ (**1b**), $\text{rac-PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ (**1c**) und $\text{rac-P(Ph)(Me)(CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S)}$ (**1f**) können somit recht stabile Chelatringe gebildet werden. Im Gegensatz dazu fungiert PAMP nur sehr schlecht als zweizähniger Ligand. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den bereit in Kapitel 4.4. diskutierten Resultaten der Tieftemperatur-NMR-Messungen.

4.7. Synthese der Thiolat-Komplexe rac -[CpRe(NO)(PR₃)(SCH₂R)]

In Anlehnung an frühere Arbeiten von W. A. Schenk und N. Burzlaff können Thiolat-Komplexe des Typs rac -[CpRe(NO)(PR₃)(SR)] unter sauren Bedingungen, ausgehend vom Methyl-Komplex rac -[CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)], dargestellt werden. Alternativ hierzu ist es möglich, im basischen Milieu die gewünschten Komplexe zu synthetisieren. Hierbei fungiert der THF-Komplex rac -[CpRe(NO)(THF)(PR₃)]BF₄ als Ausgangsmaterial.^[69,70,134]

Umsetzungen zu Thiolat-Komplexen wurden nur für die Komplexe mit NMDPP (**1d**), rac -PAMP (**1e**) und rac -P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₉S) (**1f**) als Phosphan-Liganden durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Synthesestrategien getestet.

4.7.1. Darstellung des Benzylthiolat-Komplexes rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)] (**11a**) aus rac -[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)] (**6d**)

In Kapitel 4.3. wurde ausführlich erläutert, daß der Komplex rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die Umsetzung mit *in situ* generiertem **7d** mit Benzylthiol in Toluol führt nach säulenchromatographischer Reinigung zu Komplex **11a**, allerdings in nur sehr unbefriedigender Ausbeute (Gleichung 21, Tabelle 22).

Gleichung 21: Darstellung von rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)] (**11a**)

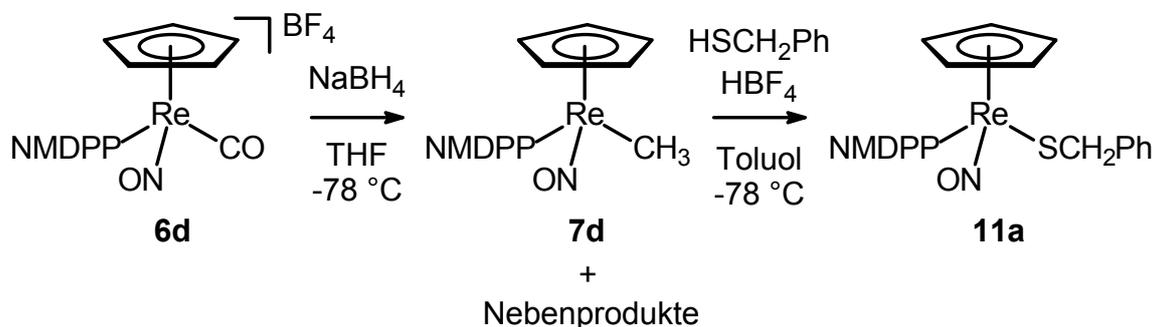
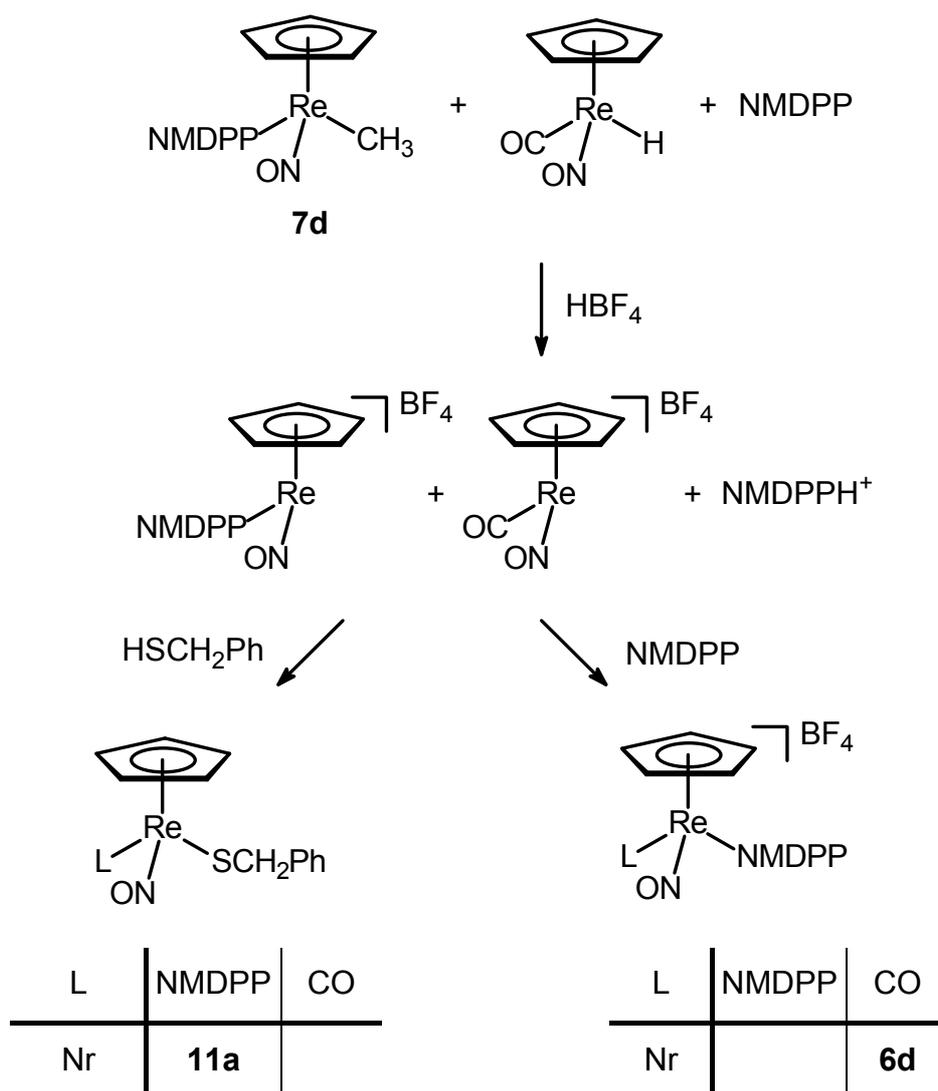


Tabelle 22: IR- und NMR-spektroskopische Daten von **11a**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{b} ν (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{c}		³¹ P-NMR [ppm] ^{c}	¹³ C-NMR [ppm] ^{c}	
		SCH ₂	Cp		SCH ₂ (³ J(P,C))	Cp
11a (26%) ^{a}	1655	3.91, 4.19 ^{d} ,	4.53,	14.8,	47.0 (6 Hz),	91.3
		4.03	4.59	15.1	48.0 (6 Hz)	
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in Hexan; ^{c} in C ₆ D ₆ ; ^{d} AB-System, ² J(H,H) = 12.9 Hz						

Die unbefriedigende Ausbeute kann durch die Nebenprodukte bei der Synthese des Methyl-Komplexes erklärt werden. Neben dem gewünschten Komplex **7d** entsteht freies NMDPP (**1d**), NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃), sowie *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)]. Da das Thiol nicht sauer genug ist, um den Methyl-Komplex zu protonieren und damit die Reaktion in Gang zu setzen, muß HBF₄ als externe Protonenquelle im Überschuß zugesetzt werden. Ein Teil der eingesetzten Säure kann durch das freie NMDPP (**1d**) und NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃) unter Ausbildung des Phosphoniumsalzes abgefangen werden.

Da der Wasserstoff in *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] hydridischen Charakter hat,^[114,115] führt die Reaktion mit H⁺ vermutlich unter H₂-Abspaltung zur Ausbildung des kationischen Fragmentes [CpRe(CO)(NO)]⁺, was seinerseits wieder eine Lewisäure darstellt und mit dem zugesetzten Thiol reagieren kann. Daß das Fragment [CpRe(CO)(NO)]⁺ in diesem Sinne reagieren kann, konnten W. A. Schenk und N. Burzlaff mit der gezielten Synthese von Komplexen des Typs *rac*-[CpRe(CO)(NO)(SCH₂R)] (R = Me, Ph, C₆H₄*p*-Cl, C₆H₄*p*-OMe) zeigen. Für die Darstellung dieser Komplexe diente der Methyl-Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(CH₃)] als Edukt, der Hydrido-Komplex wird vermutlich analog reagieren.^[134] Da neben dem Thiol als möglichem Liganden auch noch Phosphan vorliegt, ist zusätzlich die Bildung des kationischen Bis(phosphan)-Komplexes möglich. Die denkbaren Reaktionswege sind in Schema 26 zusammengefaßt.

Schema 26: Denkbare Reaktionen bei der Umsetzung von **7d**

Der Thiolat-Komplex **11a** kann als orangefarbenes Pulver isoliert werden. Er ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, auch in Hexan, bei 20 °C gut löslich und unter Schutzgasatmosphäre über Wochen haltbar.

Aufgrund der Chiralitätszentren sollten die SCH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum als AB-Systeme erscheinen. Dies gilt nur für ein Diastereomer, wobei die geminale Kopplung mit 12.9 Hz im Bereich bereits bekannter Rhenium-Thiolat-Komplexe liegt.^[69,70,134] Für das zweite Isomer kann lediglich ein sehr breites Singulett detektiert werden, was darauf schließen lässt, daß die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen nahezu identisch sind. Die äußeren Linien sind dann nicht mehr zu detektieren.

Durch die diskutierte Problematik bei der Synthese wurde stellvertretend für andere Thiole nur der Benzylthiolat-Komplex dargestellt, um die Reaktivität zu überprüfen.

Wegen der schlechten Zugänglichkeit des Komplexes wurden keine weiteren Reaktionen untersucht.

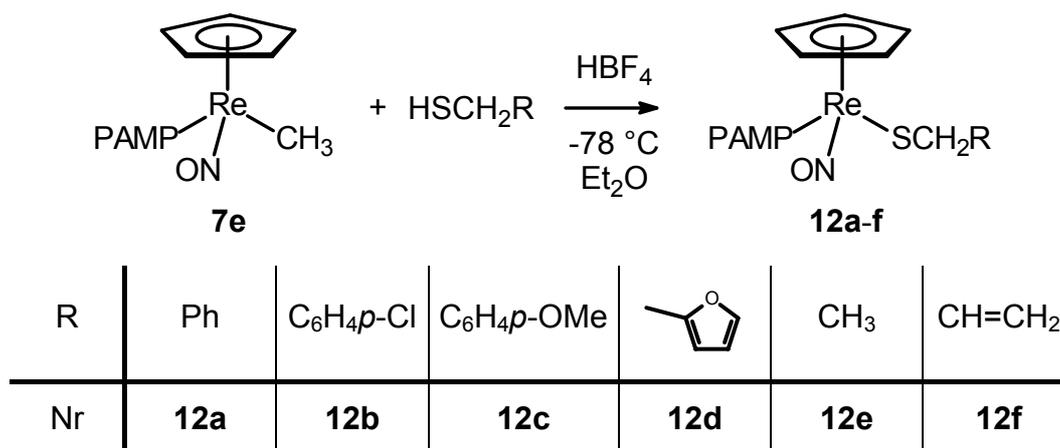
4.7.2. Darstellung der Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) aus *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**)

Die Darstellung der PAMP-Thiolat-Komplexe ausgehend von **7e** erfolgte in ähnlicher Weise wie die Synthese der Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(SR')] (R = Ph, *i*-Pr, OPh).^[69,70,134] Bei den Reaktionen stellte sich heraus, daß Toluol als Lösungsmittel nur bei Thiolen, die keine zusätzliche Donorfunktion tragen, geeignet war. Umsetzungen mit Furan-2-methanthiol oder *p*-Methoxybenzylthiol lieferten immer Mischungen, die neben dem erwarteten Produkt auch eine größere Menge einer kationischen Verbindung enthielt. Auffällig dabei war, daß die Bildung des Nebenproduktes in direktem Zusammenhang mit der Menge eingesetzter HBF₄ stand. Je mehr HBF₄ in der Reaktionsmischung vorhanden war, desto mehr kationischer Komplex wurde gebildet, was sich durch die NO-Valenzschwingung IR-spektroskopisch sowie durch die Verschiebung der Phosphoratome im ³¹P-NMR-Spektrum eindeutig belegen ließ. Im Gegensatz zu den publizierten Resultaten führte die säulenchromatographische Reinigung zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Wird die Säure nicht im Überschuß, sondern in katalytischer Menge zugegeben, können die Thiolat-Komplexe in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden, wobei auf die anschließende Säulenchromatographie verzichtet werden kann. Auf diesem Wege sind die Komplexe wegen anhaftendem Lösungsmittel aber nur schwer elementaranalysenrein zu erhalten. Deshalb wurde nach alternativen Synthesewegen gesucht.

Als Ersatz für Toluol bietet sich Diethylether an. Im Gegensatz zu Dichlormethan kommt es zu keinen Nebenreaktionen.^[69,125,128] Durch den niedrigen Siedepunkt ist Diethylether im Vergleich zu Toluol oder dem ebenfalls als Lösungsmittel einsetzbaren Chlorbenzol^[128,137] einfacher im Vakuum zu entfernen. Außerdem ist Diethylether, im Gegensatz zu THF, nicht in der Lage, auf diesem Wege die entsprechenden Solvens-Komplexe zu bilden.^[129]

Die Reaktion des Methyl-Komplexes **7e** in Diethylether mit Thiolen und stöchiometrischen Mengen an HBF₄ führt nach Aufarbeitung in guten Ausbeuten zu den Thiolat-Komplexen **12a-f** (Gleichung 22, Tabelle 23).

Gleichung 22: Darstellung der PAMP-Thiolat-Komplexe **12a-f****Tabelle 23:** IR- und NMR-spektroskopische Daten der PAMP-Thiolat-Komplexe **12a-f**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{b} v (NO)	¹ H-NMR [ppm] ^{c}		³¹ P-NMR [ppm] ^{c}	¹³ C-NMR [ppm] ^{c}	
		SCH ₂	Cp		SCH ₂ (³ J(P,C))	Cp (² J(P,C))
12a (87) ^{a}	1641	3.99, 4.17 ^{d} 3.99, 4.18 ^{d}	4.78, 4.81	-7.1, -2.9	47.5 (8 Hz), 47.6 (8 Hz)	90.4, 90.4
12b (70) ^{a}	1642	3.84, 3.93 ^{d} 3,84, 3.94 ^{d}	4.76, 4.79	-7.3, -3.2	46.8 (9 Hz), 46.9 (8 Hz)	90.3, 90.4
12c (68) ^{a}	1639	3.99, 4.18 ^{e} 3.99, 4.18 ^{e}	4.81, 4.84	-7.0, -2.8	46.9 (8 Hz), 47.0 (7 Hz)	90.4, 90.4
12d (84) ^{a}	1643	4.02, 4.15 ^{f} 4.02, 4.16 ^{f}	4.82, 4.85	-7.1, -3.1	39.2 (8 Hz), 39.3 (8 Hz)	90.5 (1 Hz), 90.6 (1 Hz)
12e (73) ^{a}	1638	3.02, 3.30 ^{g} 3.02, 3.30 ^{g}	4.83, 4.86	-6.9, -2.9	36.7 (9 Hz), 36.7 (9 Hz)	90.4 (1 Hz), 90.5 (1 Hz)
12f (74) ^{a}	1640	3.03-3.71 ^{h}	4.85, 4.88	-6.9, -2.9	46.3, 46.3	90.5 (2 Hz), 90.5 (1 Hz)

^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CH₂Cl₂; ^{c} in C₆D₆; ^{d} AB-System, ²J(H,H) = 12.6 Hz; ^{e} AB-System, ²J(H,H) = 12.7 Hz; ^{f} AB-System, ²J(H,H) = 14.2 Hz; ^{g} ABX₃-System, ²J(H,H) = 12.2 Hz, ³J(H,H) = 7.3 Hz; ^{h} Multiplett

Alle Verbindungen sind orangegelbe oder gelbe Pulver, die mit Ausnahme von Petrolethern in allen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Komplexe zeigen auch in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan über Stunden keine Zersetzung und sind somit ähnlich stabil wie die racemischen Vertreter *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(SCH₂R')] (R = Ph, *i*-Pr, OPh).^[69,134]

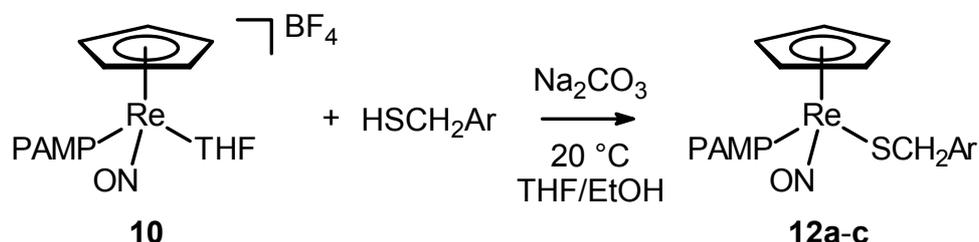
Die Methylen-Protonen der SCH₂-Gruppe spalten in den Komplexen **12a-d** aufgrund der Stereozentren am Metall und am Phosphor in ein Dublett von AB-Systemen auf, wobei die Signale auf der einen Seite des AB-Systems zusammenfallen. Alle Werte liegen bei 12-13 Hz, einzig Komplex **12d** mit dem Furfurylrest hat eine geminale CH₂-Kopplung von 14.2 Hz. Dies wurde aber schon früher bei dem Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PPh₃)(SCH₂C₄H₃O)] beobachtet und ist daher nicht weiter auffällig.^[69] Im Falle von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂CH₃)] (**12e**) führt die benachbarte Methylgruppe zu einer weiteren Aufspaltung. Für die diastereomeren SCH₂-Protonen wird so ein Dublett von Quartetts von AB-Systemen gefunden. Für den Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂CH=CH₂)] (**12f**), wo ein Dublett von Dubletts von AB-Systemen erwartet wird, ist die Kopplung nicht mehr auflösbar, so daß die SCH₂-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum lediglich als Multipllett interpretiert werden können.

4.7.3. Darstellung der Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) aus *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**)

Ein weiterer Weg zur Darstellung der Thiolat-Komplexe ist die Substitution von THF aus Komplex **10**. Der Vorteil dieser Synthese liegt vor allem in der nahezu pH-neutralen Arbeitsweise, da lediglich Na₂CO₃ als Hilfsbase verwendet werden muß. Die Reaktion erfolgt in einem THF/Ethanol-Gemisch bei 20 °C, da der THF-Komplex **10** in reinem THF kaum löslich ist. Nachteil der Synthese ist die zusätzliche Stufe, die benötigt wird. Dieser Aufwand ist dennoch gerechtfertigt, da die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Thiolat-Komplexe direkt aus dem Methyl-Komplex **7e** nicht ohne Probleme auf z. B. hochfunktionalisierte Thiole übertragen werden können. Besonders säureempfindliche Reste wie etwa Ester können bei der Verwendung von HBF₄ zu unerwünschten Reaktionen neigen, was alternative Darstellungsmethoden attraktiv macht.^[70]

Für die Reaktion von *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) wurden unterschiedlich substituierte Benzylthiole eingesetzt (Gleichung 23, Tabelle 24).

Gleichung 23: Synthese der PAMP-Benzylthiolat-Komplexe **12a-c** aus **10**



Ar	Ph	C ₆ H ₄ <i>p</i> -Cl	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe
Nr	12a	12b	12c

Tabelle 24: NO-Valenzschwingungen der PAMP-Benzylthiolat-Komplexe **12a-c**

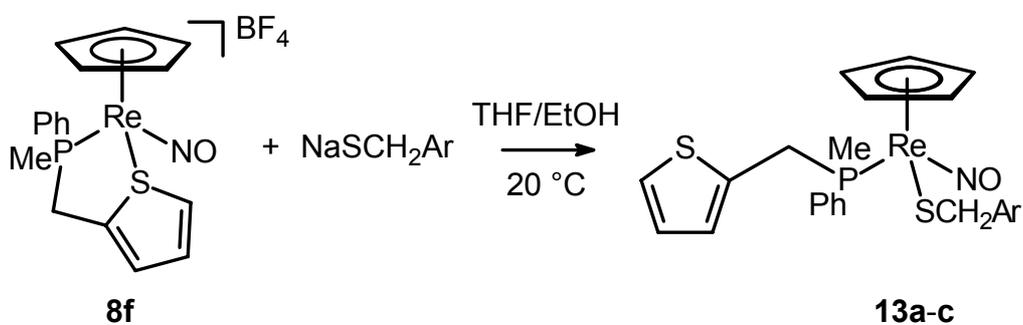
Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{b} v (NO)
12a (61) ^{a}	1647
12b (74) ^{a}	1647
12c (69) ^{a}	1643
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in THF	

Die Reaktion ist binnen einer Stunde abgeschlossen, was optisch durch eine Farbänderung sowie ein Aufklaren der Reaktionsmischung erkennbar ist. Nach Aufarbeitung erhält man die Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) als orangegelbe Pulver. Die mäßigen bis guten Ausbeuten sind nahezu identisch mit denen der säurevermittelten Synthese. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den in Tabelle 23 angegebenen Werten.

4.7.4. Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ar)] (**13a-c**) aus *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**)

Weiterhin wurde auch der intramolekular stabilisierte kationische Komplex *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) als Edukt für die Darstellung von Arylthiolat-Komplexe verwendet. Ähnlich wie beim THF-Komplex **10** kann hier bei der Synthese auf HBF₄ verzichtet werden. Im Gegensatz zur Reaktion von **10** mit Thiolen wurde nicht Na₂CO₃ als Base verwendet. Grund hierfür war der Chelating, der geöffnet werden mußte. Da Thiole vermutlich als Liganden nicht stark genug sind, um die Metall-Thioether-Bindung, die zusätzlich durch den Chelateffekt noch verstärkt wird, zu öffnen, wurden Natriumthiolate eingesetzt. Diese wurden in Ethanol mit Natrium *in situ* generiert und die ethanolischen Thiolatlösung zur THF-Suspension von **8f** gegeben. Das entsprechende Kontrollexperiment mit Na₂CO₃ als Base wurde nicht durchgeführt, da die Reaktionen mit Natriumthiolaten glatt und nebenproduktfrei verliefen. Ähnlich wie bei der Darstellung der Thiolat-Komplexe **12a-c** aus dem Komplex *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) kann der Fortgang der Reaktion optisch verfolgt werden, da **8f**, wie auch **10**, im verwendeten Lösungsmittelgemisch THF/Ethanol kaum löslich ist. Die neutralen Produkt-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ar)] (**13a-c**) hingegen sind gut THF-löslich, so daß es im Reaktionsverlauf zu einem Aufklaren der Reaktionsmischung kommt. Nach Aufarbeitung erhält man die Benzylthiolat-Komplexe **13a-c** in mäßigen bis guten Ausbeuten. Gleichung 24 zeigt die Reaktion, die Tabellen 25 und 26 enthalten wichtige analytische Daten der Produkte.

Gleichung 24: Synthese der Benzylthiolat-Komplexe **13a-c**



Ar	Ph	C ₆ H ₄ <i>p</i> -Cl	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe
Nr	13a	13b	13c

Tabelle 25: IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Benzylthiolat-Komplexe **13a-c**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{d} ν (NO)	^{31}P -NMR [ppm] ^{e}
13a {a}	1647	-6.4
(70) {b}	1647	-6.5
13b {a}	1648	-6.5
(53) {b}	1648	-6.7
13c (70) ^{c}	1646	-6.4, -6.4
{a} Hauptisomer; {b} Nebenisomer; {c} beide Diastereomere; {d} in THF; {e} in C_6D_6		

Tabelle 26: ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Benzylthiolat-Komplexe **13a-c**

Verb.	^1H -NMR [ppm] ^{d}			^{13}C -NMR [ppm] ^{d}		
	SCH ₂	PCH ₂	Cp	SCH ₂ ($^3J(\text{P,C})$)	PCH ₂ ($^1J(\text{P,C})$)	Cp
13a	{a} 4.31, 4.46 ^{f}	4.16, 4.18 ^{g}	4.62	47.3 (8 Hz)	30.4 (28 Hz)	89.9 ^{e}
	{b} 4.28, 4.46 ^{h}	4.09, 4.56 ^{i}	4.64	46.9 (8 Hz)	31.7 (30 Hz)	89.6 ^{e}
13b	{a} 3.72-4.23 ^{j}		4.60	46.6 (8 Hz)	30.5 (28 Hz)	89.9 ^{e}
	{b} 3.72-4.23 ^{j}		4.62	46.2 (8 Hz)	31.7 (30 Hz)	89.6 ^{e}
13c {c}	3.98, 4.16 ^{k} , 4.00, 4.19 ^{m}	3.80, 4.28 ^{l} , 3.87, 3.90 ^{n}	4.65, 4.67	46.3 (8 Hz), 46.6 (8 Hz)	30.5 (28 Hz), 31.7 (30 Hz)	89.6 ^{e} , 89.9 ^{e}
	{a} Hauptisomer; {b} Nebenisomer; {c} beide Diastereomere; {d} in C_6D_6 ; {e} $^2J(\text{P,C}) = 1$ Hz; {f} AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 11.5$ Hz; {g} ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.3$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 9.0$ Hz; {h} AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 11.7$ Hz; {i} ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 8.4$ Hz; {j} Multiplett; {k} AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.7$ Hz; {l} ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 8.2$ Hz; {m} AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.8$ Hz; {n} ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 9.0$ Hz					

Durch den Einsatz des diastereomerenangereicherten Eduktes **8f** können bei den Komplexen **13a** und **13b** die Signale anhand der unterschiedlichen Intensitäten dem jeweiligen Isomer zugeordnet werden. Bei **13c** gelingt dies nicht, der Komplex kann nur als 1:1-Gemisch der beiden Diastereomere isoliert werden. Ob die Racemisierung während der Reaktion abläuft, oder ob sich das Hauptisomer während der Aufarbeitung in größeren Mengen zersetzt bzw. durch die Aufarbeitung entfernt wird, kann nicht nachvollzogen werden. Da die Komplexe **13a** und **13b** weiter mit Diastereomernüberschuß isoliert werden, ist die erste Möglichkeit, die Racemisierung während der Reaktion, eher unwahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen **13a-c** sind gelbe bis orangegelbe Pulver, die unter Schutzgasatmosphäre über Wochen stabil sind. Sie sind außer in gesättigten Kohlenwasserstoffen in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich. Gegenüber chlorierten Lösungsmitteln sind sie ähnlich stabil wie die Komplexe **12a-f**. Die NO-Valenzschwingung liegt im erwarteten Bereich, auch die Phosphorverschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen keine Besonderheiten. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die beiden Methylengruppen SCH_2 und PCH_2 im ähnlichen Verschiebungsbereich von ca. 4 ppm. Durch die geminalen Kopplungen erscheint die SCH_2 -Gruppe als AB-System, die PCH_2 -Gruppe wegen der zusätzlichen Phosphorkopplung als ABX-System. Durch die Diastereomere kommt es zur Ausbildung zweier AB- und zweier ABX-Systeme, die überlagern. Für die Komplexe **13a** und **13c** sind die Signalsätze noch auflösbar, bei **13b** hingegen können die überlagerten Peaks nur als Multipllett interpretiert werden.

Trotz des Einsatzes von Natriumthiolat als Nucleophil kommt es nicht zur Deprotonierung der benzyllischen Stellung am Phosphan. Die $\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ -Methylengruppe ist somit nicht sauer genug, um mit der Base zu reagieren und unerwünschte Folgereaktionen einzugehen. Sofern keine basenempfindlichen Gruppen im Thiol vorliegen, kann die Reaktion mit Natriumethanolat als Base problemlos durchgeführt werden.

4.8. Synthese der Thioaldehyd-Komplexe *rac*- [CpRe(NO)(PR₃)(S=C(H)Ar)]BF₄

4.8.1. Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe *rac*- [CpRe(NO)(PAMP)(S=C(H)Ar)]BF₄ (**14a-c**)

Ausgehend von den Thiolat-Komplexen **12a-c** wurde versucht, die entsprechenden Thioaldehyd-Komplexe zu generieren. Durch formale Hydridabstraktion an der dem Schwefel benachbarten Methylengruppe mittels [Ph₃C]PF₆ oder [Cp₂Fe]PF₆ wurden bereits erfolgreich Ruthenium^[77]- und Rhenium-Thioaldehyd-Komplexe^[14,69] synthetisiert. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden die Benzylthiolat-Komplexe **12a-c** mit [Ph₃C]BF₄ bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Noch während des Erwärmens auf 20 °C konnte eine Farbveränderung von gelb nach rotbraun beobachtet werden, und nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether konnten die Thioaldehyd-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(S=C(H)Ar)]BF₄ (**14a-c**) in guten bis sehr guten Ausbeuten als rotbraune (**14a,c**) bzw. rotviolette (**14b**) Pulver isoliert werden (Gleichung 25, Tabelle 27 und 28). Eine säulenchromatographische Aufreinigung wie bei den Ruthenium-Komplexen ist nicht erforderlich.

Gleichung 25: Darstellung der PAMP-Thiobenzaldehyd-Komplexe **14a-c** durch Hydridabstraktion

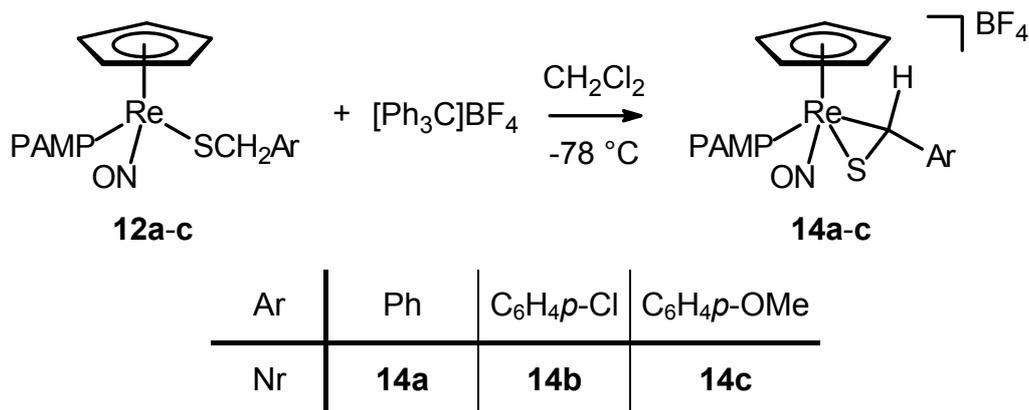


Tabelle 27: IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **14a-c**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{b} ν (NO)	^{31}P -NMR [ppm] ^{c}
14a (quant.) ^{a}	1750 (s)	-12.3, -10.0
14b (80) ^{a}	1750 (s), 1713 (w)	-12.3, -10.0
14c (96) ^{a}	1748 (s)	-12.5, -10.1
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CH_2Cl_2 ; ^{c} in CD_2Cl_2		

Tabelle 28: ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **14a-c**

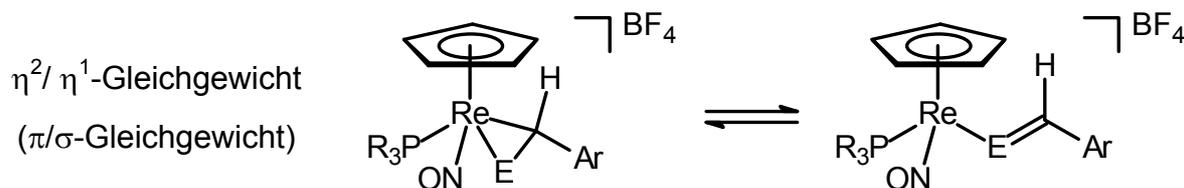
Verb.	^1H -NMR [ppm] ^{b}		^{13}C -NMR [ppm] ^{b}	
	Cp ($^3J(\text{P},\text{H})$)	S=C(H)Ar	S=C(H)Ar	Cp
14a ^{a}	5.93 (1.0 Hz), 5.97 (0.9 Hz)	6.69-6.79 ^{c}	51.4, 51.9	99.5, 100.2
14b ^{a}	5.95 (1.1 Hz), 5.99 (0.9 Hz)	6.64-6.80 ^{c}	49.9, 50.5	99.7, 100.4
14c ^{a}	5.90 ^{d} , 5.94 ^{d}	6.69-6.91 ^{c} , 8.51-8.54 ^{d}	52.2 ^{d} , 52.7 ^{d}	99.4, 100.1
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CD_2Cl_2 ; ^{c} Multipllett; ^{d} breites Singulett				

Die Reaktion der Thiolat-Komplexe mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ ist nur formal eine Hydridabstraktion. Vielmehr handelt es sich um eine Folge von ein-Elektron-Oxidation und anschließender H-Radikal-Übertragung.^[77] Dieser vorgeschlagene Mechanismus wird durch cyclovoltametrische Messungen sowie durch die Tatsache gestützt, daß die Reaktion auch mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ abläuft, einem ein-Elektron-Oxidationsmittel.^[14,77]

Unter Schutzgasatmosphäre sind die Komplexe **14a-c** über Wochen stabil. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich, und auch in Lösung sind sie über mehrere Tage stabil. Der Thioaldehyd-Wasserstoff kann für alle Komplexe im ^1H -NMR-Spektrum nur als Multipllett interpretiert werden, da ein Aryl-Wasserstoff-Signalsatz des PAMP-Liganden ebenfalls im selben chemischen Verschiebungsbereich seine Resonanz aufweist.

Die spektroskopischen Daten sprechen für eine bevorzugte *side-on*-Koordination des Thioaldehyds an das Rhenium-Fragment. Dennoch scheint auch die η^1 -Form in größerem Maße in Lösung vorzuliegen. Hinweise darauf kommen sowohl aus den IR- als auch den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. So ist bei den Komplexen **14a,c** immer eine Verbreiterung des IR-Signals bei niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen, bei **14b** ist sogar ein schwacher Peak bei 1713 cm^{-1} detektierbar. Die NO-Valenzschwingung verhält sich analog der CO-Valenzschwingung und reagiert sehr sensibel auf elektronische Veränderungen am Metall. Liegt eine η^2 -Koordination des Thioaldehyds vor, so wird Elektronendichte vom Metall in das π^* -Orbital der C=S-Doppelbindung doniert. Im Falle der η^1 -Koordination überwiegt die Donorbindung eines freien Elektronenpaares am Schwefel in ein leeres Metall-d-Orbital, was die Elektronendichte am Metall erhöht (vergl. Kapitel 2.4., Schema 10). Dementsprechend ist bei der *side-on*-Koordination die NO-Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben, da weniger Elektronendichte am Metall für die [M]-NO-Rückbindung zur Verfügung steht. Im Umkehrschluß führt die *end-on*-Koordination des Thioaldehydes zu einer Verschiebung der NO-Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen. Obwohl bei den bisher charakterisierten Thioaldehyd-Komplexen $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ ^[93] und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{PF}_6$ ^[69] noch kein spektroskopischer Hinweis auf das Vorliegen beider Koordinationsweisen gefunden wurde, läßt die Reaktivität der Komplexe auf ein schnelles η^1/η^2 -Gleichgewicht in Lösung schließen.^[14] Die Zuordnung der verbreiterten IR-Signale für **14a,c** sowie der schwachen Bande bei 1713 cm^{-1} für **14b** als η^1 -Isomer wird durch die Ergebnisse von Aldehyd-Komplexen des Typs $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{R})]^+$ gestützt.^[169-172] Der Vergleich der IR-spektroskopischen Daten von **14b** mit $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ ^[172] belegt die Vermutung, daß in Lösung beide Isomere vorliegen (Schema 27).

Schema 27: η^1/η^2 -Gleichgewicht und seine Auswirkung auf die NO-Valenzschwingung

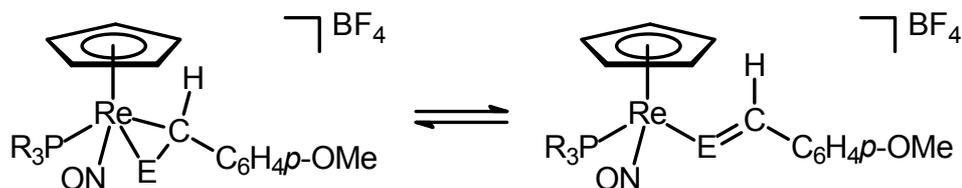


R ₃ P	E	Ar	IR [cm ⁻¹] ν (NO) (CH ₂ Cl ₂)	
Ph ₃ P	O	Ph	1739	1702
PAMP	S	C ₆ H ₄ <i>p</i> -Cl	1750	1713

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Phosphane und Elemente E (O und S) liegen die Werte relativ zueinander in vergleichbarem Abstand, was die Zuordnung der IR-Signale bestätigt.

Ein weiterer Hinweis zu der in Lösung vorliegenden Isomerie kann für Verbindung **14c** aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren entnommen werden. Neben der für die η^2 -Koordination typischen Verschiebung des Thioaldehyd-Wasserstoffs im ¹H-NMR-Spektrum von ca. 6.8 ppm ist tieffeldverschoben ein schwaches, breites Signal zu detektieren. Die chemische Verschiebung von ca. 8.5 ppm deutet auf das σ -Isomer hin. Auch die Cp-Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind ungewöhnlich breit. Darüber hinaus ist im ¹³C-NMR-Spektrum der Signalsatz für die Thioaldehyd-Kohlenstoffatome der beiden Diastereomere extrem verbreitert, was ebenfalls ein Hinweis auf eine fluktuierende Struktur ist. J. A. Gladysz konnte zeigen, daß die entsprechende PPh₃-substituierte Aldehyd-Verbindung bevorzugt als η^1 -Isomer vorliegt.^[172] Schema 28 stellt die beiden Verbindungen und die charakteristischen ¹H- und ¹³C-NMR-Daten gegenüber.

Schema 28: η^1/η^2 -Gleichgewicht und seine Auswirkung auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen



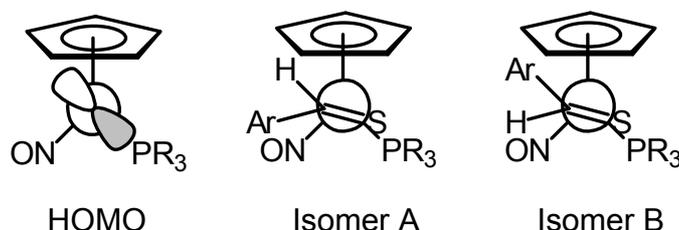
R_3P	E	^1H -NMR [ppm] (E=C(H)) ^{a}	^{13}C -NMR [ppm] (E=C(H)) ^{a}	^1H -NMR [ppm] (E=C(H)) ^{a}	^{13}C -NMR [ppm] (E=C(H)) ^{a}
Ph_3P	O	---	---	8.42	169.1 ^{b}
PAMP	S	6.69-6.9 ^{c}	52.2 ^{b} , 52.7 ^{b}	8.52 ^{b}	---

^{a} in CD_2Cl_2 ; ^{b} breites Singulett; ^{c} Multiplett

Nach J. A. Gladysz liegt das HOMO des $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ -Fragmentes, welches für die η^2 -Koordination benötigt wird, in der Re-P-Bindungsebene (vergl. Kapitel 2.5., Abbildung 6). Dies gilt wohl auch für das Komplexfragment mit dem etwas basischeren PAMP-Liganden. Auch die sterischen Bedingungen für beide Komplexfragmente dürften vergleichbar sein. In Anlehnung an die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{R})]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{H}^{[93]}$, $\text{Ph}^{[69]}$) kann auch für die Komplexe **14a-c** eine Struktur vermutet werden, in welcher der Thioaldehyd-Wasserstoff, wohl aus sterischen Gründen, zum Cp-Liganden zeigt, während die Arylreste auf der gegenüberliegenden Seite positioniert sind. Das Schwefelatom zeigt in Richtung des Phosphor-Atoms. Sofern eine andere Anordnung des Thioaldehyds in größeren Mengen vorliegen würde, müsste dies spektroskopisch erkennbar sein, da in der η^2 -Koordinationsform der Thioaldehyd-Kohlenstoff zum Stereozentrum wird. Zusammen mit den schon vorhandenen Chiralitätszentren am Phosphor und am Rhenium wären dann $2^3 = 8$ Enantiomere denkbar. Die so entstehenden vier diastereomeren Enantiomerenpaare müssten spektroskopisch durch jeweils vier unterschiedliche Phosphorresonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie vier Cp-Signale im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden. Da dies nicht der Fall ist, wird der Thioaldehyd-Ligand eine bevorzugte Koordinationsstellung einnehmen, die vermutlich mit der aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Anordnung übereinstimmt (Abbildung 19).

Demnach wäre Isomer A das hauptsächlich in Lösung vorliegende η^2 -Koordinationsisomer.

Abbildung 19: Mögliche η^2 -Koordinationsformen für die Thioaldehyd-Liganden in den Komplexen **14a-c**



4.8.2. Darstellung des Thiobenzaldehyd-Komplexes *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(S=C(H)Ph)]BF₄ (**15a**)

Der Benzylthiolat-Komplex *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ph)] (**13a**) wurde ebenfalls mit [Ph₃C]BF₄ bei tiefen Temperaturen in Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktion verläuft auch hier problemlos, der Thiobenzaldehyd-Komplex **15a** kann in sehr guten Ausbeuten als gelbes Kristallpulver isoliert werden (Gleichung 26, Tabellen 29 und 30).

Gleichung 26: Darstellung von **15a** durch Hydridabstraktion

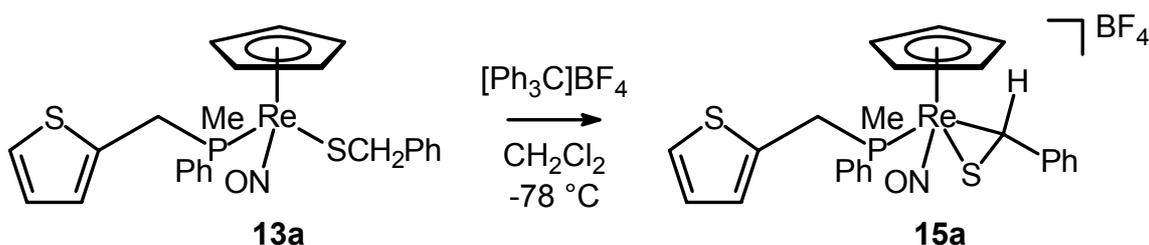


Tabelle 29: IR- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten für Komplex **15a**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{b} ν (NO)	³¹ P-NMR [ppm] ^{c}
15a (quant.) ^{a}	1739 (s)	-11.3, -9.8
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CH ₂ Cl ₂ ; ^{c} in CD ₂ Cl ₂		

Tabelle 30: ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten für Komplex **15a**

Verb.	^1H -NMR [ppm] ^{b}			^{13}C -NMR [ppm] ^{b}	
	PCH ₂ R	Cp (³ J(P,H))	S=C(H)Ar (³ J(P,H))	S=C(H)Ar	Cp
15a ^{a}	4.07, 4.56 ^{c} ,	5.94 (0.9 Hz),	6.60 (1.1 Hz),	51.5,	99.8,
	4.17, 4.42 ^{d}	6.09 (0.9 Hz)	6.67 (1.0 Hz)	51,6	100.0
^{a} beide Diastereomere; ^{b} in CD ₂ Cl ₂ ; ^{c} ABX-System, ² J(H,H) = 16.5 Hz, ² J(P,H) = 8.7 Hz; ^{d} ABX-System, ² J(H,H) = 15.8 Hz, ² J(P,H) = 8.1 Hz					

Komplex **15a** ist ein gelbes, unter Schutzgasatmosphäre über längere Zeit stabiles Pulver. Die Löslichkeit ist analog zu der der PAMP-Thioaldehyd-Komplexe **14a-c**. Ähnlich wie bei **14a-c** ist IR-spektroskopisch eine leichte Verbreiterung des NO-Valenzschwingungssignals bei niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen.

Die PCH₂-Protonen der beiden diastereomeren Komplexe erscheinen, wie schon bei den Thiolat-Komplexen **13a-c**, als zwei ABX-Systeme. Desweiteren können die Thioaldehyd-Wasserstoffe eindeutig zugeordnet werden, da diesmal keine aromatischen Multiplett-Signale stören. Man findet jeweils Dubletts mit einer kleinen ³J(P,H)-Kopplung von 1.1 bzw. 1.0 Hz. Die chemische Verschiebung mit 6.60 bzw. 6.67 ppm weist auf eine π -Koordination des Thioaldehydes hin. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird der Thioaldehyd-Kohlenstoff bei hohem Feld gefunden, was ebenfalls für eine *side-on*-Koordination spricht. Sowohl die ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Signale sind nicht verbreitert, so daß sich aus ihnen kein Hinweis auf eine Dynamik finden läßt. Da wie auch bei den PAMP-Thioaldehyd-Komplexen **14a-c** je nur zwei Phosphor-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum und zwei Cp-Signale im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden, ist der Thioaldehyd in **15a** in analoger Weise gebunden. Dieselben Überlegungen wie für **14a-c** gelten auch für den Komplex *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(S=C(H)Ph)]BF₄ (**15a**), so daß auch dieser Komplex hauptsächlich als Isomer A vorliegt (vergl. Kapitel 4.8.1. Abbildung 19).

Wie auch schon bei der Synthese der Thiolat-Komplexe **13a-c** bereitet die PCH₂C₄H₃S-Methylengruppe keine Schwierigkeit hinsichtlich Nebenreaktionen. Somit können die beiden P-chiralen Phosphane *rac*-PAMP (**1e**) und *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) ohne Einschränkung für die Synthese diastereomerer Rhenium-Thioaldehyd-Komplexe genutzt werden.

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 mit einem 9000 Thermo-Analyser und einem 910 Differential Scanning Calorimeter der Firma DuPont Instruments durch dynamische Differenzcalorimetrie nach DTA-Art im Labor für instrumentelle Analytik des Institutes für Anorganische Chemie. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg nach den üblichen Verbrennungsmethoden mit einem CHNS-932 der Firma Leco Instruments 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) und Bruker AMX 400 (^1H , Meßfrequenz 400.1 MHz, ^{13}C , Meßfrequenz 100.6 MHz, ^{31}P , Meßfrequenz 162.0 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. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Trio-1000 der Firma Fisons Instruments.

5.4. Röntgenstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturbestimmungen 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).

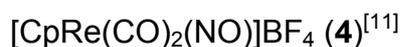
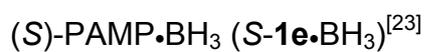
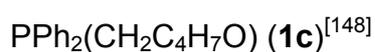
5.5. Lösungsmittel

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:

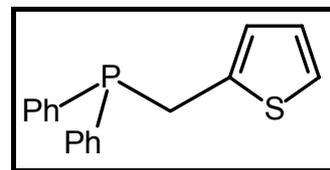


5.7. Beschreibung der Versuche

5.7.1. Liganden-Synthese

Versuch 1: Darstellung von $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$ (**1b**)

Aus 8.00 g (30.5 mmol) PPh_3 und 500 mg (72.0 mmol) elementarem Lithium in 50 ml THF wurde eine Lösung von LiPPh_2 dargestellt. Überschüssiges Lithium wurde entfernt, die rote Lösung mit 1.45 g (27.1 mmol) NH_4Cl versetzt, um



ebenfalls entstandenes PhLi zu quenchen, und eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung auf 20 °C wurden 5.00 g (37.7 mmol) frisch destilliertes 2-Chlormethylthiophen zugegeben. Die Lösung entfärbte sich und wurde noch eine weitere Stunde bei 20 °C gerührt. Anschließend wurden 15 ml H_2O zugegeben, die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase vier mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das anfallende Produkt war von ausreichender Qualität für weitere Umsetzungen, eine weitere Reinigung konnte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 20 cm, Laufmittel Petrolether 50/70/Diethylether 1:2 v:v) oder Umkristallisation aus Methanol erfolgen. Ausbeute 7.50 g (26.6 mmol, 87%) weißer Feststoff, Smp. 50 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 3.53 (s, 2 H; PCH_2), 6.58-6.61 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.73-6.75 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.95-6.97 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.22-7.27 (m, 6 H; H arom.), 7.29-7.40 (m, 4 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 30.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 15$ Hz; PCH_2), 123.7 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; Thiophen-CH), 125.7 (d, $J(\text{P,C}) = 7$ Hz; Thiophen-CH), 126.8 (d, $J(\text{P,C}) = 1$ Hz; Thiophen-CH), 128.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7$ Hz; *m*- PC_6H_5), 128.9 (s; *p*- PC_6H_5), 132.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19$ Hz; *o*- PC_6H_5), 137.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 15$ Hz; *i*- PC_6H_5), 139.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 11$ Hz; PCH_2C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = -10.7 (s).

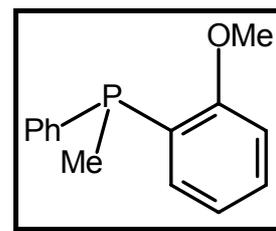
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{PS}$ (282.34)

ber. C 72.32, H 5.35, S 11.36;

gef. C 71.10, H 5.54, S 10.87.

Versuch 2: Darstellung von *rac*-PAMP (**1e**)

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden ca. 400 ml Ammoniak einkondensiert, 4.00 g (174 mmol) Natrium zugegeben und die blaue Lösung mit 28.0 g (86.9 mmol) Bis(*ortho*-anisyl)phenylphosphan versetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Phosphans in flüssigem Ammoniak mußte mindestens sechs Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt



werden, bis die Lösung sich von blau nach rot verfärbt hatte. Anschließend wurden 4.50 g (84.1 mmol) NH_4Cl zugegeben, eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, und dann 6.00 ml (13.7 g, 96.5 mmol) Mel zugetropft, wobei sich die Lösung entfärbte. Der Ammoniak wurde über Nacht abgedampft und der Rückstand 2 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum über eine kurze Brücke destilliert (Heizpilz Stufe II). Das flüssige Destillat erstarrte beim Abkühlen. Falls noch größere Mengen an Bis(*ortho*-anisyl)phenylphosphan im Destillat vorlagen, konnte das Produkt mit Methanol aus dem Gemisch extrahiert werden. Filtration und anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum lieferten einen spektroskopisch sauberen weißen Feststoff. Ausbeute 12.5 g (54.3 mmol, 63%) weißer Feststoff.

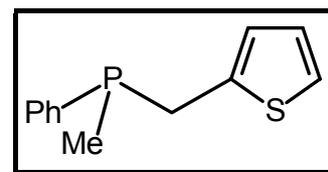
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.54$ (d, 3 H, $^2J(\text{P},\text{H}) = 4.7$ Hz; PCH_3), 3.25 (s, 3 H; OCH_3), 6.49-6.53 (m, 1 H; H arom.), 6.84-6.89 (m, 1 H; H arom.), 7.12-7.23 (m, 5 H; H arom.), 7.53-7.59 (m, 2 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 11.4$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz; PCH_3), 55.0 (s; OCH_3), 110.5 (s; *m*- $\text{PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 121.1 (s; *m*- $\text{PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 128.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 6$ Hz; *m*- PC_6H_5), 128.6 (s; *p*- PC_6H_5), 129.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 17$ Hz; *i*- $\text{PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 129.9 (s; *p*- $\text{PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 131.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; *o*- $\text{PC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 132.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 20$ Hz; *o*- PC_6H_5), 140.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz; *i*- PC_6H_5), 161.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz; PCCOCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -36.0$ (s).

Versuch 3: Darstellung von *rac*-P(Ph)(Me)($\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$) (**1f**)

2.52 g (20.3 mmol) *rac*-P(Ph)(Me)(H) wurden in 10 ml THF vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam 8.5 ml 2.5 M BuLi-Lösung (21.3 mmol) zugetropft, wobei die Lösung sich orange färbte. Binnen einer Stunde wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$



aufgetaut und die Lösung zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Mischung aus 2.69 g (20.3 mmol) frisch destilliertem 2-Chlormethylthiophen in 10 ml THF getropft. Anschließend

wurde über Nacht auf 20 °C erwärmt. Die resultierende farblose Lösung wurde mit 3 ml H₂O versetzt, die organische Phase abgetrennt, und die wässrige Phase drei mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend fraktionierend destilliert. Ausbeute 3.26 g (14.8 mmol, 73%) farbloses Öl, Sdp. 110-113 °C / 0.1 Torr.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.03 (d, 3 H, ²J(P,H) = 4.1 Hz; PCH₃), 2.88, 3.00 (ABX-System, ²J(H,H) = 14.4 Hz, ²J(P,H) = 3.6 Hz, 2 H; PCH₂), 6.50-6.53 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.63-6.67 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.71-6.74 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.06-7.12 (m, 3 H; H arom.), 7.25-7.32 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 10.7 (d, ¹J(P,C) = 17 Hz; PCH₃), 32.3 (d, ¹J(P,C) = 17 Hz; PCH₂), 123.5 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 125.4 (d, J(P,C) = 6 Hz; Thiophen-CH), 126.9 (d, J(P,C) = 1 Hz; Thiophen-CH), 128.5 (d, ³J(P,C) = 6 Hz; *m*-PC₆H₅), 128.7 (s; *p*-PC₆H₅), 131.8 (d, ²J(P,C) = 18 Hz; *o*-PC₆H₅), 140.1 (d, ¹J(P,C) = 16 Hz; *i*-PC₆H₅), 140.2 (d, ²J(P,C) = 6 Hz; PCH₂C).

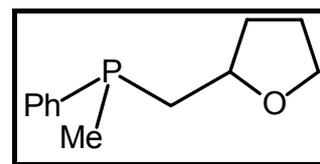
³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -29.9 (s).

MS: *m/z* (%) = 222/221/220/219 (1/3/25/11) [M⁺], 97 (100) [CH₂C₄H₃S⁺]

C₁₂H₁₃PS (220.27)

Versuch 4: Darstellung von *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O) (**1g**)

2.00 g (16.1 mmol) *rac*-P(Ph)(Me)(H) wurden in 20 ml THF vorgelegt, auf -78 °C gekühlt und langsam 6.5 ml 2.5 M BuLi-Lösung (16.3 mmol) zugetropft, wobei die Lösung sich orange färbte. Binnen einer Stunde wurde auf 20 °C



aufgetaut und die Lösung zu einer auf -78 °C gekühlten Mischung aus 2.00 g (16.6 mmol) Tetrahydrofurfurylchlorid in 20 ml THF getropft. Anschließend wurde über Nacht auf 20 °C erwärmt. Die resultierende, leicht gelbe Lösung wurde mit 3 ml H₂O versetzt, die organische Phase abgetrennt, und die wässrige Phase drei mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel der klaren, farblosen Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute 2.16 g (10.4 mmol, 65%) farbloses Öl, Sdp. 85-95 °C / 0.1 Torr.

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.15 (d, 3 H; ²J(P,H) = 3.7 Hz; PCH₃), 1.20 (d,

3 H; $^2J(\text{P},\text{H}) = 3.4$ Hz; PCH_3), 1.28-1.77 (m, 10 H), 1.82-2.08 (m, 2 H), 3.35-3.48 (m, 2 H), 3.59-3.92 (m, 4 H), 6.99-7.13 (m, 6 H; H arom.), 7.37-7.44 (m, 4 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 13.0$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz; PCH_3), 13.1 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz; PCH_3), 25.9 (s; OCH_2CH_2), 26.1 (s; OCH_2CH_2), 32.7 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 33.3 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 38.0 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz; PCH_2), 38.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz; PCH_2), 67.5 (s; OCH_2), 67.6 (s; OCH_2), 77.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})$), 78.0 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 17$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})$), 128.5 (s; *p*- PC_6H_5), 128.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz; *m*- PC_6H_5), 128.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; *m*- PC_6H_5), 131.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 19$ Hz; *o*- PC_6H_5), 131.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 19$ Hz; *o*- PC_6H_5), 141.4 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz; *i*- PC_6H_5), 141.8 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz; *i*- PC_6H_5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -41.8$ (s), -39.1 (s).

MS: m/z (%) = 208 (5) [M^+], 124 (100) [$\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\text{H})^+$], 109 (16) [$\text{P}(\text{Ph})(\text{H})^+$], 108 (12) [PhP^+]

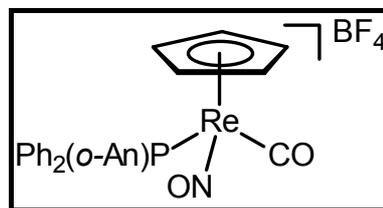
$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OP}$ (208.24)

5.7.2. Darstellung der chiralen Rhenium-Carbonyl-Komplexe *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (6a-f) aus *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (5)

Für den Erfolg der im Folgenden beschriebenen Versuche ist es wichtig, die angegebenen Bedingungen, besonders hinsichtlich der Aufarbeitung, genau einzuhalten!

Versuch 5: Darstellung von *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_2(o\text{-An}))]\text{BF}_4$ (6a)

500 mg (1.14 mmol) *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (5) wurden in 10 ml 2-Butanon gelöst, 500 mg (1.71 mmol) $\text{PPh}_2(o\text{-An})$ (1a) zugegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden unter Rückfluß gerührt.



Anschließend wurde die Lösung mit 10 ml Aceton versetzt, über Kieselgel filtriert und 2 mal mit je 10 ml Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 4 ml Aceton aufgenommen, das Produkt mit Diethylether ausgefällt und anschließend mit 10 ml Diethylether gewaschen. Ausbeute 665 mg (0.966 mmol, 85%) gelbbraunes Kristallpulver, Smp. 199 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 3.74$ (s, 3 H; OCH_3), 5.79 (s, 5 H; C_5H_5),

6.72-6.77 (m, 1 H; H arom.), 7.04-7.08 (m, 1 H; H arom.), 7.12-7.16 (m, 1 H; H arom.), 7.27-7.36 (m, 4 H; H arom.), 7.53-7.68 (m, 7 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 56.1 (s; OCH_3), 94.7 (s; C_5H_5), 112.6 (d, $J(\text{P,C}) = 6$ Hz; CH arom.), 117.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 62$ Hz; PC arom.), 122.1 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 129.7 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 130.0 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 131.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 64$ Hz; PC arom.), 132.4 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 132.7 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 133.4 (d, $J(\text{P,C}) = 6$ Hz; CH arom.), 134.3 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 135.5 (d, $J(\text{P,C}) = 2$ Hz; CH arom.), 160.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 5$ Hz; PCCOCH_3), 194.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 0.9 (s).

IR (CH_2Cl_2): ν = 2029 cm^{-1} (s, CO), 1763 cm^{-1} (s, NO).

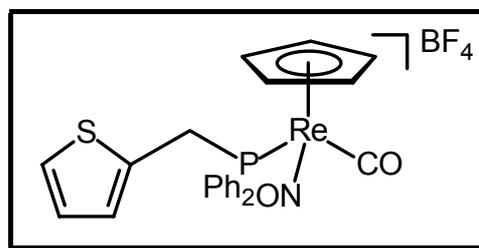
$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{PRe}$ (688.43)

ber. C 43.62, H 3.22, N 2.03;

gef. C 44.03, H 3.48, N 2.00.

Versuch 6: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

In 15 ml 2-Butanon wurden 615 mg (1.41 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) und 550 mg (1.95 mmol) PPh₂(CH₂C₄H₃S) (**1b**) gelöst und die Reaktionsmischung 48 Stunden unter Rückfluß gerührt. Danach wurde die Lösung mit 10 ml



Aceton versetzt, über Kieselgel filtriert und 3 mal mit je 8 ml Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 2 mal aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Das resultierende Kristallpulver wurde noch 2 mal mit je 10 ml Petrolether 50/70 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 840 mg (1.24 mmol, 88%) gelbes Kristallpulver, Smp. 106 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 4.41, 4.51 (ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.0$ Hz; $^2J(\text{P,H}) = 10.4$ Hz, 2 H; PCH_2), 5.74 (s, 5 H; C_5H_5), 6.63-6.65 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.86-6.89 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 7.16-7.18 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 7.44-7.68 (m, 10 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 35.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 35$ Hz; PCH_2), 94.4 (s; C_5H_5), 126.9 (d, $J(\text{P,C}) = 4$ Hz; Thiophen-CH), 127.7 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; Thiophen-CH), 129.7 (d, $J(\text{P,C}) = 7$ Hz; Thiophen-CH), 130.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11$ Hz; *m*- PC_6H_5),

130.2 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11$ Hz; *m*-PC₆H₅), 130.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 44$ Hz; *i*-PC₆H₅), 131.2 (d, $^1J(\text{P,C}) = 44$ Hz; *i*-PC₆H₅), 132.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 6$ Hz; PCH₂C), 132.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19$ Hz; *o*-PC₆H₅), 132.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19$ Hz; *o*-PC₆H₅), 133.1 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; *p*-PC₆H₅), 133.1 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; *p*-PC₆H₅), 194.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 9$ Hz; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 14.6$ (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2016$ cm⁻¹ (s, CO), 1767 cm⁻¹ (s, NO).

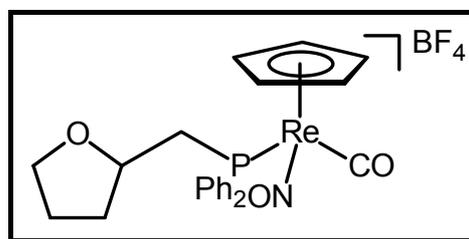
C₂₃H₂₀BF₄NO₂PreS (678.46)

ber. C 40.72, H 2.97, N 2.06, S 4.73;

gef. C 41.47, H 3.30, N 1.64, S 4.57.

Versuch 7: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**6c**)

1.00 g (2.29 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) wurden in 20 ml 2-Butanon gelöst, 880 mg (3.26 mmol) PPh₂(CH₂C₄H₇O) (**1c**) zugegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden unter Rückfluß



gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 20 ml Aceton versetzt, über Kieselgel filtriert und 2 mal mit je 10 ml Aceton gewaschen. Das Lösungsmittel der resultierenden, klaren braunen Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 2 mal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Ausbeute 1.45 g (2.18 mmol, 95%) gelbes Kristallpulver, Smp. 156 °C (beginnende Zers.).

Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 1.60$ -2.11 (m, 8 H; OCH(CH₂P)CH₂CH₂), 2.92-3.19 (m, 4 H; PCH₂), 3.53-3.85 (m, 6 H; CH₂OCH(CH₂P)), 5.77 (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.4$ Hz, 5 H; C₅H₅), 5.78 (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.4$ Hz, 5 H; C₅H₅), 7.37-7.68 (m, 20 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 25.1$ (s; OCH₂CH₂), 25.2 (s; OCH₂CH₂), 33.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12$ Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 33.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12$ Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 37.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 37$ Hz; PCH₂), 38.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 37$ Hz; PCH₂), 68.3 (s; OCH₂), 68.4 (s; OCH₂), 74.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 74.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3$ Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 94.3 (s; C₅H₅), 129.3-134.2 (m; C arom.), 195.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; CO), 195.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 2.6$ (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2019$ cm⁻¹ (s, CO), 1763 cm⁻¹ (s, NO).

C₂₃H₂₄BF₄NO₃Pre (666.43)

ber. C 41.45, H 3.63, N 2.10;

gef. C 42.34, H 3.88, N 1.70.

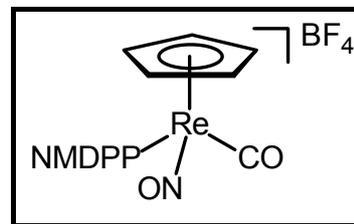
Versuch 8: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**)830 mg (1.90 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)

wurden in 12 ml 2-Butanon gelöst, 800 mg (2.47 mmol)

NMDPP (**1d**) zugegeben und die Reaktionsmischung 90

Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wurde

im Vakuum entfernt, und der Rückstand



säulenchromatographisch gereinigt (20 cm, Laufmittel Aceton:Petrolether 50/70 3:1 v:v). Die gelbbraune Fraktion wurde aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand 3 mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Ausbeute 1.25 g (1.73 mmol, 91%) gelbes Kristallpulver, Smp. 178 °C (Zers.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 0.29 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 0.37 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 0.81 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz; 3 H, CH₃), 0.90 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.10 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3 H; CH₃), 1.16 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 3 H; CH₃), 1.24-1.39 (m, 2 H), 1.63-1.90 (m, 12 H), 1.97-2.28 (m, 4 H), 3.25-3.50 (m, 2 H; Ph₂PCH), 5.58 (s, 5 H; C₅H₅), 5.65 (s, 5 H; C₅H₅), 7.35-7.8 (m, 20 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 17.2 (s; CH₃), 17.2 (s; CH₃), 19.2 (s; MeC(H)CH₃), 19.6 (s; CH₃C(H)Me), 20.4-20.8 (m; CH₂), 23.1 (s; CH), 23.3 (s; CH), 27.5 (d, J(P,C) = 9 Hz; CH), 27.6 (d, J(P,C) = 9 Hz; CH), 28.0-28.3 (m; CH₂), 30.6 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH), 30.8 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH), 39.0 (d, J(P,C) = 31 Hz; Ph₂PCH), 40.6-41.4 (m; CH₂), 42.0 (d, J(P,C) = 30 Hz; Ph₂PCH), 94.3 (s; C₅H₅), 94.5 (s; C₅H₅), 129.5-136.0 (m; C und CH arom.), 196.7 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; CO), 197.4 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; CO).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 15.7 (s), 16.1 (s).

IR (CH₂Cl₂): ν = 2013 cm⁻¹ (s, CO), 1760 cm⁻¹ (s, NO).

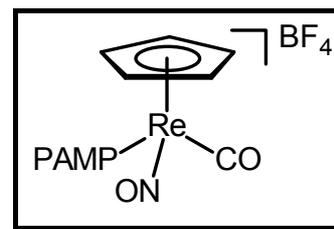
C₂₈H₃₄BF₄NO₂Pre (720.56)

ber. C 46.67, H 4.76, N 1.94;

gef. C 46.48, H 5.07, N 2.09.

Versuch 9: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (**6e**)

1.00 g (2.28 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) wurden in 20 ml 2-Butanon gelöst, 1.00 g (4.34 mmol) *rac*-PAMP (**1e**) zugegeben und die Reaktionsmischung 30 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 20 ml Aceton versetzt, über Kieselgel filtriert und



2 mal mit je 10 ml Aceton gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 10 ml THF versetzt und gerührt. Nach einiger Zeit fiel ein gelbes Pulver aus, welches so lange mit je 10 ml THF gewaschen wurde, bis die Waschlösung nahezu farblos war. Das Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 880 mg (1.41 mmol, 62%) hellgelbes Kristallpulver, Smp. 134 °C und 138 °C (Smp.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.46 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 2.52 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 3.73 (s, 3 H; OCH₃), 3.79 (s, 3 H; OCH₃), 5.82 (s, 10 H; 2 x C₅H₅), 7.05-7.35 (m, 6 H; H arom.), 7.39-7.65 (m, 12 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 20.3 (d, ¹J(P,C) = 42 Hz; PCH₃), 20.4 (d, ¹J(P,C) = 42 Hz; PCH₃), 56.0 (s; OCH₃), 56.2 (s; OCH₃), 94.2 (s; C₅H₅), 94.2 (s; C₅H₅), 112.4 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 112.4 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 118.8 (d, J(P,C) = 61 Hz; PC), 119.1 (d, J(P,C) = 61 Hz; PC), 121.9 (d, J(P,C) = 12 Hz; CH arom.), 122.0 (d, J(P,C) = 12 Hz; CH arom.), 129.8 (d, J(P,C) = 12 Hz; CH arom.), 129.9 (d, J(P,C) = 12 Hz; CH arom.), 131.4-132.5 (m; C und CH arom.), 135.1 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 160.1 (d, ²J(P,C) = 4 Hz; PCCOCH₃), 160.3 (d, ²J(P,C) = 4 Hz; PCCOCH₃), 195.2 (d, ²J(P,C) = 9 Hz; CO), 195.8 (d, ²J(P,C) = 9 Hz; CO).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -13.0 (s), -15.0 (s).

IR (CH₂Cl₂): ν = 2021 cm⁻¹ (s, CO), 1763 cm⁻¹ (s, NO).

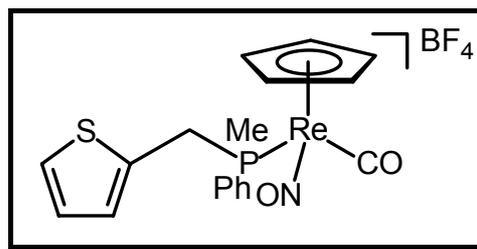
C₂₀H₂₀BF₄NO₃Pre (626.36)

ber. C 38.35, H 3.22, N 2.24;

gef. C 38.60, H 3.35, N 2.22.

Versuch 10: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6f**)

In 15 ml 2-Butanon wurden 600 mg (1.37 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) und 400 mg (1.82 mmol) *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) vorgelegt. Die braune Lösung wurde 4 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei aus der klaren



Reaktionsmischung eine gelbbraune Suspension wurde. Anschließend wurden 15 ml Diethylether zugesetzt, der gelbe Feststoff abfiltriert und dieser mit 10 ml THF gewaschen. Das Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 640 mg (1.04 mmol, 76%) gelbes Kristallpulver, Smp. 233 °C (Smp.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 20 °C): δ = 2.19 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 2.19 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 4.04, 4.13 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.7 Hz, ²J(P,H) = 9.3 Hz, 2 H; PCH₂), 4.07, 4.11 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.4 Hz, ²J(P,H) = 10.0 Hz, 2 H; PCH₂), 5.88 (d, ³J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 5.90 (d, ³J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 6.77-6.82 (m, 2 H; Thiophen-H), 6.91-6.96 (m, 2 H; Thiophen-H), 7.25-7.29 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.55-7.66 (m, 10 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN, 20 °C): δ = 16.1 (d, ¹J(P,C) = 40 Hz; PCH₃), 16.2 (d, ¹J(P,C) = 40 Hz; PCH₃), 35.2 (d, ¹J(P,C) = 34 Hz; PCH₂), 35.4 (d, ¹J(P,C) = 34 Hz; PCH₂), 94.7 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 94.8 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 127.1 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 127.1 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 128.3 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 128.3 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 129.7 (d, J(P,C) = 7 Hz; Thiophen-CH), 129.8 (d, J(P,C) = 7 Hz; Thiophen-CH) 130.2 (d, ³J(P,C) = 11 Hz; *m*-PC₆H₅), 130.2 (d, ³J(P,C) = 11 Hz; *m*-PC₆H₅), 131.6 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; *o*-PC₆H₅), 131.9 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; *o*-PC₆H₅), 132.2 (d, ¹J(P,C) = 57 Hz; *i*-PC₆H₅), 132.4 (d, ¹J(P,C) = 57 Hz; *i*-PC₆H₅), 132.9 (s; *p*-PC₆H₅), 133.0 (s; *p*-PC₆H₅), 134.1 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 134.2 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 195.9 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; CO), 195.9 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; CO).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₃CN, 20 °C): δ = -6.4 (s), -5.5 (s).

IR (Nujol): ν = 2016 cm⁻¹ (s, CO), 1763 cm⁻¹ (s, NO).

C₁₈H₁₈BF₄NO₂PrEs (616.39)

ber. C 35.07, H 2.94, N 2.27, S 5.20;

gef. C 34.83, H 2.92, N 2.30, S 5.09.

5.7.3. Versuche zur Darstellung der chiralen Rhenium-Carbonyl-Komplexe *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (6d-g) aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4)

Versuch 11: Versuche zur Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (6d)

Eine Lösung des Komplexes [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4) wurde mit 1-3 Äquivalenten NMDPP bis zu fünf Stunden in den Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan, Propionitril oder Chlorbenzol unter Rückfluß gerührt. Dabei konnte keinerlei Reaktion festgestellt werden.

Versuch 12: Versuche zur Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (6e)

Eine Lösung des Komplexes [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4) wurde mit 1.5 Äquivalenten PAMP 16 Stunden in 2-Butanon bzw. 3 Stunden in Chlorbenzol unter Rückfluß gerührt. IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch wurde ein Gemisch aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4), *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (6e) und [CpRe(CO)₂(PAMP)] (VIe) detektiert.

Versuch 13: Versuche zur Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (6f)

Eine Lösung des Komplexes [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4) wurde mit 1.5 Äquivalenten *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (1f) für bis zu 9 Stunden in THF/Ethanol, 2-Butanon, Propionitril bzw. Chlorbenzol unter Rückfluß gerührt. IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch wurde ein Gemisch aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4), *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (6f) und [CpRe(CO)₂(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))] (VI f) detektiert.

Versuch 14: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (6e)

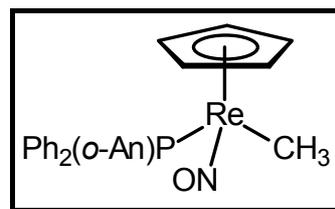
Eine Lösung des Komplexes [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4) in Acetonitril wurde mit 2.5 Äquivalenten *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O) (1g) versetzt und die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch wurde ein Gemisch aus [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (4), *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (6g) und [CpRe(CO)₂(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O))] (VIg) detektiert.

5.7.4. Darstellung der chiralen Rhenium-Methyl-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)] (7a-f) aus *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (6a-6f)

Wie auch bei den in Kapitel 5.7.2. beschriebenen Synthesen ist es für den Erfolg der im Folgenden beschriebenen Versuche wichtig, die angegebenen Bedingungen, besonders hinsichtlich der Aufarbeitung, genau einzuhalten!

Versuch 15: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(*o*-An))(CH₃)] (7a)

300 mg (0.436 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (6a) wurden in 15 ml THF vorgelegt. Bei 20 °C wurde zu der gelbbraunen Suspension 50 mg (1.32 mmol) NaBH₄ gegeben. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die



Mischung von gelbbraun nach rot. Nach 1.5 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert, über Kieselgel filtriert und mit 10 ml Benzol gewaschen. Die resultierende klare, orangerote Lösung wurde im Vakuum auf 1 ml eingeeengt und das Produkt mit 30 ml Petrolether 50/70 ausgefällt. Zur vollständigen Kristallisation wurde anschließend noch mehrere Stunden auf -30 °C gekühlt. Ausbeute 222 mg (0.377 mmol, 87%) orangenes Kristallpulver, Smp. 55 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.45 (d, ³J(P,H) = 6.4 Hz, 3 H; ReCH₃), 3.05 (s, 3 H; OCH₃), 4.61 (s, 5 H; C₅H₅), 6.35-6.38 (m, 1 H; H arom.), 6.73-6.77 (m, 1 H; H arom.), 6.95-7.10 (m, 7 H; H arom.), 7.30-7.36 (m, 1 H; H arom.), 7.57-7.68 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -35.7 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; ReCH₃), 55.0 (s; OCH₃), 89.6 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 110.9 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 120.5 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 123.9 (d, ¹J(P,C) = 49 Hz; PC arom.), 129.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 129.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 132.2 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 133.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 134.5 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 136.0 (d, J(P,C) = 9 Hz; CH arom.), 138.2 (d, ¹J(P,C) = 52 Hz; PC arom.), 160.6 (d, ²J(P,C) = 4 Hz; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 21.4 (s).

IR (THF): ν = 1637 cm⁻¹ (s, NO).

C₂₅H₂₅NO₂Pre (588.65)

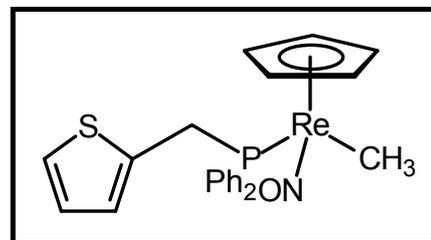
ber. C 51.01, H 4.28, N 2.38;

gef. C 50.86, H 4.37, N 2.27.

Versuch 16: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7b**)

In 15 ml THF wurden 270 mg (0.398 mmol) *rac*-
[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

vorgelegt. Zu der gelbbraunen Suspension wurde bei
20 °C 50 mg (1.32 mmol) NaBH₄ gegeben. Unter
Gasentwicklung verfärbte sich die Mischung von



gelbbraun nach rot. Nach 2 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert, über Kieselgel/Celite filtriert und 2 mal mit 5 ml Benzol gewaschen. Das Lösungsmittel der resultierenden orangefarbenen Lösung wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 40 ml Hexan versetzt, zum Sieden erhitzt und heiß über Celite filtriert. Anschließend wurde das Volumen der Lösung auf 10 ml reduziert und die beginnende Kristallisation durch Lagerung bei -30 °C über Nacht vervollständigt. Ausbeute 174 mg (0.301 mmol, 76%) orangefarbenes Kristallpulver, Smp. 86 °C (beginnende Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.42 (d, ³J(P,H) = 5.8 Hz, 3 H; ReCH₃) 3.95, 4.01 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.0 Hz, ²J(P,H) = 9.0 Hz, 2 H; PCH₂), 4.50 (s, 5 H; C₅H₅), 6.45-6.47 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.52-6.55 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.63-6.65 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.92-7.10 (m, 6 H; H arom.), 7.30-7.37 (m, 2 H; H arom.) 7.41-7.49 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -38.7 (d, ²J(P,C) = 8 Hz; ReCH₃), 32.9 (d, ¹J(P,C) = 29 Hz; PCH₂), 89.0 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 124.4 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 126.8 (d, J(P,C) = 2 Hz; Thiophen-CH), 129.8 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 130.1 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 132.5 (d, ³J(P,C) = 9 Hz; *m*-PC₆H₅), 133.6 (d, ³J(P,C) = 9 Hz; *m*-PC₆H₅), 136.6 (d, ¹J(P,C) = 50 Hz; *i*-PC₆H₅), 136.7 (d, ²J(P,C) = 6 Hz; PCH₂C), 137.5 (d, ¹J(P,C) = 44 Hz; *i*-PC₆H₅).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 19.7 (s).

IR (THF): ν = 1634 cm⁻¹ (s, NO).

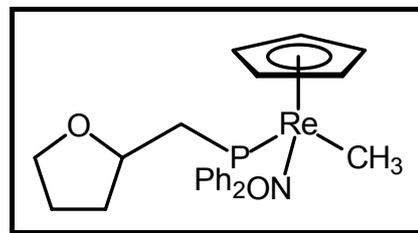
C₂₃H₂₃NOPReS (578.68)

ber. C 47.74, H 4.01, N 2.42, S 5.54;

gef. C 48.17, H 4.18, N 2.32, S 5.60.

Versuch 17: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))(CH₃)] (**7c**)

Eine Lösung von 390 mg (0.585 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**6c**) in 20 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt und zu der Mischung 70 mg (1.85 mmol) NaBH₄ gegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei -78 °C



gerührt, dann wurde das Kältebad entfernt und weitere 2 Stunden gerührt, wobei sich die Mischung unter Gasentwicklung von gelbbraun nach rot verfärbte. Danach wurde über Kieselgel filtriert, 2 mal mit je 8 ml THF gewaschen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Benzol versetzt, über Celite filtriert und 2 mal mit je 5 ml Benzol gewaschen. Danach wurde die orangefarbene Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen, mit 10 ml Hexan versetzt, ggf. filtriert, um eine klare Lösung zu erhalten, und auf -78 °C gekühlt, wobei ein orangefarbenes Pulver ausfiel. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Spritze abgehoben, das Pulver 2 mal bei -78 °C mit je 10 ml Petrolether 50/70 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 265 mg (0.478 mmol, 82%) orangefarbenes Pulver, Smp. 40 °C (Smp.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.66-0.97 (m, 2 H), 1.03-1.17 (m, 1 H), 1.27-1.44 (m, 4 H), 1.49 (d, ³J(P,H) = 5.5 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.52 (d, ³J(P,H) = 5.6 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.61-1.77 (m, 1 H), 2.53-2.88 (m, 3 H), 3.22-3.64 (m, 5 H), 4.13-4.41 (m, 2 H), 4.49 (s, 5 H; C₅H₅), 4.61 (s, 5 H; C₅H₅), 6.87-7.17 (m, 12 H; H arom.), 7.23-7.31 (m, 2 H; H arom.), 7.43-7.52 (m, 2 H; H arom.), 7.58-7.73 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -39.8 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; ReCH₃), -38.6 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; ReCH₃), 25.9 (s; OCH₂CH₂), 26.2 (s; OCH₂CH₂), 32.7 (d, ³J(P,C) = 3 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 32.9 (d, ³J(P,C) = 8 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 37.5 (d, ¹J(P,C) = 31 Hz; PCH₂), 39.2 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; PCH₂), 67.0 (s; OCH₂), 67.4 (s; OCH₂), 76.3 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 77.0 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 89.2 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 89.3 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 129.4 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 129.6 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 129.8 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅),

130.2 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; *p*-PC₆H₅), 131.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz; 2 x *m*-PC₆H₅), 132.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz; 2 x *m'*-PC₆H₅), 133.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 10$ Hz; *o*PC₆H₅), 134.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz; *o'*-PC₆H₅), 137.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 36$ Hz; *i*-PC₆H₅), 138.2 (d, $^1J(\text{P,C}) = 42$ Hz; *i'*-PC₆H₅), 138.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 36$ Hz; *i*-PC₆H₅), 139.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 47$ Hz; *i'*-PC₆H₅).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 8.1$ (s), 11.1 (s).

IR (THF): $\nu = 1632$ cm⁻¹ (s, NO).

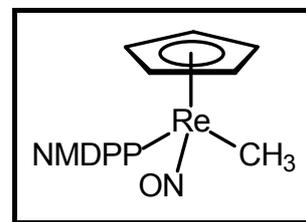
C₂₃H₂₇NO₂Pre (588.65)

ber. C 48.75, H 4.80, N 2.47;

gef. C 48.56, H 4.70, N 2.36.

Versuch 18: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**)

In einem Gemisch aus 15 ml THF und 5 ml Diethylether wurden 650 mg (0.902 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Die dunkelbraune Suspension wurde mit 105 mg (2.78 mmol) NaBH₄ versetzt und über Nacht auf 20 °C erwärmt.



Die resultierende rote Suspension wurde über Kieselgel filtriert, mit 15 ml THF nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand 3 mal mit je 30 ml Hexan extrahiert, über Celite filtriert und die resultierende klare, orangerote Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Das resultierende rote Öl wurde in 3 ml Pentan aufgenommen und mehrere Stunden bei -78 °C gelagert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze vom ausgefallenen Feststoff abgehoben und dieser im Vakuum getrocknet. Ausbeute 340 mg orangeroter Feststoff, bestehend aus NMDPP (**1d**), NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃), *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) und *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)]

Angegeben sind nur spektroskopische Daten, die dem gewünschten Produkt eindeutig zuzuordnen sind.

Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 4.40$ (s, 5 H; C₅H₅), 4.51 (s, 5 H; C₅H₅).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -37.0$ (d, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; ReCH₃), -34.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; ReCH₃), 89.2 (s; C₅H₅), 89.9 (s; C₅H₅).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 17.9$ (s), 20.8 (s).

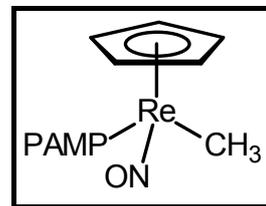
IR (THF): $\nu = 1632$ cm⁻¹ (s, NO).

C₂₈H₃₇NOPRe (620.78)

Es konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Versuch 19: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**)

500 mg (0.798 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (**6e**) wurden in 15 ml THF vorgelegt. Bei 20 °C wurde zu der gelben Suspension 95 mg (2.51 mmol) NaBH₄ gegeben. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die Mischung von gelb nach rotbraun. Nach 2 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum



entfernt, der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert, über Kieselgel filtriert und 2 mal mit 8 ml Benzol gewaschen. Nach Entfernung der Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 30 ml Hexan versetzt, zum Sieden erhitzt und heiß über Celite filtriert. Die resultierende klare, orangene Lösung wurde auf 10 ml eingeeengt und die beginnende Kristallisation durch Lagerung bei -30 °C über Nacht vervollständigt. Ausbeute 344 mg (0.653 mmol, 82%) orangerotes Kristallpulver, Smp. 206 °C (Zers.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.25 (d, ³J(P,H) = 6.2 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.26 (d, ³J(P,H) = 6.4 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.97 (d, ²J(P,H) = 8.8 Hz, 3 H; PCH₃), 1.99 (d, ²J(P,H) = 9.1 Hz, 3 H; PCH₃), 2.89 (s, 3 H; OCH₃), 3.02 (s, 3 H; OCH₃), 4.65 (s, 5 H; C₅H₅), 4.71 (s, 5 H; C₅H₅), 6.29-6.32 (m, 1 H; H arom.), 6.36-6.39 (m, 1 H; H arom.), 6.79-6.83 (m, 1 H; H arom.), 6.91-6.95 (m, 1 H; H arom.), 6.95-7.13 (m, 8 H; H arom.), 7.38-7.44 (m, 3 H; H arom.), 7.54-7.60 (m, 2 H; H arom.), 7.62-7.68 (m, 1 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -38.7 (d, ²J(P,C) = 6 Hz; ReCH₃), -38.7 (d, ²J(P,C) = 6 Hz; ReCH₃), 15.9 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; PCH₃), 16.5 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; PCH₃), 54.7 (s; OCH₃), 55.0 (s; OCH₃), 88.5 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 88.7 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 111.1 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 111.4 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 120.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 120.7 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 125.3 (d, ¹J(P,C) = 47 Hz; PC), 125.8 (d, ¹J(P,C) = 47 Hz; PC), 129.0-132.1 (m; CH arom.), 134.8 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 136.3 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 140.0 (d, ¹J(P,C) = 53 Hz; PC), 140.0 (d, ¹J(P,C) = 53 Hz; PC), 160.1 (s; PCCOCH₃), 160.5 (s; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -1.2 (s), 0.5 (s).

IR (THF): $\nu = 1636 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

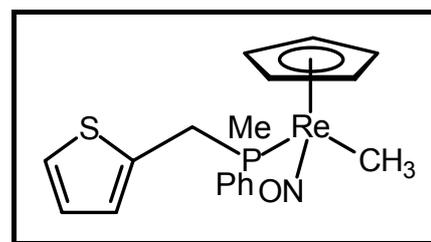
C₂₀H₂₃NO₂Pre (526.58)

ber. C 45.62, H 4.40, N 2.66;

gef. C 45.95, H 4.50, N 2.62.

Versuch 20: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7f**)

Eine Suspension aus 350 mg (0.568 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6f**) in 15 ml THF wurde bei 20 °C mit 65 mg (1.72 mmol) NaBH₄ versetzt. Unter Gasentwicklung färbte sich die Reaktionsmischung rot. Nach 2 Stunden wurde das



Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen, über Kieselgel filtriert und noch 2 mal mit je 5 ml Benzol gewaschen. Das Volumen der resultierenden klaren, orangefarbenen Lösung wurde auf 2 ml eingengt, 20 ml Petrolether 50/70 zugegeben und die beginnende Kristallisation durch Lagerung bei -30 °C über Nacht vervollständigt. Ein Diastereomer war besser in Petrolether 50/70 löslich, wodurch ein reproduzierbarer Diastereomerenüberschuß entstand (*de* = 35%). Ausbeute 237 mg (0.459 mmol, 81%) orangefarbener Feststoff, Smp. 67 °C (Smp.).

Hauptisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 1.12$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.2$ Hz, 3 H; ReCH₃), 1.44 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.6$ Hz, 3 H; PCH₃), 3.47, 3.61 (ABX-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.0$ Hz, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.6$ Hz, 2 H; PCH₂), 4.52 (s, 5 H; C₅H₅), 6.37-6.42 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.55-6.58 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.63-6.65 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.96-7.23 (m, 4 H; H arom.), 7.27-7.36 (m, 1 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -39.3$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; ReCH₃), 15.1 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 36$ Hz; PCH₃), 33.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 30$ Hz; PCH₂), 87.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; C₅H₅), 124.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; Thiophen-CH), 126.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; Thiophen-CH), 127.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 5$ Hz; Thiophen-CH), 129.6 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; *p*-PC₆H₅), 130.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz; PC₆H₅), 137.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz; PCH₂C), 137.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 45$ Hz; *i*-PC₆H₅).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -0.9$ (s).

Nebenisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.22 (d, ³J(P,H) = 6.1 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.40 (d, ²J(P,H) = 8.6 Hz, 3 H; PCH₃), 3.67, 3.69 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.7 Hz, ²J(P,H) = 7.5 Hz, 2 H; PCH₂), 4.54 (s, 5 H; C₅H₅), 6.21-6.25 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.52-6.55 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.60-6.63 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.96-7.23 (m, 4 H; H arom.), 7.27-7.36 (m, 1 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -40.2 (d, ²J(P,C) = 7 Hz; ReCH₃), 11.2 (d, ¹J(P,C) = 32 Hz; PCH₃), 33.2 (d, ¹J(P,C) = 30 Hz; PCH₂), 88.0 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; C₅H₅), 124.3 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 126.7 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 127.3 (d, J(P,C) = 5 Hz; Thiophen-CH), 129.6 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 131.0 (d, J(P,C) = 9 Hz; PC₆H₅), 136.9 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 138.5 (d, ¹J(P,C) = 50 Hz; *i*-PC₆H₅).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -4.0 (s).

Beide Diastereomere

IR (THF): ν = 1631 cm⁻¹ (s, NO).

C₁₈H₂₁NOPReS (516.61)

ber. C 41.85, H 4.10, N 2.71, S 6.21;

gef. C 42.00, H 4.09, N 2.67, S 5.84.

5.7.5. Alternative Versuche zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (7d) durch Reduktion von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (6d)

Versuch 21:

Eine Lösung aus 100 mg (0.14 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) in 5 ml THF wurde bei 20 °C mit 3 Äquivalenten LiAlH₄, Super-Hydrid (LiBEt₃H), NaH oder BH₃·SMe₂ versetzt und 2 Stunden gerührt. IR-spektroskopisch war immer der Hydrido-Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)], ³¹P-NMR-spektroskopisch freies NMDPP (**1d**) neben Spuren der Methyl-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) nachweisbar, außer bei der Umsetzung mit BH₃·SMe₂, wo keine Reaktion stattfand. Die Variation der Temperatur (-78 °C für die Umsetzung mit LiBEt₃H, Rückfluß für die Umsetzung mit BH₃·SMe₂) führte zum gleichen Resultat.

Versuch 22:

Eine Lösung aus 100 mg (0.14 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) in 5 ml

THF wurde bei 20 °C mit Zinkstaub versetzt und anschließend langsam conc. Salzsäure zugegeben. Bereits bei der Zugabe der Salzsäure verdunkelte sich die Suspension unter heftiger Gasentwicklung, spektroskopisch konnte nur die Zersetzung des Edukt-Komplexes beobachtet werden.

5.7.6. Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (7d) aus *rac*-[CpRe(CO)(NO)(CH₃)]

Versuch 23:

In 10 ml Heptan wurden 100 mg (0.31 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(CH₃)] vorgelegt, 100 mg (0.31 mmol) NMDPP zugegeben und die rote Lösung 10 Stunden unter Rückfluß gerührt. Dabei wurde in regelmäßigen Abständen die Reaktion IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Auch nach 10 Stunden waren nur die Edukte nachweisbar.

5.7.7. Darstellung der intramolekular stabilisierten Rhenium-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (8a-c,e & f) aus *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)] (7a-c,e & f)

Versuch 24: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des jeweiligen Methyl-Komplexes **7a-c,e,f** in Dichlormethan wurde auf -78 °C gekühlt. Die rote Reaktionslösung wurde anschließend mit 54%iger etherischer HBF₄ versetzt und eine Stunde bei -78 °C gerührt. Nach Entfernung des Kühlbades wurde eine weitere Stunde gerührt. Während dieser Zeit verfärbte sich die Mischung unter Gasentwicklung von rot nach braun. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 2 ml reduziert und das Produkt mit 20 ml Diethylether gefällt. Die ausgefällten Kristallpulver wurden anschließend noch 2 mal mit je 5 ml Diethylether und 1 mal mit 5 ml Petrolether 50/70 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 25: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**8a**)

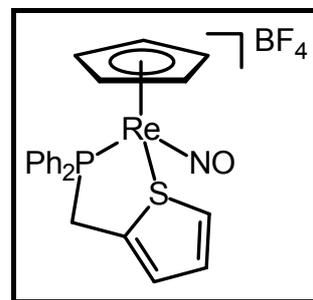
Die Darstellung erfolgte analog Versuch 24. Ansatzgrößen: 140 mg (0.238 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(*o*-An))(CH₃)] (**7a**), 50 µl (≅ 0.500 mmol) HBF₄ und 8 ml Dichlormethan. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung konnte IR- und ³¹P-

NMR-spektroskopisch nur ein nicht definierbares Produktgemisch detektiert werden.

Versuch 26: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 24. Ansatzgrößen:

220 mg (0.380 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))(CH₃)] (**7b**), 150 µl (≅ 1.50 mmol) HBF₄ und 10 ml Dichlormethan. Ausbeute 212 mg (0.326 mmol, 86%) gelbes Kristallpulver, Smp. 218 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 3.64, 4.01 (ABMX-System, ²J(H,H) = 16.2 Hz, ²J(P,H) = 11.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 2 H; PCH₂), 5.49 (s, 5 H; C₅H₅), 7.02-7.14 (m, 2 H; Thiophen-H), 7.20-7.31 (m, 2 H; Thiophen-H und H arom.), 7.40-7.51 (m, 3 H; H arom.) 7.55-7.85 (m, 6 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 27.7 (d, ¹J(P,C) = 32 Hz; PCH₂), 91.8 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 126.2 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH), 129.2 (d, ¹J(P,C) = 58 Hz; *i*-PC₆H₅), 129.9 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH), 130.1 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 130.2 (s; *p*-PC₆H₅), 132.0 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 133.2 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 134.3 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH), 134.9 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 135.4 (d, ¹J(P,C) = 53 Hz; *i*-PC₆H₅), 137.6 (d, J(P,C) = 7 Hz; CH), 161.4 (d, ²J(P,C) = 3 Hz; PCH₂C).

IR (CH₂Cl₂): ν = 1722 cm⁻¹ (s, NO).

C₂₂H₂₀BF₄NOPReS (650.45)

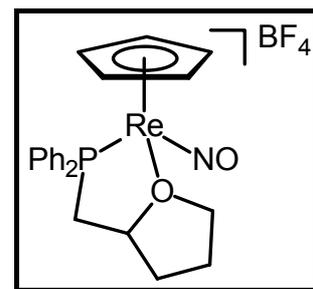
ber. C 40.62, H 3.10, N 2.15, S 4.93;

gef. C 39.67, H 3.27, N 2.02, S 4.68.

Versuch 27: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**8c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 24. Ansatzgrößen:

100 mg (0.176 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))(CH₃)] (**7c**), 50 µl (≅ 0.500 mmol) HBF₄ und 5 ml Dichlormethan. Ausbeute 112 mg (0.176 mmol, quant.) ockerfarbener Feststoff, Smp. 182 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 1.90-2.04 (m, 1 H), 2.05-2.49 (m, 9 H), 2.73-2.89 (m, 2 H), 4.06-4.18 (m, 1 H), 4.27-4.33 (m, 1 H), 4.35-4.54 (m, 4 H), 5.49 (s, 5 H; C_5H_5), 5.52 (s, 5 H; C_5H_5), 7.19-7.28 (m, 2 H; H arom.), 7.38-7.54 (m, 8 H; H arom.), 7.56-7.67 (m, 6 H; H arom.), 7.71-7.84 (m, 4 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 28.2 (s; OCH_2CH_2), 28.5 (s; OCH_2CH_2), 29.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 31.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 31.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 28$ Hz; PCH_2), 35.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 27$ Hz; PCH_2), 88.7 (s; OCH_2), 89.7 (s; OCH_2), 90.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz; C_5H_5), 91.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz; C_5H_5), 95.8 (s; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 97.9 (s; $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{P})\text{CH}_2$), 128.8-130.0 (m; C und CH), 130.4 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH), 131.2 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH), 131.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 60$ Hz; *i*- PC_6H_5), 131.7-131.8 (m; CH), 132.7-132.8 (m; CH), 133.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 54$ Hz; *i*- PC_6H_5), 133.8 (d, $J(\text{P,C}) = 12$ Hz; CH), 134.2 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 35.3 (s), 37.5 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1690$ cm^{-1} (s, NO).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PRe}$ (638. 42)

ber. C 41.39, H 3.79, N 2.19;

gef. C 40.09, H 3.93, N 1.57.

Versuch 28: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)]BF₄ (**8e**)

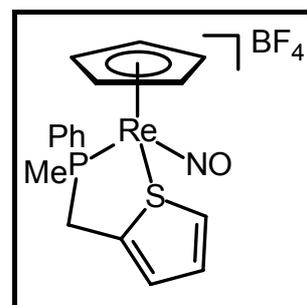
Die Darstellung erfolgte analog Versuch 24. Ansatzgrößen: 275 mg (0.522 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**), 250 μl (\cong 2.50 mmol) HBF₄ und 10 ml Dichlormethan. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung kann IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch nur ein nicht definierbares Produktgemisch detektiert werden.

Versuch 29: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 24. Ansatzgrößen:

207 mg (0.401 mmol) *rac*-

CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(CH₃) (**7f**), 100 μl (\cong 1.00 mmol) HBF₄ und 10 ml Dichlormethan. Ausbeute 215 mg (0.365 mmol, 91%) gelbes Kristallpulver, Smp. 69 °C (beginnende Zers.).



Hauptisomer

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 2.19 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.2$ Hz, 3 H; PCH_3), 3.06-

3.63 (m, 2 H; PCH₂), 5.45 (d, ³J(P,H) = 0.3 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.16-7.20 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.27-7.34 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.44-7.72 (m, 6H; Thiophen-H und H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 14.7 (d, ¹J(P,C) = 39 Hz; PCH₃), 26.3 (d, ¹J(P,C) = 32 Hz; PCH₂), 91.6 (s; C₅H₅), 126.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH), 129.6 (d, J(P,C) = 9 Hz; PC₆H₅), 130.1 (d, J(P,C) = 10 Hz; PC₆H₅), 132.3 (d, J(P,C) = 3 Hz; CH), 132.7 (d, ¹J(P,C) = 54 Hz; *i*-PC₆H₅), 134.4 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH), 137.3 (d, J(P,C) = 7 Hz; CH), 161.5 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; PCH₂C).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 11.3 (s).

Nebenisomer

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.21 (d, ²J(P,H) = 10.0 Hz, 3 H; PCH₃), 3.06-3.63 (m, 2 H; PCH₂), 5.83 (d, ³J(P,H) = 0.2 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.12-7.16 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.20-7.25 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.44-7.72 (m, 6 H; Thiophen-H und H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 18.1 (d, ¹J(P,C) = 36 Hz; PCH₃), 26.5 (d, ¹J(P,C) = 33 Hz; PCH₂), 90.7 (s; C₅H₅), 125.8 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH), 129.6 (d, J(P,C) = 11 Hz; PC₆H₅), 130.3 (d, J(P,C) = 10 Hz; PC₆H₅), 132.0 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH), 131.3 (d, ¹J(P,C) = 55 Hz; *i*-PC₆H₅), 134.5 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH), 136.8 (d, J(P,C) = 7 Hz; CH), 163.0 (s; PCH₂C).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 15.6 (s).

Beide Diastereomere

IR (CH₂Cl₂): ν = 1718 cm⁻¹ (s, NO).

C₁₈H₂₁NOPReS (588.38)

ber. C 34.70, H 3.08, N 2.38, S 5.45;

gef. C 34.62, H 3.36, N 2.28, S 5.19.

5.7.8. Darstellung der Rhenium-Acetonitril-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PR₃)]BF₄ (**9b,c,f**) aus *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**)

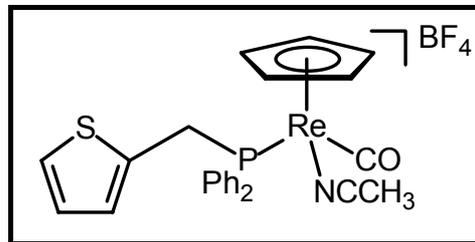
Versuch 30: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**) wurden in 5 ml Acetonitril gelöst und 24 Stunden bei 20 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 2 ml Dichlormethan aufgenommen und das Produkt mit 10

ml Diethylether gefällt. Anschließend wurde mit 5 ml Diethylether gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Versuch 31: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**9b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 30 unter Verwendung von 120 mg (0.184 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8b**). Ausbeute 115 mg (0.166 mmol, 90%) gelbes Kristallpulver, Smp. 232 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.63 (d, ⁵J(P,H) = 1.2 Hz, 3 H; NCCH₃), 4.31, 4.46 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.1 Hz, ²J(P,H) = 10.1 Hz, 2 H; PCH₂), 5.40 (s, 5 H; C₅H₅), 6.70-6.74 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.85-6.89 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.11-7.14 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.40-7.52 (m, 4 H; H arom.), 7.54-7.63 (m, 6 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 4.9 (s; NCCH₃), 33.0 (d, ¹J(P,C) = 33 Hz; PCH₂), 91.9 (s; C₅H₅), 126.0 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 127.4 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 129.4 (d, J(P,C) = 7 Hz; Thiophen-CH), 129.6 (d, J(P,C) = 10 Hz; PC₆H₅), 129.8 (d, J(P,C) = 11 Hz; PC₆H₅), 131.3 (d, ¹J(P,C) = 51 Hz; *i*-PC₆H₅), 131.9 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 132.4-132.4 (m; PC₆H₅), 133.6 (d, ¹J(P,C) = 55 Hz; *i*-PC₆H₅), 133.8 (d, J(P,C) = 10 Hz; PC₆H₅), 134.5 (d, ²J(P,C) = 4 Hz; PCH₂C), 141.3 (s; NCCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 9.2 (s).

IR (CH₂Cl₂): ν = 1705 cm⁻¹ (s, NO).

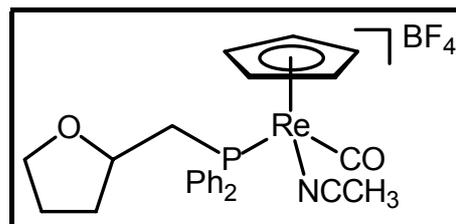
C₂₄H₂₃BF₄N₂OPReS (691.50)

ber. C 41.69, H 3.35, N 4.05, S 4.64;

gef. C 40.65, H 3.54, N 3.67, S 4.48.

Versuch 32: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**9c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 30 unter Verwendung von 120 mg (0.188 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**8c**). Ausbeute 105 mg (0.155 mmol, 82%) gelbbraunes Kristallpulver, Smp. 139 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.66-2.17 (m, 6 H), 2.89 (d, ⁵J(P,H) = 1.2

Hz, 3 H; NCCH₃), 2.95 (d, ⁵J(P,H) = 1.2 Hz, 3 H; NCCH₃), 2.86-3.10 (m, 4 H; PCH₂), 3.14-3.29 (m, 2 H), 3.50-3.58 (m, 2 H), 3.65-3.75 (m, 2 H), 3.95-4.05 (m, 2 H), 5.70 (s, 5 H; C₅H₅), 5.75 (s, 5 H; C₅H₅), 7.49-7.76 (m, 20 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 4.5 (s; NCCH₃), 4.5 (s; NCCH₃), 25.9 (s; OCH₂CH₂), 25.9 (s; OCH₂CH₂), 33.6 (d, ³J(P,C) = 10 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 33.7 (d, ³J(P,C) = 10 Hz; OCH(CH₂P)CH₂), 37.0 (d, ¹J(P,C) = 34 Hz; PCH₂), 37.4 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; PCH₂), 68.1 (s; OCH₂), 68.2 (s; OCH₂), 75.9 (s; OCH(CH₂P)CH₂), 76.4 (s; OCH(CH₂P)CH₂), 92.7 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 92.8 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 129.4-135.3 (m; PC₆H₅ und NCCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.9 (s), 2.7 (s).

IR (CH₃CN): ν = 1702 cm⁻¹ (s, NO).

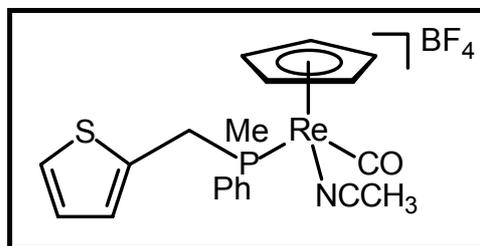
C₂₄H₂₇BF₄N₂O₂Pre (679.47)

ber. C 42.42, H 4.01, N 4.12;

gef. C 38.96, H 4.03, N 3.97.

Versuch 33: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**9f**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 30 unter Verwendung von 45 mg (0.077 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**). Ausbeute 45 mg (0.072 mmol, 93%) dunkelgelbes Kristallpulver, Smp. 114 °C (Smp.).



Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.04 (d, ²J(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 2.04 (d, ²J(P,H) = 9.6 Hz, 3 H; PCH₃), 2.42 (d, ⁵J(P,H) = 1.3 Hz, 3 H; NCCH₃), 2.80 (d, ⁵J(P,H) = 1.3 Hz, 3 H; NCCH₃), 3.91-3.99 (m, 4 H; PCH₂), 5.44 (s, 5 H; C₅H₅), 5.53 (s, 5 H; C₅H₅), 6.72-6.75 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.80-6.83 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.89-6.92 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.95-6.98 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.13-7.16 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.21-7.24 (m, 1 H; Thiophen-H), 7.43-7.66 (m, 10 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 4.3 (s; NCCH₃), 5.1 (s; NCCH₃), 13.3 (d, ¹J(P,C) = 37 Hz; PCH₃), 13.5 (d, ¹J(P,C) = 37 Hz; PCH₃), 33.2 (d, ¹J(P,C) = 31 Hz; PCH₂), 33.8 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; PCH₂), 91.1 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 91.4 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 125.7 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 125.9 (d, J(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 127.5 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 127.7 (d, J(P,C) = 3 Hz;

Thiophen-CH), 128.7 (d, $J(\text{P,C}) = 7$ Hz; Thiophen-CH), 128.7 (d, $J(\text{P,C}) = 7$ Hz; Thiophen-CH) 129.5 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; PC_6H_5), 129.6 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; PC_6H_5), 130.8 (d, $J(\text{P,C}) = 9$ Hz; PC_6H_5), 131.1 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; PC_6H_5), 131.4 (d, $^4J(\text{P,C}) = 3$ Hz $p\text{-PC}_6\text{H}_5$), 131.6 (d, $^4J(\text{P,C}) = 3$ Hz $p\text{-PC}_6\text{H}_5$), 132.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 50$ Hz; $i\text{-PC}_6\text{H}_5$), 133.2 (d, $^1J(\text{P,C}) = 56$ Hz; $i\text{-PC}_6\text{H}_5$), 134.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 10$ Hz; PCH_2C), 134.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; PCH_2C), 139.7 (s; NCCH_3), 140.8 (s; NCCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = -11.8$ (s), -6.9 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1699$ cm^{-1} (s, NO)

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPReS}$ (629.43)

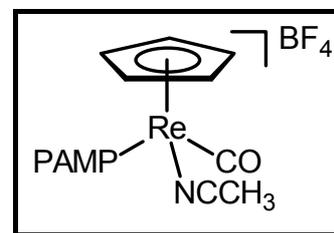
ber. C 36.26, H 3.36, N 4.45, S 5.09;

gef. C 36.16, H 3.50, N 4.29, S 4.93.

5.7.9. Darstellung des Rhenium-Acetonitril-Komplexes *rac*- [CpRe(NO)(NCCH₃)(PAMP)]BF₄ (9e) aus *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (7e)

Versuch34:

In einer Mischung aus 3 ml Dichlormethan und 1 ml Acetonitril wurden 65 mg (0.123 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (7e) gelöst. Die rote Lösung wurde auf -78 °C gekühlt, mit 25 μl 54%-iger etherischer HBF_4 ($\cong 0.250$ mmol) versetzt und eine Stunde bei -78 °C



gerührt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt, die nun gelbbraune Lösung eine weitere Stunde gerührt, und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1 ml Dichlormethan aufgenommen und das Produkt mit 10 ml Diethylether gefällt. Anschließend wurde das Pulver mit 5 ml Diethylether und mit 5 ml Petrolether 50/70 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 79 mg (0.123 mmol, quant.) gelbes Kristallpulver, Smp. 183 °C (Zers.).

Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 2.24$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.5$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.36 (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.8$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.42 (d, $^5J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 3 H; NCCH_3), 2.63 (d, $^5J(\text{P,H}) = 1.4$ Hz, 3 H; NCCH_3), 3.59 (s, 3 H; OCH_3), 3.67 (s, 3 H; OCH_3), 5.57 (s, 5 H; C_5H_5), 5.60 (s, 5 H; C_5H_5), 6.98-7.05 (m, 2 H; H arom.), 7.08-7.15 (m, 1 H; H arom.), 7.15-7.26 (m, 2 H; H arom.), 7.35-7.53 (m, 11 H; H arom.), 7.53-7.62 (m, 2 H;

H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 4.0 (s; NCCH_3), 4.5 (s; NCCH_3), 16.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 38$ Hz; PCH_3), 18.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 39$ Hz; PCH_3), 56.0 (s; OCH_3), 56.0 (s; OCH_3), 91.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1$ Hz; C_5H_5), 91.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1$ Hz; C_5H_5), 111.8 (d, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; CH arom.), 112.1 (d, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; CH arom.), 119.6 (d, $J(\text{P,C}) = 56$ Hz; PC), 119.6 (d, $J(\text{P,C}) = 56$ Hz; PC), 121.6 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH arom.), 121.7 (d, $J(\text{P,C}) = 8$ Hz; CH arom.), 129.2 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 129.3 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 131.1 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 131.3 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 131.3 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH arom.), 132.0 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 132.2 (d, $J(\text{P,C}) = 6$ Hz; CH arom.), 133.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 41$ Hz; PC), 133.9 (d, $J(\text{P,C}) = 2$ Hz; CH arom.), 134.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 40$ Hz; PC), 134.2 (d, $J(\text{P,C}) = 2$ Hz; CH arom.), 134.5 (s; CH arom.), 134.6 (s; CH arom.), 139.5 (s; NCCH_3), 140.2 (s; NCCH_3), 160.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz; PCCOCH_3), 160.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz; PCCOCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = -12.1 (s), -11.2 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1705$ cm^{-1} (s, NO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$ (639.40)

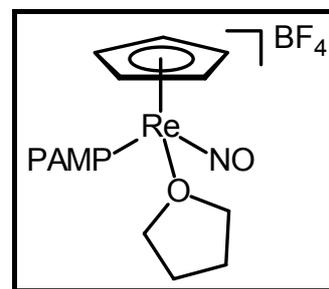
ber. C 39.45, H 3.63, N 4.38;

gef. C 38.26, H 3.95, N 4.06.

5.7.10. Darstellung des Rhenium-THF-Komplexes *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4$ (10) aus *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{CH}_3)]$ (7e)

Versuch 35:

In 20 ml THF wurden 210 mg (0.399 mmol) *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{CH}_3)]$ (7e) vorgelegt und die rote Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 100 μl 54%-iger etherischer HBF_4 ($\cong 1.00$ mmol) zugegeben und 30 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung



weitere 90 Minuten gerührt. Die resultierende trübe Reaktionsmischung wurde im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt, mit 20 ml Diethylether versetzt und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rückstand wurde mit 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 235 mg (0.351 mmol, 88%) rosafarbener Feststoff, Smp. 88 °C (Zers.).

Hauptisomer

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.72-1.82 (m, 4 H; O(CH₂CH₂)₂), 2.41 (d, ²J(P,H) = 9.4 Hz, 3 H; PCH₃), 3.56-3.65 (m, 4 H; CH₂OCH₂), 3.63 (s, 3 H; OCH₃), 5.97 (s, 5 H; C₅H₅), 7.06-7.29 (m, 2 H; H arom.), 7.40-7.57 (m, 6 H; H arom.), 7.59-7.67 (m, 1 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 18.4 (d, ¹J(P,C) = 39 Hz; PCH₃), 26.1 (s; O(CH₂CH₂)₂), 56.0 (s; OCH₃), 68.0 (s; CH₂OCH₂), 92.5 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 112.7 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 120.2 (d, J(P,C) = 52 Hz; PC), 122.2 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 129.7 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 131.7 (d, J(P,C) = 3 Hz; CH arom.), 133.0 (d, J(P,C) = 12 Hz; CH arom.), 135.3 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 135.6 (d, ¹J(P,C) = 62 Hz; PC), 136.4 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 161.2 (d, ²J(P,C) = 4 Hz; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -6.2 (s).

Nebenisomer

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.55-1.62 (m, 4 H; O(CH₂CH₂)₂), 2.47 (d, ²J(P,H) = 10.1 Hz, 3 H; PCH₃), 3.35-3.42 (m, 4 H; CH₂OCH₂), 3.72 (s, 3 H; OCH₃), 5.90 (s 5 H; C₅H₅), 7.06-7.29 (m, 2 H; H arom.), 7.40-7.57 (m, 6 H; H arom.), 7.59-7.67 (m 1 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 16.3 (d, ¹J(P,C) = 38 Hz; PCH₃), 27.4 (s; O(CH₂CH₂)₂), 56.1 (s; OCH₃), 71.1 (s; CH₂OCH₂), 93.2 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 112.9 (d, J(P,C) = 5 Hz; CH arom.), 120.0 (d, J(P,C) = 56 Hz; PC), 122.1 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 129.8 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 131.6 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 132.0 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 133.4 (d, J(P,C) = 6 Hz; CH arom.), 135.4 (d, ¹J(P,C) = 57 Hz; PC), 135.8 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 161.4 (d, ²J(P,C) = 2 Hz; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -5.8 (s).

Beide Diastereomere

IR (CH₂Cl₂): ν = 1701 cm⁻¹ (s, NO).

C₂₃H₂₈BF₄NO₃Pre (670.46)

ber. C 41.20, H 4.21, N 2.09;

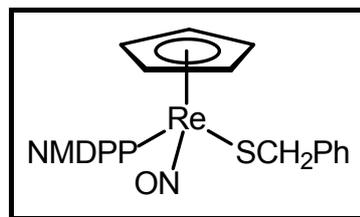
gef. C 40.49, H 4.18, N 2.00.

5.7.11. Darstellung der Rhenium-Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)(SR)] (11a,12a-f,13a-c)

5.7.11.1. Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)] (11a)

Versuch 36:

Gemäß Versuch 18 wurde aus 360 mg (0.500 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) und 60 mg (1.59 mmol) NaBH₄ in 10 ml THF und 5 ml Diethylether der Methyl-Komplex *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) dargestellt. Anstatt das Produkt aus Pentan auszufrieren,



wurde der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die klare, orangerote Lösung wurde mit 150 μl (158 mg, 1.27 mmol) Benzylthiol und 100 μl 54%iger etherischer HBF₄ (\cong 1.00 mmol) versetzt und über Nacht auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die trübe, braune Reaktionsmischung wurde mit 5 ml THF versetzt und säulenchromatographisch gereinigt (20 cm, Packmittel Petrolether 50/70, Laufmittel Diethylether/Petrolether 50/70 1:2 v:v). Die orangefarbene Fraktion wurde aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml Hexan aufgenommen und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 95 mg (0.130 mmol, 26%) orangefarbenes Pulver, Smp. $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 0.38 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H; CH₃), 0.50 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 0.82-2.05 (m, 18 H), 3.11-3.24 (m, 1 H; Ph₂PCH), 3.48-3.62 (m, 1 H; Ph₂PCH), 3.91, 4.19 (AB-System, ²J(H,H) = 12.9 Hz, 2 H; SCH₂Ph), 4.03 (s, b, 2 H; SCH₂Ph), 4.53 (s, 5 H; C₅H₅), 4.59 (s, 5 H; C₅H₅), 6.81-7.09 (m, 14 H; H arom.), 7.19-7.35 (m, 6 H; H arom.), 7.57-7.62 (m, 6 H; H arom.), 7.79-7.88 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 17.8 (s; CH₃), 20.6-20.9 (m; CH₂ und CH₃), 24.4 (s; CH₃), 24.5 (s; CH₃), 28.8-29.5 (m; CH und CH₂), 30.0 (s; CH), 30.2 (s; CH), 31.5 (s; CH), 31.5 (s; CH), 34.2 (s; CH), 34.4 (s; CH), 38.7 (s; CH), 39.6 (d, ¹J(P,C) = 26 Hz; Ph₂PCH), 47.0 (d, ³J(P,C) = 6 Hz; SCH₂Ar), 48.0 (d, ³J(P,C) = 6 Hz; SCH₂Ar), 91.3 (s; C₅H₅), 125.9 (s; CH arom.), 129.1-132.0 (m; CH arom.), 135.0 (d, ¹J(P,C) = 49 Hz; *i*-PC₆H₅), 139.4 (d, ¹J(P,C) = 47 Hz; *i*-PC₆H₅), 145.5 (s; SCH₂C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 14.8$ (s), 15.1 (s).

IR (Hexan): $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NOPReS}$ (728.95)

ber. C 56.02, H 5.67, N 1.92, S 4.40;

gef. C 55.16, H 5.76, N 1.83, S 4.51.

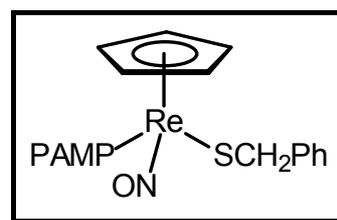
5.7.11.2. Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) aus *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**)

Versuch 37: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 10 ml Diethylether wurden 190 mg (0.361 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die rote Lösung wurde mit der angegebenen Menge Thiol versetzt, und nach 5 Minuten wurden 25 μl 54%-iger etherischer HBF_4 ($\cong 0.250$ mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt, danach wurde das Kühlbad entfernt und eine weitere Stunde gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 10 ml Benzol und 0.5 ml NEt_3 versetzt, über Kieselgel filtriert und 2 mal mit je 5 ml Benzol gewaschen. Die resultierende klare Lösung wurde im Vakuum auf ca. 1 ml eingeeengt, mit 10 ml Hexan versetzt und über Nacht auf -30 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Versuch 38: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ph)] (**12a**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 150 μl (159 mg, 1.28 mmol) Benzylthiol. Ausbeute 200 mg (0.315 mmol, 87%) orangegelbes Pulver, Smp. 165 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 2.19$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.7$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.36 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.3$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.89 (s, 3 H; OCH_3), 2.90 (s, 3 H; OCH_3), 3.99, 4.17 (AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.6$ Hz, 2 H; SCH_2Ph), 3.99, 4.18 (AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.6$ Hz, 2 H; SCH_2Ph), 4.78 (s, 5 H; C_5H_5), 4.81 (s, 5 H; C_5H_5), 6.26-6.30 (m, 1 H; H arom.), 6.30-6.34 (m, 1 H; H arom.), 6.73-7.11 (m, 12 H; H arom.), 7.21-7.24 (m, 4 H; H arom.), 7.36-7.41 (m, 4 H; H arom.), 7.56-7.69 (m, 6 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38$ Hz; PCH_3), 17.1 (d,

$^1J(\text{P,C}) = 37 \text{ Hz}$; PCH_3), 47.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8 \text{ Hz}$; SCH_2Ar), 47.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8 \text{ Hz}$; SCH_2Ar), 54.8 (s; OCH_3), 54.8 (s; OCH_3), 90.4 (s; C_5H_5), 90.4 (s; C_5H_5), 111.3 (d, $J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz}$; CH arom.), 111.5 (d, $J(\text{P,C}) = 5 \text{ Hz}$; CH arom.), 120.7 (d, $J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 121.0 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 124.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 51 \text{ Hz}$; PC), 125.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 55 \text{ Hz}$; PC), 125.9 (s; CH arom.), 125.9 (s; CH arom.), 128.8-129.6 (m; CH arom.), 130.9 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 131.8 (d, $J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.1 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.5 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 133.9 (d, $J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 137.0 (d, $J(\text{P,C}) = 12 \text{ Hz}$; CH arom.), 138.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 53 \text{ Hz}$; PC), 138.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 59 \text{ Hz}$; PC), 145.7 (s; SCH_2C), 145.8 (s; SCH_2C), 160.1 (d $^2J(\text{P,C}) = 3 \text{ Hz}$; PCCOCH_3), 160.4 (s; PCCOCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -7.1$ (s), -2.9 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1641 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

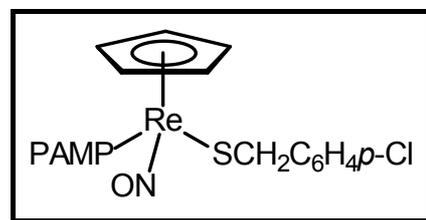
$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{PReS}$ (634.74)

ber. C 49.20, H 4.29, N 2.21, S 5.05;

gef. C 49.29, H 4.36, N 2.14, S 4.82.

Versuch 39: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)($\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{p-Cl}$)] (**12b**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 150 μl (180 mg, 1.13 mmol) 4-Chlorbenzylthiol. Ausbeute 170 mg (0.254 mmol, 70%) orangegelbes Pulver, Smp. 143 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 2.17$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.7 \text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 2.33 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.0 \text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 2.90 (s, 3 H; OCH_3), 2.90 (s, 3 H; OCH_3), 3.84, 3.93 (AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.6 \text{ Hz}$, 2 H; SCH_2Ar), 3.84, 3.94 (AB-System, $^2J(\text{H,H}) = 12.6 \text{ Hz}$, 2 H; SCH_2Ar), 4.76 (s, 5 H; C_5H_5), 4.79 (s, 5 H; C_5H_5), 6.26-6.30 (m, 1 H; H arom.), 6.30-6.34 (m, 1 H; H arom.), 6.66-7.17 (m, 14 H; H arom.), 7.19-7.39 (m, 7 H; H arom.), 7.53-7.63 (m, 3 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38 \text{ Hz}$; PCH_3), 17.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 37 \text{ Hz}$; PCH_3), 46.8 (d, $^3J(\text{P,C}) = 9 \text{ Hz}$; SCH_2Ar), 46.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8 \text{ Hz}$; SCH_2Ar), 54.8 (s; OCH_3), 54.8 (s; OCH_3), 90.3 (s; C_5H_5), 90.4 (s; C_5H_5), 111.3 (d, $J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz}$; CH arom.), 111.5 (d, $J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz}$; CH arom.), 120.7 (d, $J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 121.0 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 124.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 50 \text{ Hz}$; PC), 125.2 (d, $^1J(\text{P,C}) = 56 \text{ Hz}$; PC), 129.4 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 129.6 (d, $J(\text{P,C})$

= 3 Hz; CH arom.), 130.8 (s; CH arom.), 131.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; CH arom.), 131.5 (s; *p*-SCH₂C₆H₄), 131.5 (s; *p*-SCH₂C₆H₄), 131.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; CH arom.), 132.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 132.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 133.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9$ Hz; CH arom.), 136.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 138.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 53$ Hz; PC), 138.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 59$ Hz; PC), 144.3 (s; SCH₂C), 144.4 (s; SCH₂C), 160.1 (d $^2J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; PCCOCH₃), 160.4 (s; PCCOCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -7.3$ (s), -3.2 (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1642$ cm⁻¹ (s, NO).

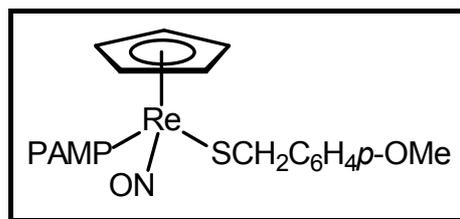
C₂₆H₂₆CINO₂PreS (669.19)

ber. C 46.67, H 3.92, N 2.09, S 4.79;

gef. C 47.13, H 4.16, N 2.02, S 4.53.

Versuch 40: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄*p*-OMe)] (**12c**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 150 μl (166 mg, 1.08 mmol) 4-Methoxybenzylthiol. Ausbeute 162 mg (0.244 mmol, 68%) orangegelbes Pulver, Smp. 124 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 2.22$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.6$ Hz, 3 H; PCH₃), 2.39 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.0$ Hz, 3 H; PCH₃), 2.91 (s, 3 H; OCH₃), 2.92 (s, 3 H; OCH₃), 3.34 (s, 6 H; OCH₃), 3.99, 4.18 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ Hz, 2 H; SCH₂Ar), 3.99, 4.18 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ Hz, 2 H; SCH₂Ar), 4.81 (s, 5 H; C₅H₅), 4.84 (s, 5 H; C₅H₅), 6.25-6.32 (m, 1 H; H arom.), 6.32-6.38 (m, 1 H; H arom.), 6.73-7.12 (m, 14 H; H arom.), 7.34-7.45 (m, 3 H; H arom.), 7.46-7.54 (m, 4 H; H arom.), 7.55-7.73 (m, 3 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 38$ Hz; PCH₃), 17.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 38$ Hz; PCH₃), 46.9 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz; SCH₂Ar), 47.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; SCH₂Ar), 54.7 (s; OCH₃), 54.8 (s; PCCOCH₃), 54.8 (s; PCCOCH₃), 90.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; C₅H₅), 90.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; C₅H₅), 111.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; CH arom.), 111.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; CH arom.), 113.9 (s; CH arom.), 113.9 (s; CH arom.), 120.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; CH arom.), 121.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 124.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 51$ Hz; PC), 125.4 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 55$ Hz; PC), 128.5 (s; CH arom.), 129.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 129.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 130.4 (s; CH arom.), 130.9 (d,

$J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 131.8 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.1 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.5 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 133.9 (d, $J(\text{P,C}) = 9 \text{ Hz}$; CH arom.), 137.0 (d, $J(\text{P,C}) = 12 \text{ Hz}$; CH arom.), 137.8 (s; SCH_2C), 137.9 (s; SCH_2C), 138.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 53 \text{ Hz}$; PC), 139.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 59 \text{ Hz}$; PC), 158.5 (s; $p\text{-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 160.1 (d $^2J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; PCCOCH_3), 160.4 (s; PCCOCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -7.0 \text{ (s)}$, -2.8 (s) .

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1639 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

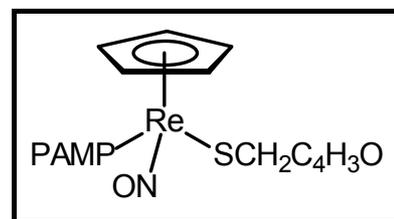
$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{PReS}$ (664.77)

ber. C 48.78, H 4.40, N 2.11, S 4.82;

gef. C 49.68, H 4.70, N 2.07, S 4.73.

Versuch 41: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₄H₃O)] (**12d**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 100 μl (113 mg, 0.992 mmol) Furan-2-methanthiol Ausbeute 190 mg (0.304 mmol, 84%) orangefelbes Pulver, Smp. 50 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 2.18 \text{ (d, } ^2J(\text{P,H}) = 9.6 \text{ Hz, 3 H; PCH}_3\text{)}$, $2.33 \text{ (d, } ^2J(\text{P,H}) = 10.0 \text{ Hz, 3 H; PCH}_3\text{)}$, $2.90 \text{ (s, 3 H; OCH}_3\text{)}$, $2.92 \text{ (s, 3 H; OCH}_3\text{)}$, $4.02, 4.15 \text{ (AB-System, } ^2J(\text{H,H}) = 14.2 \text{ Hz, 2 H; SCH}_2\text{Ar)}$, $4.02, 4.16 \text{ (AB-System, } ^2J(\text{H,H}) = 14.2 \text{ Hz, 2 H; SCH}_2\text{Ar)}$, $4.82 \text{ (s, 5 H; C}_5\text{H}_5\text{)}$, $4.85 \text{ (s, 5 H; C}_5\text{H}_5\text{)}$, $6.16\text{-}6.20 \text{ (m, 2 H; Furyl-H)}$, $6.24\text{-}6.36 \text{ (m, 4 H; H arom.)}$, $6.72\text{-}6.79 \text{ (m, 1 H; H arom.)}$, $6.85\text{-}7.21 \text{ (m, 11 H; H arom.)}$, $7.33\text{-}7.42 \text{ (m, 3 H; H arom.)}$, $7.54\text{-}7.70 \text{ (m, 3 H; H arom.)}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 15.6 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 38 \text{ Hz; PCH}_3\text{)}$, $17.2 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 37 \text{ Hz; PCH}_3\text{)}$, $39.2 \text{ (d, } ^3J(\text{P,C}) = 8 \text{ Hz; SCH}_2\text{Ar)}$, $39.3 \text{ (d, } ^3J(\text{P,C}) = 8 \text{ Hz; SCH}_2\text{Ar)}$, $54.8 \text{ (s; OCH}_3\text{)}$, $54.9 \text{ (s; OCH}_3\text{)}$, $90.5 \text{ (d, } ^2J(\text{P,C}) = 1 \text{ Hz; C}_5\text{H}_5\text{)}$, $90.6 \text{ (d, } ^2J(\text{P,C}) = 1 \text{ Hz; C}_5\text{H}_5\text{)}$, $106.1 \text{ (s; Furyl-CH)}$, $110.9 \text{ (s; Furyl-CH)}$, $111.3 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz; CH arom.)}$, $111.5 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz; CH arom.)}$, $120.8 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz; CH arom.)}$, $121.0 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz; CH arom.)}$, $124.5 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 51 \text{ Hz; PC)}$, $125.2 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 55 \text{ Hz; PC)}$, $128.5 \text{ (s; CH arom.)}$, $129.3 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz; CH arom.)}$, $129.6 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz; CH arom.)}$, $130.4 \text{ (s; CH arom.)}$, $130.9 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz; CH arom.)}$, $131.8 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz; CH arom.)}$, $132.1 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz; CH arom.)}$, $132.5 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz; CH arom.)}$, $133.8 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 9 \text{ Hz; CH arom.)}$, $136.9 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 12 \text{ Hz; CH arom.)}$, $138.5 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 54 \text{ Hz; PC)}$, $138.8 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 59 \text{ Hz; PC)}$.

PC), 140.6 (s; Furyl-CH), 140.6 (s; Furyl-CH), 158.8 (s; SCH₂C), 158.8 (s; SCH₂C), 160.1 (d ²J(P,C) = 2 Hz; PCCOCH₃), 160.4 (s; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -7.1 (s), -3.1 (s).

IR (CH₂Cl₂): ν = 1643 cm⁻¹ (s, NO).

C₂₄H₂₅NO₃PreS (624.71)

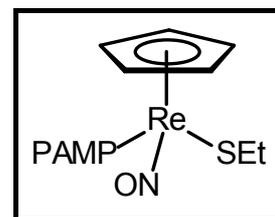
ber. C 46.14, H 4.03, N 2.24, S 5.13;

gef. C 46.76, H 4.27, N 2.15, S 5.80.

Versuch 42: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SEt)] (**12e**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 100 µl (84 mg, 1.35 mmol) Ethanthiol. Ausbeute 152 mg (0.265 mmol, 73%) orangegelbes Pulver, Smp. 186 °C (Zers.).

Beide Diastereomere



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.60 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 6

H; SCH₂CH₃), 2.33 (d, ²J(P,H) = 9.7 Hz, 3 H; PCH₃), 2.39 (d, ²J(P,H) = 10.0 Hz, 3H; PCH₃), 3.02, 3.30 (AB-System von q, ²J(H,H) = 12.2 Hz, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H; SCH₂CH₃), 3.02, 3.30 (AB-System von q, ²J(H,H) = 12.2 Hz; ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H; SCH₂CH₃), 2.91 (s, 3 H; OCH₃), 2.94 (s, 3 H; OCH₃), 4.83 (s, 5 H; C₅H₅), 4.86 (s, 5 H; C₅H₅), 6.26-6.38 (m, 2 H; H arom.), 6.76-6.84 (m, 1 H; H arom.), 6.88-7.12 (m, 9 H; H arom.), 7.39-7.51 (m, 3 H; H arom.), 7.57-7.68 (m, 2 H; H arom.), 7.60-7.79 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.5 (d, ¹J(P,C) = 38 Hz; PCH₃), 17.2 (d, ¹J(P,C) = 37 Hz; PCH₃), 20.7 (s; SCH₂CH₃), 20.7 (s; SCH₂CH₃), 36.7 (d, ³J(P,C) = 9 Hz; SCH₂CH₃), 36.7 (d, ³J(P,C) = 9 Hz; SCH₂CH₃), 54.8 (s; OCH₃), 54.9 (s; OCH₃), 90.4 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 90.5 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 111.3 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH arom.), 111.5 (d, J(P,C) = 4 Hz; CH arom.), 120.7 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 121.0 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 124.7 (d, ¹J(P,C) = 51 Hz; PC), 125.4 (d, ¹J(P,C) = 55 Hz; PC), 128.5 (s; CH arom.), 129.3 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 129.5 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 131.0 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 131.8 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 132.1 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 132.5 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 134.1 (d, J(P,C) = 9 Hz; CH arom.), 137.1 (d, J(P,C) = 13 Hz; CH arom.), 138.8 (d, ¹J(P,C) = 53 Hz; PC), 139.0 (d, ¹J(P,C) = 59 Hz; PC), 160.1 (d ²J(P,C) = 2 Hz; PCCOCH₃), 160.4 (s; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.9 (s), -2.9 (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1638 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

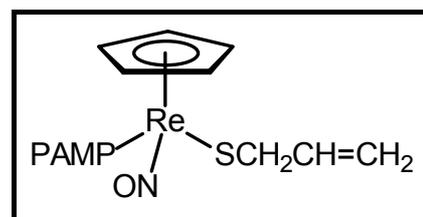
C₂₁H₂₅NO₂PreS (572.68)

ber. C 44.04, H 4.40, N 2.45, S 5.60;

gef. C 43.99, H 4.43, N 2.36, S 4.84.

Versuch 43: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂CH=CH₂)] (**12f**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 37 unter Verwendung von 100 μl (93 mg, 1.25 mmol) Allylthiol. Ausbeute 156 mg (0.267 mmol, 74%) gelbes Pulver, Smp. 62 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 2.20$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.6 \text{ Hz}$, 3 H; PCH₃), 2.36 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.0 \text{ Hz}$, 3 H; PCH₃), 2.91 (s, 3 H; OCH₃), 2.93 (s, 3 H; OCH₃), 3.03-3.71 (m, 4 H; SCH₂CH=CH₂), 4.85 (s, 5 H; C₅H₅), 4.88 (s, 5 H; C₅H₅), 4.95-5.58 (m, 4 H; SCH₂CH=CH₂), 6.24-6.43 (m, 4 H; SCH₂CH=CH₂ und H arom.), 6.73-7.11 (m, 8 H; H arom.), 7.36-7.48 (m, 4 H; H arom.), 7.55-7.74 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 15.5$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 37 \text{ Hz}$; PCH₃), 17.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 37 \text{ Hz}$; PCH₃), 46.3 (s; SCH₂CH=CH₂), 46.3 (s; SCH₂CH=CH₂), 54.8 (s; OCH₃), 54.9 (s; OCH₃), 90.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2 \text{ Hz}$; C₅H₅), 90.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1 \text{ Hz}$; C₅H₅), 111.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4 \text{ Hz}$; CH arom.), 111.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 4 \text{ Hz}$; CH arom.), 113.0 (s; SCH₂CH=CH₂), 113.0 (s; SCH₂CH=CH₂), 120.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 121.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 124.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 51 \text{ Hz}$; PC), 125.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 55 \text{ Hz}$; PC), 128.5 (s; CH arom.), 129.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3 \text{ Hz}$; CH arom.), 129.6 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3 \text{ Hz}$; CH arom.), 130.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 131.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 134.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9 \text{ Hz}$; CH arom.), 137.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13 \text{ Hz}$; CH arom.), 138.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 53 \text{ Hz}$; PC), 138.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 59 \text{ Hz}$; PC), 142.2 (s; SCH₂CH=CH₂), 142.2 (s; SCH₂CH=CH₂) 160.1 (d $^2J(\text{P},\text{C}) = 2 \text{ Hz}$; PCCOCH₃), 160.4 (s; PCCOCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -6.9$ (s), -2.9 (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

C₂₂H₂₅NO₂PreS (584.69)

ber. C 45.19, H 4.31, N 2.40, S 5.48;

gef. C 42.54, H 4.34, N 2.15, S 5.99.

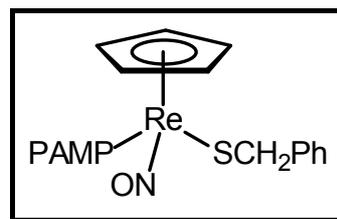
5.7.11.3. Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-c**) aus *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**)

Versuch 44: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Lösungsmittelgemisch aus 5 ml THF und 1 ml Ethanol wurden 90 mg (0.134 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) vorgelegt. Die rosafarbene Suspension wurde mit der angegebenen Menge Thiol versetzt, 50 mg (0.472 mmol) Na₂CO₃ zugegeben und die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel der nun braunen, trüben Mischung wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen, über Celite filtriert und noch 2 mal mit je 2 ml Benzol gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der ölige Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt und bei 20 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Versuch 45: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ph)] (**12a**)

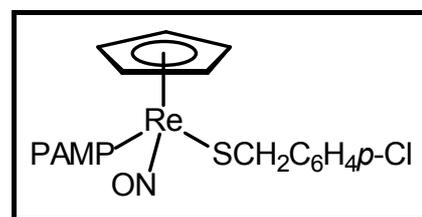
Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 44 unter Verwendung von 50 µl (53 mg, 0.424 mmol) Benzylthiol. Ausbeute 52 mg (0.082 mmol, 61%) orangegelbes Pulver. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Versuch 38 überein.



IR (THF): $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

Versuch 46: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄*p*-Cl)] (**12b**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 44 unter Verwendung von 50 µl (60 mg, 0.379 mmol) 4-Chlorbenzylthiol. Ausbeute 66 mg (0.099 mmol, 74%) orangegelbes Pulver.

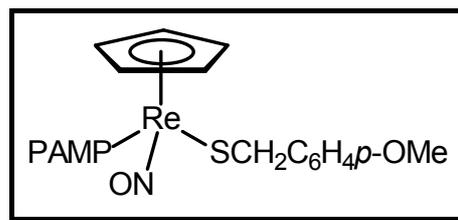


Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Versuch 39 überein.

IR (THF): $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

Versuch 47: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄*p*-OMe)] (**12c**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Versuch 44 unter Verwendung von 50 μ l (55 mg, 0.359 mmol) 4-Methoxybenzylthiol. Ausbeute 61 mg (0.092 mmol, 69%) orangegelbes Pulver.



Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Versuch 40 überein.

IR (THF): $\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

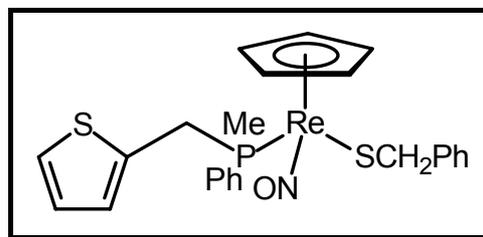
5.7.11.4. Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂R)] (**13a-c**)
aus *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**)

Versuch 48: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Aus 10 mg (0.435 mmol) Natrium und der angegebenen Menge Thiol wurde in 2 ml Ethanol das Thiolat *in situ* generiert. Die Thiolatlösung wurde zu einer Suspension von 147 mg (0.250 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) in 10 ml THF gegeben. Nach einer Stunde rühren bei 20 °C wurde das Lösungsmittel der nun klaren Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit 20 ml Benzol versetzt, über Celite filtriert und 2 mal mit je 3 ml Benzol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Dichlormethan aufgenommen, 20 ml Hexan zugegeben, und das Lösungsmittelvolumen auf ca. 10 ml reduziert. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Versuch 49: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ph)] (**13a**)

Die Synthese erfolgte gemäß Versuch 48 unter Verwendung von 50 μ l (53 mg, 0.424 mmol) Benzylthiol. Ausbeute 109 mg (0.174 mmol, 70%) orangegelbes Kristallpulver, Smp. 38 °C (Smp.).



Hauptisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 1.70$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.4 \text{ Hz}$, 3 H; PCH₃), 4.16, 4.18 (ABX-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H; PCH₂), 4.31, 4.46 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 11.5 \text{ Hz}$, 2 H; SCH₂Ar), 4.62 (s, 5 H; C₅H₅), 6.36-6.41 (m, 1 H;

Thiophen-*H*), 6.48-6.53 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.55-6.60 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.92-7.36 (m, 8 H; H arom.), 7.53-7.65 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.9 (d, ¹J(P,C) = 41 Hz; PCH₃), 30.4 (d, ¹J(P,C) = 28 Hz; PCH₂), 47.3 (d, ³J(P,C) = 8 Hz; SCH₂Ar) 89.9 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 124.4 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 126.1 (s; CH arom.), 126.7 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 128.4 (d, J(P,C) = 3 Hz; CH arom.), 129.5 (s; CH arom.), 130.1 (s; CH arom.), 130.9 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 136.4 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 137.0 (d, ¹J(P,C) = 48 Hz; *i*-PC₆H₅), 145.5 (s; SCH₂C arom.).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.4 (s).

Nebenisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.44 (d, ²J(P,H) = 9.1 Hz, 3 H; PCH₃), 4.09, 4.56 (ABX-System, ²J(H,H) = 15.4 Hz, ²J(P,H) = 8.4 Hz, 2 H; PCH₂), 4.28, 4.49 (AB-System, ²J(H,H) = 11.7 Hz, 2 H; SCH₂Ar), 4.64 (s, 5 H; C₅H₅), 6.25-6.29 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.48-6.53 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.55-6.60 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.92-7.36 (m, 8 H; H arom.), 7.53-7.65 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 12.1 (d, ¹J(P,C) = 34 Hz; PCH₃), 31.7 (d, ¹J(P,C) = 30 Hz; PCH₂), 46.9 (d, ³J(P,C) = 8 Hz; SCH₂Ar) 89.6 (d, ²J(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 124.4 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 126.0 (s; CH arom.), 126.7 (d, J(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 128.5 (d, J(P,C) = 2 Hz; CH arom.), 129.5 (s; CH arom.), 130.1 (s; CH arom.), 131.2 (d, J(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 136.2 (d, ²J(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 137.5 (d, ¹J(P,C) = 53 Hz; *i*-PC₆H₅), 145.5 (s; SCH₂C arom.).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.5 (s).

Beide Diastereomere

IR (THF): ν = 1647 cm⁻¹ (s, NO).

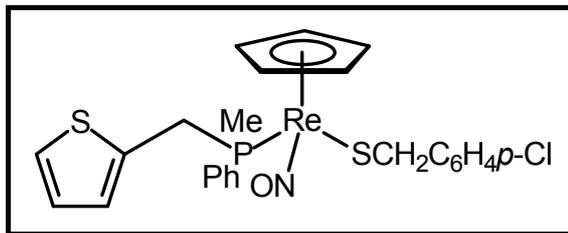
C₂₄H₂₅NOPReS₂ (624.77)

ber. C 46.14, H 4.03, N 2.24, S 10.26;

gef. C 46.70, H 4.53, N 1.98, S 9.88.

Versuch 50: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂C₆H₄*p*-Cl)] (**13b**)

Die Synthese erfolgte gemäß Versuch 48 unter Verwendung von 50 μ l (60 mg, 0.379 mmol) 4-Chlorbenzylthiol. Ausbeute 87 mg (0.132 mmol, 53%) gelbes Kristallpulver, Smp. 70 °C (Zers.).



Hauptisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.67 (d, ²*J*(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 3.72-4.23 (m, 4 H; PCH₂ und SCH₂), 4.60 (s, 5 H; C₅H₅), 6.34-6.40 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.45-6.54 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.56-6.62 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.93-7.36 (m, 9 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.8 (d, ¹*J*(P,C) = 41 Hz; PCH₃), 30.5 (d, ¹*J*(P,C) = 28 Hz; PCH₂), 46.6 (d, ³*J*(P,C) = 8 Hz; SCH₂Ar), 89.9 (d, ²*J*(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 124.5 (d, *J*(P,C) = 3 Hz; Thiophen-CH), 126.8 (s; CH arom.), 128.5 (d, *J*(P,C) = 3 Hz; CH arom.), 130.2 (s; CH arom.), 130.8 (s; CH arom.), 130.9 (d, *J*(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 131.7 (s; C arom.) 136.3 (d, ²*J*(P,C) = 10 Hz; PCH₂C), 136.9 (d, ¹*J*(P,C) = 48 Hz; *i*-PC₆H₅), 144.1 (s; SCH₂C arom.).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.5 (s).

Nebenisomer

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.43 (d, ²*J*(P,H) = 9.2 Hz, 3 H; PCH₃), 3.72-4.23 (m, 4 H; PCH₂ und SCH₂), 4.62 (s, 5 H; C₅H₅), 6.24-6.28 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.45-6.54 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.56-6.62 (m, 1 H; Thiophen-*H*), 6.93-7.36 (m, 9 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 12.1 (d, ¹*J*(P,C) = 35 Hz; PCH₃), 31.7 (d, ¹*J*(P,C) = 30 Hz; PCH₂), 46.2 (d, ³*J*(P,C) = 8 Hz; SCH₂Ar), 89.6 (d, ²*J*(P,C) = 1 Hz; C₅H₅), 124.5 (d, *J*(P,C) = 4 Hz; Thiophen-CH), 126.8 (s; CH arom.), 128.4 (d, *J*(P,C) = 3 Hz; CH arom.), 130.2 (s; CH arom.), 130.8 (s; CH arom.), 131.2 (d, *J*(P,C) = 10 Hz; CH arom.), 131.7 (s; C arom.) 136.0 (d, ²*J*(P,C) = 11 Hz; PCH₂C), 137.3 (d, ¹*J*(P,C) = 53 Hz; *i*-PC₆H₅), 144.1 (s; SCH₂C arom.).

Teilweise Signalüberdeckung durch C₆D₆.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.7 (s).

Beide Diastereomere

IR (THF): $\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

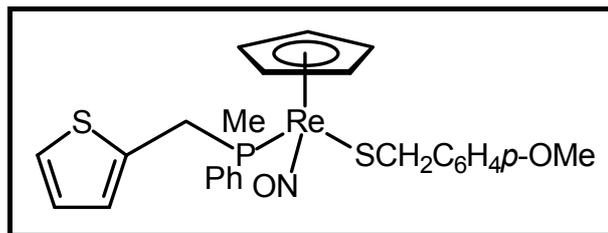
C₂₄H₂₄CINOPReS₂ (659.22)

ber. C 43.73, H 3.67, N 2.12, S 9.73;

gef. C 42.54, H 3.70, N 2.09, S 9.47.

Versuch 51: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂C₆H₄*p*-OMe)] (**13c**)

Die Synthese erfolgte gemäß Versuch 48 unter Verwendung von 50 μl (55 mg, 0.359 mmol) 4-Methoxybenzylthiol. Ausbeute 115 mg (0.176 mmol, 70%) gelbes Kristallpulver, Smp. 126 °C (beginnende Zers.).



Beide Diastereomere

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 1.46$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.1$ Hz, 3 H; PCH₃), 1.72 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.4$ Hz, 3 H; PCH₃), 3.34 (s, 6 H; OCH₃), 3.80, 4.28 (ABX-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.4$ Hz, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.2$ Hz, 2 H; PCH₂), 3.87, 3.90 (ABX-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.4$ Hz, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.0$ Hz, 2 H; PCH₂), 3.98, 4.16 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ Hz; 2 H; SCH₂Ar), 4.00, 4.19 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12.8$ Hz, 2 H; SCH₂Ar), 4.65 (s, 5 H; C₅H₅), 4.67 (s, 5 H; C₅H₅), 6.26-6.30 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.38-6.42 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.48-6.54 (m, 2 H; Thiophen-H), 6.56-6.60 (m, 2 H; Thiophen-H), 6.84-6.91 (m, 4 H; H arom.), 6.94-7.07 (m, 6 H; H arom.), 7.25-7.36 (m, 4 H; H arom.), 7.47-7.56 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 12.1$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 35$ Hz; PCH₃), 15.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 41$ Hz; PCH₃), 30.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 28$ Hz; PCH₂), 31.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 30$ Hz; PCH₂), 46.3 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz; SCH₂Ar), 46.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8$ Hz; SCH₂Ar), 54.8 (s; OCH₃), 89.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; C₅H₅), 89.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; C₅H₅), 124.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; Thiophen-CH), 124.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; Thiophen-CH), 126.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; CH arom.), 126.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; CH arom.), 128.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; CH arom.), 128.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 130.1 (s, b; CH arom.), 130.4 (s; CH arom.), 130.4 (s; CH arom.), 130.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; CH arom.), 131.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; CH arom.) 136.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; PCH₂C), 136.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz; PCH₂C) 137.1 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 48$ Hz; *i*-PC₆H₅), 137.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 53$ Hz; *i*-PC₆H₅), 137.5 (s; SCH₂C), 137.5 (s; SCH₂C), 158.6 (s; *p*-SCH₂C₆H₄).

Teilweise Signalüberdeckung durch C_6D_6 .

^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -6.4$ (s), -6.4 (s).

IR (THF): $\nu = 1646$ cm^{-1} (s, NO).

$C_{25}H_{27}NO_2PReS_2$ (654.80)

ber. C 45.86, H 4.16, N 2.14, S 9.79;

gef. C 45.09, H 4.11, N 2.00, S 9.94.

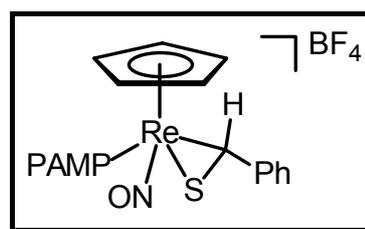
5.7.12. Darstellung der Rhenium-Thiobenzaldehyd-Komplexe *rac*- [CpRe(NO)(PR₃)(η^2 -S=C(H)R)]BF₄ (14a-c, 15a)

Versuch 52: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung der Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) bzw. *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ph)] (**13a**) in Dichlormethan wurde mit einem 10%igen Überschuß an [Ph₃C]BF₄ in Dichlormethan versetzt. Die Temperatur wurde eine Stunde gehalten, anschließend wurde binnen einer Stunde auf 20 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und das Produkt mit 20 ml Diethylether gefällt. Der Feststoff wurde mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 53: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(η^2 -S=C(H)Ph)]BF₄ (**14a**)

Die Reaktion erfolgte analog Versuch 52. Ansatzgrößen: 50 mg (0.079 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ph)] (**12a**) in 5 ml Dichlormethan, 30 mg (0.091 mmol) [Ph₃C]BF₄ in 3 ml Dichlormethan. Ausbeute 57 mg (0.079 mmol, quant.) rotbraunes Pulver, Smp. 88 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 2.61$ (d, $^2J(P,H) = 10.7$ Hz, 3 H; PCH₃), 2.65 (d, $^2J(P,H) = 11.3$ Hz, 3 H; PCH₃), 3.61 (s, 3 H; OCH₃), 3.87 (s, 3 H; OCH₃), 5.93 (d, $^3J(P,H) = 1.0$ Hz, 5 H; C₅H₅), 5.97 (d, $^3J(P,H) = 0.9$ Hz, 5 H; C₅H₅), 6.69-6.79 (m, 3 H; S=C(H)Ph und H arom.), 6.98-7.06 (m, 1 H; H arom.), 7.07-7.80 (m, 26 H; H arom.).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(P,C) = 45$ Hz; PCH₃), 18.1 (d, $^1J(P,C) = 44$ Hz; PCH₃), 51.4 (s; S=C(H)Ph), 51.9 (s; S=C(H)Ph), 56.3 (s; OCH₃), 56.5 (s; OCH₃), 99.5 (s; C₅H₅), 100.2 (s; C₅H₅), 112.5 (d, $J(P,C) = 6$ Hz; CH arom.),

112.8 (d, $J(\text{P,C}) = 5 \text{ Hz}$; CH arom.), 116.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 66 \text{ Hz}$; PC), 118.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 56 \text{ Hz}$; PC), 121.9 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 122.3 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 126.9 (s; CH arom.), 127.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 67 \text{ Hz}$; PC), 128.2-128.7 (m; CH arom.), 129.7 (s; CH arom.), 129.7 (d, $J(\text{P,C}) = 12 \text{ Hz}$; CH arom.), 129.9 (d, $J(\text{P,C}) = 12 \text{ Hz}$; CH arom.), 130.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 63 \text{ Hz}$; PC), 131.1 (d, $J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz}$; CH arom.), 132.5 (d, $J(\text{P,C}) = 3 \text{ Hz}$; CH arom.), 133.3 (d, $J(\text{P,C}) = 3 \text{ Hz}$; CH arom.), 133.8 (d, $J(\text{P,C}) = 10 \text{ Hz}$; CH arom.), 134.0 (d, $J(\text{P,C}) = 7 \text{ Hz}$; CH arom.) 135.4 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 135.9 (d, $J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; CH arom.), 142.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1 \text{ Hz}$; S=C(H)C), 142.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1 \text{ Hz}$; S=C(H)C), 160.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2 \text{ Hz}$; PCCOCH₃), 160.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz}$; PCCOCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = -12.3 \text{ (s)}, -10.0 \text{ (s)}$.

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (s, NO).

C₂₆H₂₆BF₄NO₂PrES (720.54)

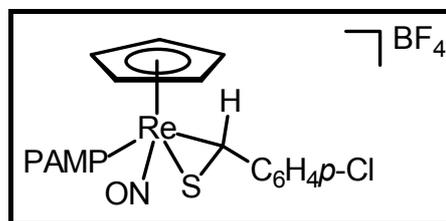
ber. C 43.34, H 3.64, N 1.94, S 4.45;

gef. C 43.04, H 3.81, N 1.86, S 3.91.

Versuch 54: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(η^2 -S=C(H)C₆H₄p-Cl)]BF₄ (**14b**)

Die Reaktion erfolgte analog Versuch 52.

Ansatzgrößen: 250 mg (0.374 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂C₆H₄p-Cl)] (**12b**) in 8 ml Dichlormethan, 130 mg (0.394 mmol) [Ph₃C]BF₄ in 4 ml Dichlormethan. Ausbeute 225 mg (0.298 mmol, 80%) rotviolett Pulver, Smp. 84 °C (Zers.).



Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 2.60 \text{ (d, } ^2J(\text{P,H}) = 9.8 \text{ Hz, 3 H; PCH}_3\text{)}, 2.64 \text{ (d, } ^2J(\text{P,H}) = 10.4 \text{ Hz, 3 H; PCH}_3\text{)}, 3.61 \text{ (s, 3 H; OCH}_3\text{)}, 3.87 \text{ (s, 3 H; OCH}_3\text{)}, 5.95 \text{ (d, } ^3J(\text{P,H}) = 1.1 \text{ Hz, 5 H; C}_5\text{H}_5\text{)}, 5.99 \text{ (d, } ^3J(\text{P,H}) = 0.9 \text{ Hz, 5 H; C}_5\text{H}_5\text{)}, 6.64\text{-}6.80 \text{ (m, 3 H; S=C(H)Ar und H arom.)}, 6.93\text{-}7.82 \text{ (m, 25 H; H arom.)}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 15.5 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 45 \text{ Hz; PCH}_3\text{)}, 18.1 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 44 \text{ Hz; PCH}_3\text{)}, 49.9 \text{ (s; S=C(H)Ar)}, 50.5 \text{ (s; S=C(H)Ar)}, 56.3 \text{ (s; OCH}_3\text{)}, 56.6 \text{ (s; OCH}_3\text{)}, 99.7 \text{ (s; C}_5\text{H}_5\text{)}, 100.4 \text{ (s; C}_5\text{H}_5\text{)}, 112.5 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 6 \text{ Hz; CH arom.)}, 112.8 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 5 \text{ Hz; CH arom.)}, 116.3 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 63 \text{ Hz; PC)}, 118.7 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 56 \text{ Hz; PC)}, 121.9 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz; CH arom.)}, 122.3 \text{ (d, } J(\text{P,C}) = 11 \text{ Hz; CH arom.)}, 126.9 \text{ (d, } ^1J(\text{P,C}) = 67 \text{ Hz; PC)}, 128.3 \text{ (s; CH arom.)}, 128.3 \text{ (s; CH arom.)}, 128.6 \text{ (s; CH arom.)}$.

CH arom.), 128.7 (s; CH arom.), 129.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz; CH arom.), 130.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 130.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 63$ Hz; C arom.), 131.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 132.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; CH arom.), 133.2 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; CH arom.), 133.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; CH arom.), 133.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 133.8 (s; $p\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4$), 133.8 (s; $p\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4$), 134.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 11$ Hz; CH arom.), 135.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 135.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; CH arom.), 141.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{C}$), 141.6 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 1$ Hz; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{C}$), 160.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz; PCCOCH_3), 160.7 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; PCCOCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = -12.3$ (s), -10.0 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1750$ cm^{-1} (s, NO), 1713 cm^{-1} (w, NO).

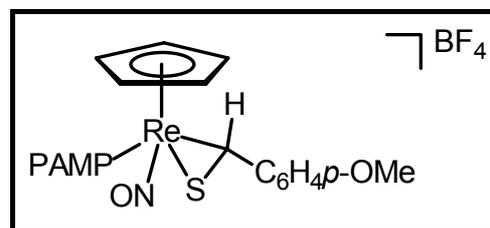
$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BCIF}_4\text{NO}_2\text{PReS}$ (754.99)

ber. C 41.36, H 3.34, N 1.86, S 4.25;

gef. C 40.53, H 3.63, N 1.96, S 3.73.

Versuch 55: Darstellung von $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4p\text{-OMe})]\text{BF}_4$
(14c)

Die Reaktion erfolgte analog Versuch 52.
Ansatzgrößen: 108 mg (0.162 mmol) $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4p\text{-OMe})]$ (12c) in 5 ml Dichlormethan, 60 mg (0.181 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ in 3 ml Dichlormethan. Ausbeute 117



mg (0.156 mmol, 96%) rotbraunes Pulver, Smp. 180 °C (Zers.).

Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 2.60$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.6$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.65 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 11.3$ Hz, 3 H; PCH_3), 3.61 (s, 3 H; OCH_3), 3.79 (s, 3 H; OCH_3), 3.81 (s, 3 H; OCH_3), 3.87 (s, 3 H; OCH_3), 5.90 (s, b, 5 H; C_5H_5), 5.94 (s, b, 5 H; C_5H_5), 6.69-6.91 (m, 7 H; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ar}$ und H arom.), 6.98-7.04 (m, 1 H; H arom.), 7.09-7.16 (m, 4 H; H arom.), 7.18-7.35 (m, 2 H; H arom.), 7.41-7.76 (m, 14 H; H arom.), 8.52 (s, b, $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ar}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 44$ Hz; PCH_3), 18.0 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 45$ Hz; PCH_3), 52.2 (s, b; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ar}$), 52.7 (s b; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ar}$), 55.7 (s; OCH_3), 55.7 (s; OCH_3), 56.3 (s; OCH_3), 56.5 (s; OCH_3), 99.4 (s; C_5H_5), 100.1 (s; C_5H_5), 112.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 6$ Hz; CH arom.), 112.8 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 6$ Hz; CH arom.), 113.7 (s; b, CH arom.), 113.8 (s; b, CH arom.), 114.4 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 57$ Hz; PC), 116.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 62$

Hz; PC), 119.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 56$ Hz; PC), 121.8 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH arom.), 122.2 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 127.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 67$ Hz; PC), 128.4 (s; b, CH arom.), 129.6 (d, $J(\text{P,C}) = 12$ Hz; CH arom.), 129.9 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 131.1 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH arom.), 132.4 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 133.1-133.3 (m; CH arom.), 133.8 (d, $J(\text{P,C}) = 10$ Hz; CH arom.), 135.3 (d, $J(\text{P,C}) = 2$ Hz; CH arom.), 135.8 (d, $J(\text{P,C}) = 2$ Hz; CH arom.), 144.3 (s; b, S=C(H)C), 145.8 (s; b, S=C(H)C), 160.0 (s; *p*-S=C(H)C₆H₄), 160.0 (s; *p*-S=C(H)C₆H₄), 160.6 (d $^2J(\text{P,C}) = 2$ Hz; PCCOCH₃), 160.7 (d $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz; PCCOCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = -12.5$ (s), -10.1 (s).

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1748$ cm⁻¹ (s, NO).

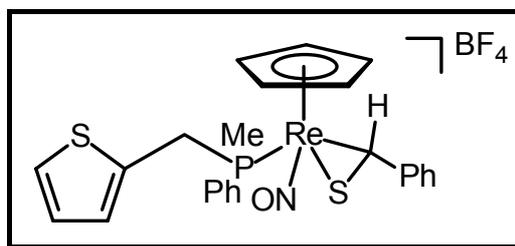
C₂₇H₂₈BF₄NO₃ReS (750.57)

ber. C 43.21, H 3.76, N 1.87, S 4.27;

gef. C 42.97, H 4.13, N 1.88, S 3.89.

Versuch 56: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO)((P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S)))(η^2 -S=C(H)Ph)]BF₄ (**15a**)

Die Reaktion erfolgte analog Versuch 52.
 Ansatzgrößen: 105 mg (0.168 mmol) *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ph)] (**13a**) in 5 ml Dichlormethan, 60 mg (0.181 mmol) [Ph₃C]BF₄ in 3 ml Dichlormethan.



Ausbeute 120 mg (0.168 mmol, quant.) gelbes Pulver, Smp. 50 °C (Zers.).

Beide Diastereomere

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 2.29$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.4$ Hz, 3 H; PCH₃), 2.34 (d, $^2J(\text{P,H}) = 10.5$ Hz, 3 H; PCH₃), 4.07, 4.56 (ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 16.5$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 8.7$ Hz, 2 H; PCH₂), 4.17, 4.42 (ABX-System, $^2J(\text{H,H}) = 15.8$ Hz, $^2J(\text{P,H}) = 8.1$ Hz, 2 H; PCH₂), 5.94 (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.9$ Hz, 5 H; C₅H₅), 6.09 (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.9$ Hz, 5 H; C₅H₅), 6.60 (d, $^3J(\text{P,H}) = 1.1$ Hz, 1 H; S=C(H)Ph), 6.67 (d, $^3J(\text{P,H}) = 1.0$ Hz, 1 H; S=C(H)Ph), 6.75-6.87 (m, 1 H; Thiophen-H), 6.87-7.02 (m, 5 H; H arom.), 7.04-7.41 (m, 10 H; H arom.), 7.57-7.77 (m, 10 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): $\delta = 10.8$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 43$ Hz; PCH₃), 12.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 43$ Hz; PCH₃) 32.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 35$ Hz; PCH₂), 32.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 37$ Hz; PCH₂), 51.5 (s; S=C(H)Ph), 51.6 (s; S=C(H)Ph), 99.8 (s; C₅H₅), 100.0 (s; C₅H₅), 126.7 (d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 126.9 (s; CH arom.), 126.9 (s; CH arom.), 126.9

(d, $J(\text{P,C}) = 3$ Hz; CH arom.), 127.7 (d, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; CH arom.), 127.7 (d, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; CH arom.), 128.5 (s; CH arom.), 128.6 (s; CH arom.), 128.7 (s; CH arom.), 129.4-130.5 (m; PCH_2C und CH arom.), 130.9 (d, $J(\text{P,C}) = 12$ Hz; CH arom.), 131.0 (d, $J(\text{P,C}) = 11$ Hz; CH arom.), 131.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 51$ Hz; *i*- PC_6H_5), 132.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 52$ Hz; *i*- PC_6H_5), 133.1 (d, $J(\text{P,C}) = 4$ Hz; CH arom.), 133.3 (d, $J(\text{P,C}) = 4$ Hz; CH arom.), 142.5 (s; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{C}$), 142.5 (s; $\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{C}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = -11.3$ (s), -9.8 (s).

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1739$ cm^{-1} (s, NO)

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{NOPReS}_2$ (710.57)

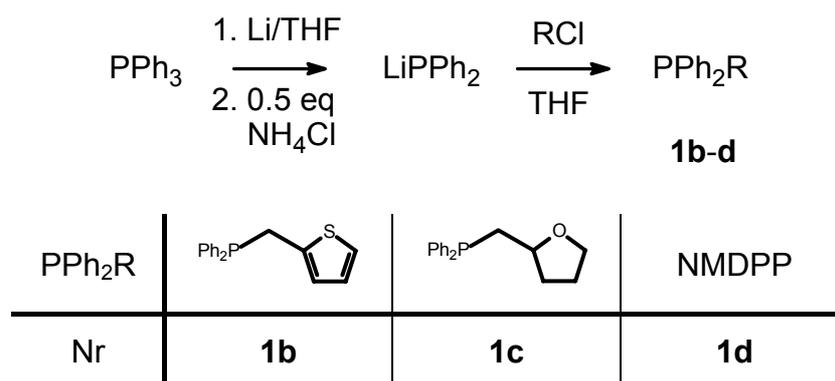
Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

6. Zusammenfassung

Teil A dieser Arbeit befaßt sich zunächst mit der Darstellung von achiralen und chiralen Phosphanen, wobei sowohl P- als auch C-chirale Phosphane synthetisiert wurden. Des weiteren enthalten einige Phosphane ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, um als hemilabiler zweizähniger Ligand fungieren zu können.

Das achirale Phosphan $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$ (**1b**) ist analog der Synthese der beiden C-chiralen Phosphane *rac*- $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ (**1c**)^[148] sowie NMDPP (**1d**)^[27] durch reduktive Spaltung von PPh_3 in THF mit elementarem Lithium und anschließende Umsetzung des intermediär gebildeten LiPPh_2 mit dem entsprechenden Alkylchlorid zugänglich (Gleichung 27).

Gleichung 27: Darstellung der Diphenylphosphane **1b-d**



Von den Boran-Addukten der Phosphane **1b** und **1d** konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden (Abbildung 20 und 21).

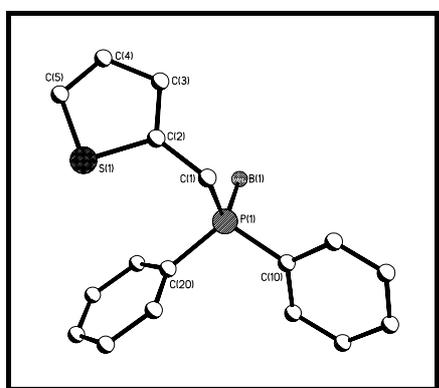


Abbildung 20: Struktur von $(\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))\cdot\text{BH}_3$ (**1b**· BH_3)

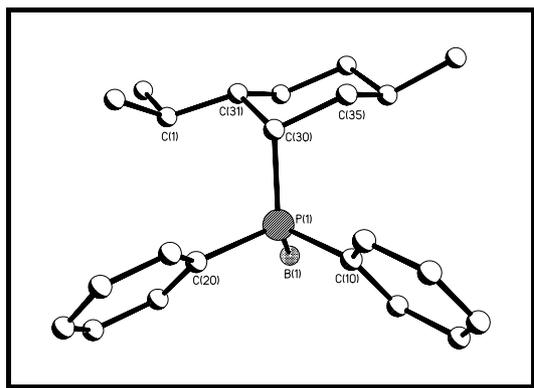
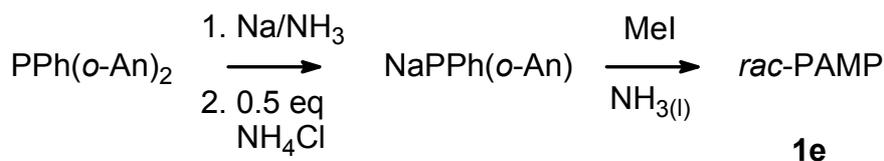


Abbildung 21: Struktur von NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃)

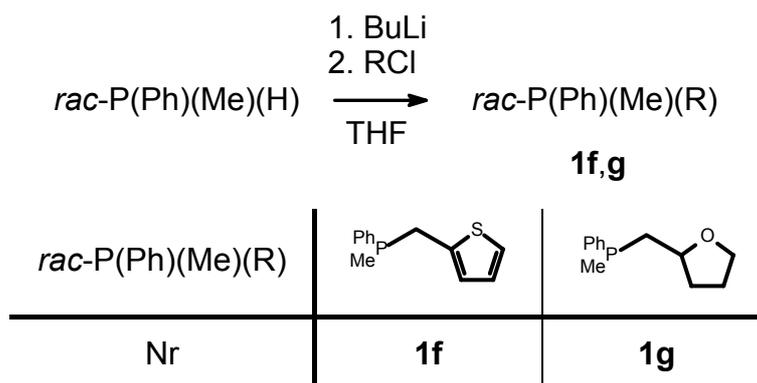
Die Darstellung des P-chiralen Phosphans *rac*-PAMP (**1e**) erfolgt durch reduktive Spaltung von PPh(*o*-An)₂ mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließende Umsetzung mit Methyljodid (Gleichung 28). Die Spaltung mit Lithium in THF führt hier nicht zum gewünschten Phosphid LiPPh(*o*-An).^[151]

Gleichung 28: Synthese des P-chiralen Phosphans *rac*-PAMP (**1e**)



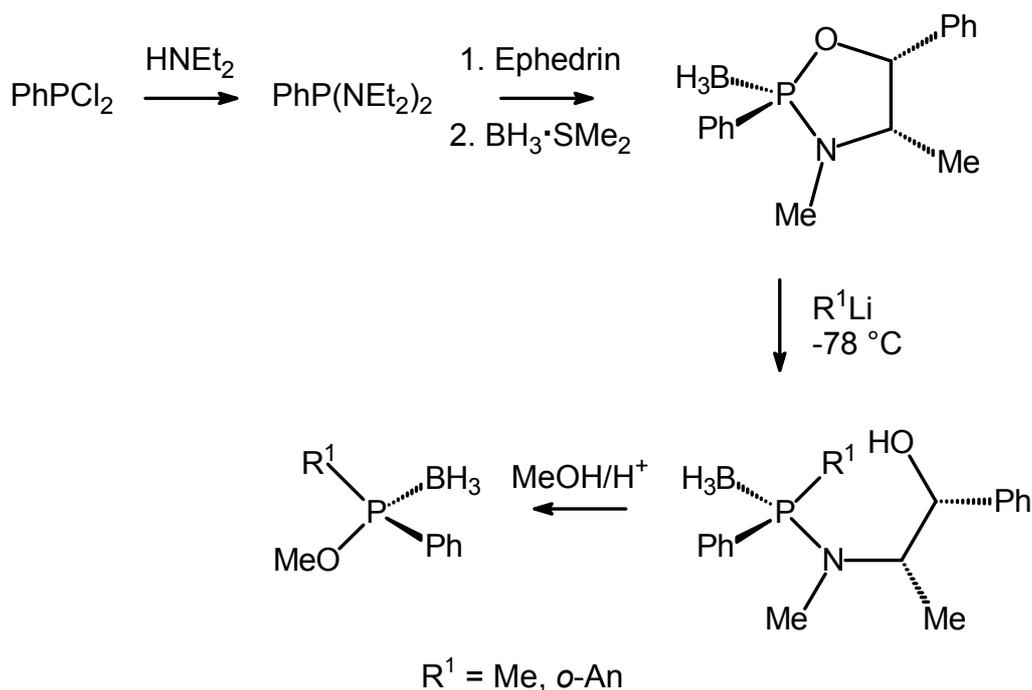
Für die Synthese des P-chiralen Phosphans *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) sowie des P- und C-chiralen Phosphans *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O) (**1g**) muß als Ausgangsmaterial *rac*-P(Ph)(Me)(H)^[152-154] verwendet werden. Die Deprotonierung mit BuLi liefert das Phosphid LiP(Ph)(Me), welches durch Reaktion mit den Alkylchloriden ClCH₂C₄H₃S und ClCH₂C₄H₇O die gewünschten Phosphane liefert (Gleichung 29). Der Umweg über das sekundäre Phosphan *rac*-P(Ph)(Me)(H) ist notwendig, da die reduktive Spaltung von PPh₂Me im Gegensatz zur Spaltung von PPh₃ nicht so glatt verläuft und nach Aufarbeitung nur stark verunreinigte Produkte erhalten werden.

Gleichung 29: Darstellung der Methylphenylphosphane **1f,g**



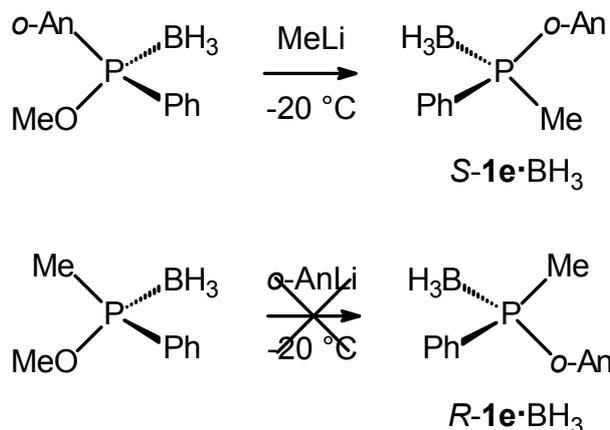
Außer NMDPP sind alle chiralen Phosphane aufgrund der Synthesestrategie nur als racemische Gemische zu erhalten. Aus diesem Grund wurde das P-chirale Phosphan PAMP (**1e**) über eine fünfstufige Synthese, ausgehend von PhPCl_2 , als Boran-Addukt isomerenrein in Form des S-Enantiomers dargestellt.^[23] Schema 29 gibt einen Überblick über die ersten 4 Stufen der Syntheseroute.

Schema 29: Darstellung enantiomerenreiner P-chiraler Phosphino-Borane



Die Substitution der Methoxygruppe ist nur erfolgreich bei $\text{R}^1 = o\text{-An}$. Für $\text{R}^1 = \text{Me}$ konnten nur Produktgemische erhalten werden (Gleichung 30).

Gleichung 30: Letzte Stufe der Darstellung enantiomerenreiner P-chiraler Phosphino-Borane



Die Stereochemie des Boran-Adduktes **S-1e**·BH₃ konnte durch die Messung des spezifischen Drehwertes sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abbildung 22). Wichtig hierbei ist, daß die BH₃- und die CH₃-Gruppe kristallographisch aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen P-B und P-C unterschieden werden können.

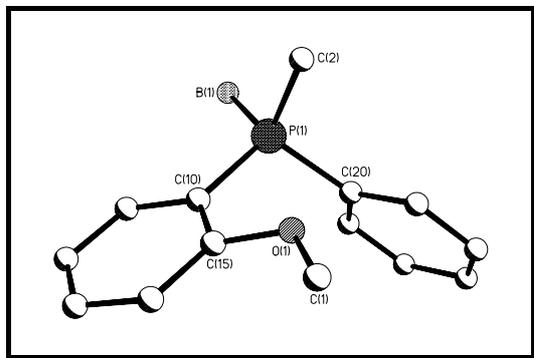
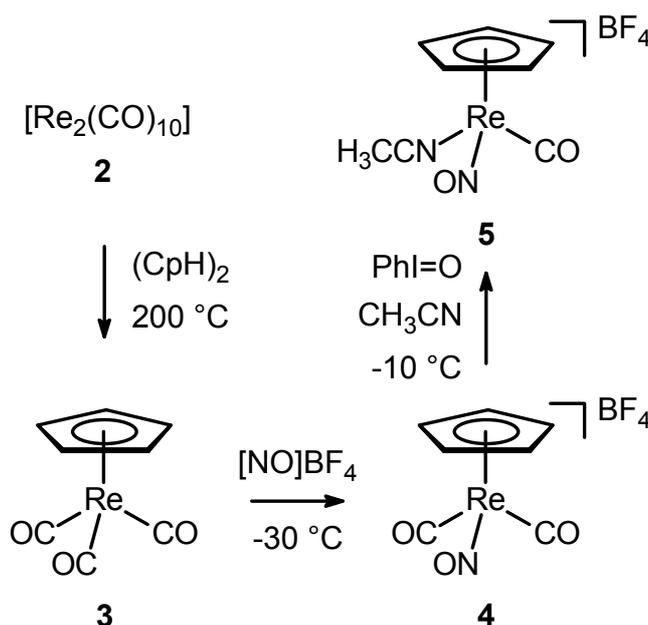
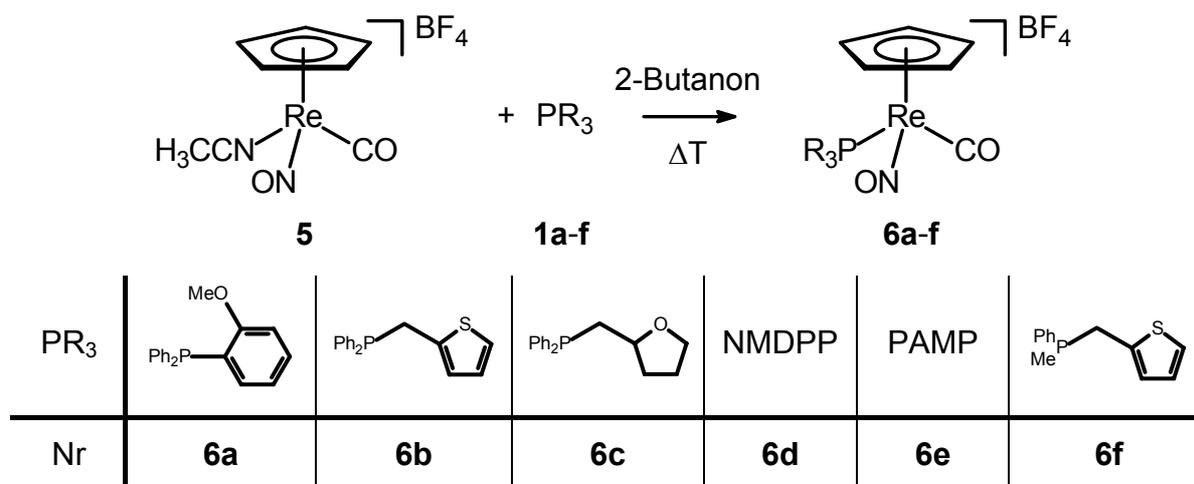


Abbildung 22: Struktur von S-PAMP·BH₃ (**S-1e**·BH₃)

Der als Ausgangsmaterial dienende *at-metal*-chirale Rhenium-Komplex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**) ist in einer dreistufigen Synthese, ausgehend von [Re₂(CO)₁₀] (**2**), zugänglich (Schema 30).^[11]

Schema 30: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)

Die Reaktion des Halbsandwich-Komplexes **5** mit den Phosphanen **1a-f** in siedendem 2-Butanon führt unter Verdrängung des Acetonitril-Liganden zu den chiralen Rhenium-Carbonyl-Komplexen **6a-f** in guten Ausbeuten (Gleichung 31). Versuche, eine der Carbonylgruppen in [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**) thermisch durch ein Phosphan zu substituieren, führten nur zu Produktgemischen.

Gleichung 31: Synthese der Rhenium-Carbonyl-Komplexe *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (**6a-f**)

Von den Komplexen **6a,b** und **e** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden (Abbildung 23, 24 und 25). In allen drei Fällen sind die CO- und NO-Gruppen im Kristall fehlgeordnet, was zu einer Ausmittlung der Bindungslängen führt.

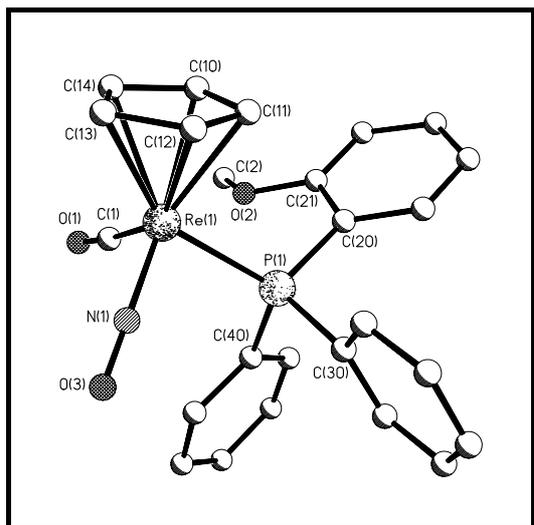


Abbildung 23: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**)

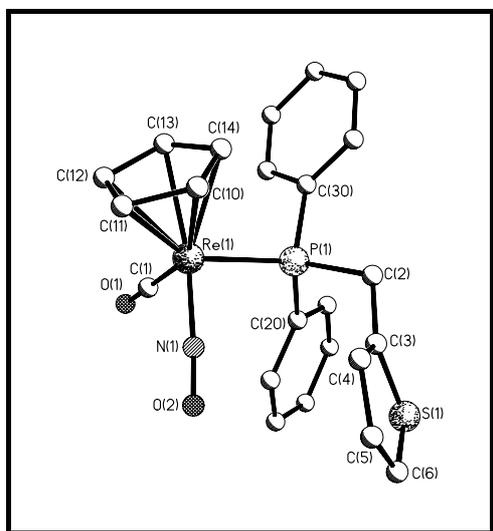


Abbildung 24: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

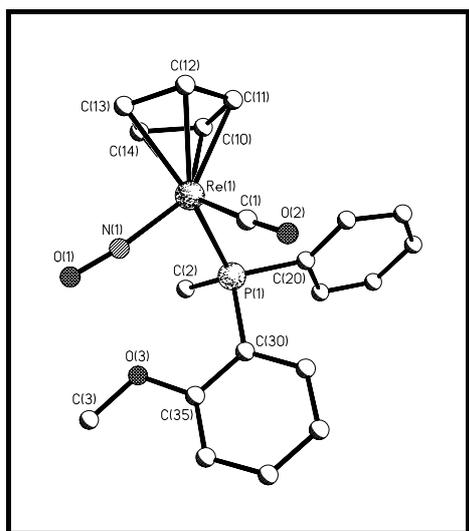
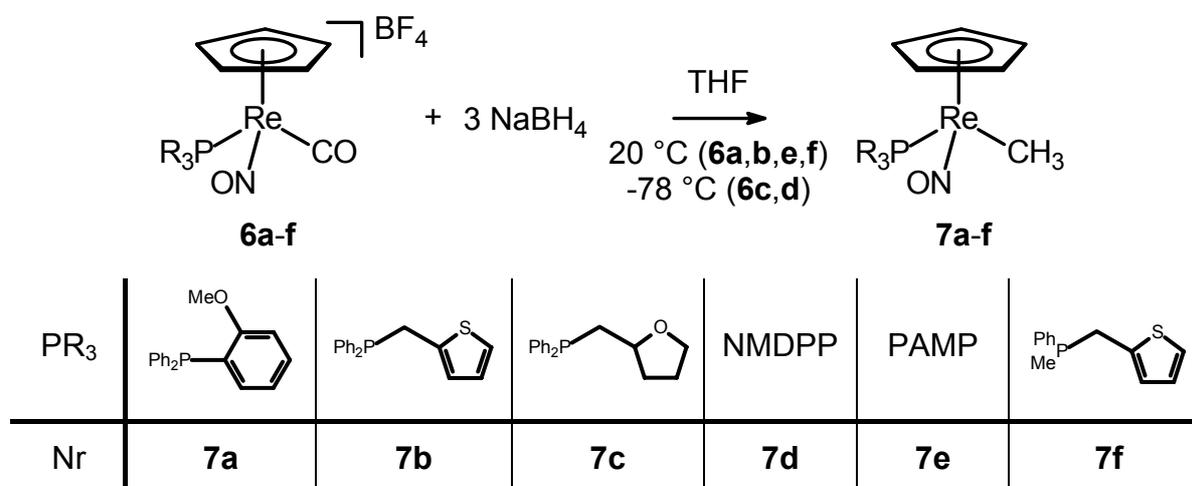


Abbildung 25: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF₄ (**6e**)

Aufgrund dieser Fehlordnung ist es bei der Struktur von **6e** auch nicht möglich, die relative Stereochemie der beiden Chiralitätszentren zu bestimmen. Ebenfalls wegen der Fehlordnung, die aus der Isoelektronie der CO- und NO-Gruppe resultiert, ist eine Diastereomerentrennung nicht möglich.

Die Reduktion der verbliebenen Carbonylgruppe in **6a-c,e,f** mit NaBH₄ verläuft glatt und liefert die Rhenium-Methyl-Komplexe **7a-c,e,f** (Gleichung 32). Wird hingegen *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) mit NaBH₄ in THF umgesetzt, so entsteht ein Produktgemisch, welches neben der Zielverbindung *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) auch *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)], freies NMDPP (**1d**) sowie NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃) enthält. Das H⁻ aus NaBH₄ fungiert hier nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Nucleophil. Die so entstandene Mischung ist nicht auftrennbar. Alternative Versuche der Reduktion von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) brachten keine Verbesserung, so daß der Komplex **7d** nur spektroskopisch analysiert werden konnte.

Gleichung 32: Darstellung der Rhenium-Methyl-Komplexe **7a-f** durch Reduktion



Vom Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Da die Methyl- und Nitrosylgruppe in **7e** im Gegensatz zu der CO- und NO-Gruppe in *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF₄ (**6e**) diesmal nicht fehlgeordnet sind, kann die relative Konfiguration des Diastereomers bestimmt werden. Es handelt sich hierbei um das *unlike*-Isomer (Abbildung 26).

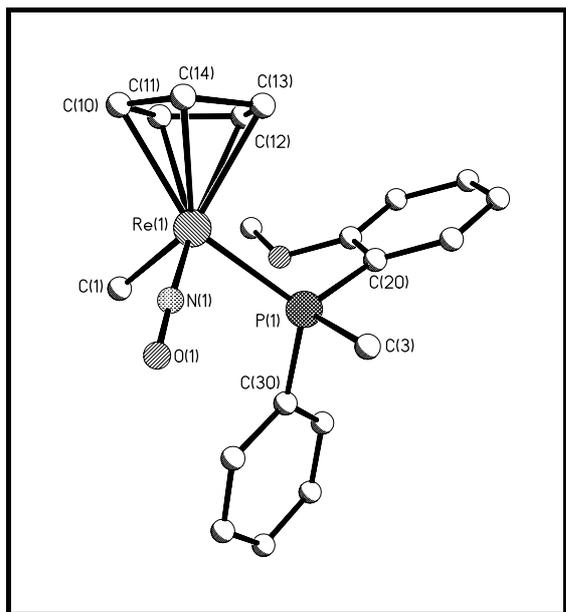
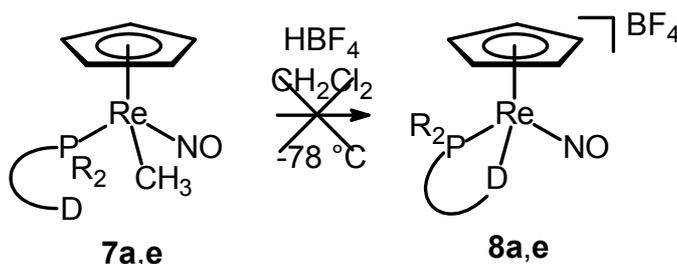
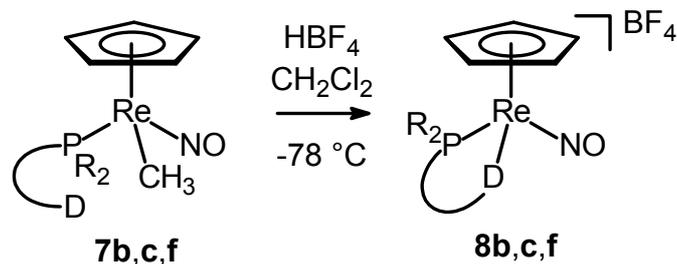


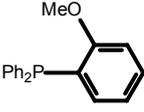
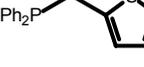
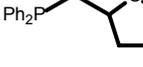
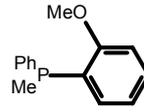
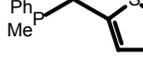
Abbildung 26: Struktur von ($R_{\text{Re}}, S_{\text{P}}/S_{\text{Re}}, R_{\text{P}}$)-
[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**)

Wie schon bei den Rhenium-Carbonyl-Komplexen **6c-f** ist eine Diastereomerentrennung der Methyl-Komplexe **7c-f** nicht möglich, diesmal jedoch aufgrund der zu guten Löslichkeit selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan.

Um den Ringschluß der hemilabilen Phosphanliganden in den Methyl-Komplexen **7a-c, e** und **f** zu erzielen, werden die Komplexe in Dichlormethan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit HBF_4 umgesetzt. Unter Methanabspaltung wird eine Koordinationsstelle am Metallzentrum frei, jedoch können nur die intramolekular stabilisierten Komplexe **8b, c** und **f** isoliert werden. Handelt es sich bei der zusätzlichen Donorfunktion um die Arylether-Sauerstoffe der Komplexe **7a** und **e**, so können nur Zersetzungsprodukte isoliert werden (Gleichung 33).

Gleichung 33: Synthese der intramolekular stabilisierten Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**)



PR ₂ ∩D					
Nr	8a	8b	8c	8e	8f

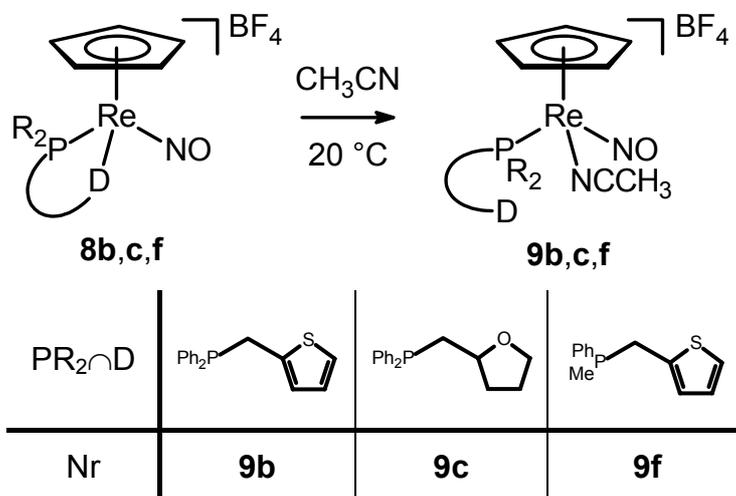
Aufgrund der Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum kann eindeutig belegt werden, daß es sich bei **8b,c** und **f** um die intramolekular stabilisierten monomeren Komplexe handelt, eine dimere Struktur kann aufgrund der Verschiebung der Phosphorresonanz ausgeschlossen werden.

Tieftemperatur-NMR-Messungen der Reaktion von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) mit HBF₄ zeigen, daß der Ringschluß nach Methanabspaltung zwar eintritt, bei Temperaturen oberhalb -40 °C allerdings die Zersetzung einsetzt.

Versuche, den racemischen Komplex *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**8c**) durch Rühren in THF, Aceton oder Acetonitril bei 20 °C oder unter Rückfluß eine Diastereomerenanreicherung zu erzielen, blieben ohne Erfolg. Im Falle von *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) kann aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in THF eine allerdings nur geringe Diastereomerenanreicherung (*de* = 20-30%) erzielt werden. Sowohl bei **8c** als auch bei **8f** kann die Öffnung des Chelatringes beobachtet werden, wenn Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wird. Bei den Komplexen **8b,c** und **f** kann dies genutzt werden, um die entsprechenden Rhenium-Acetonitril-Komplexe zu synthetisieren

(Gleichung 34). Die irreversible Öffnung des hemilabilen Chelatringes liefert quantitativ binnen weniger Stunden die Produkte **9b,c,f**.

Gleichung 34: Darstellung der Rhenium-Acetonitril-Komplexe **9b,c,f**



Von $\text{rac-}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NCCH}_3)(\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))]\text{BF}_4$ (**9f**) konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden (Abbildung 27).

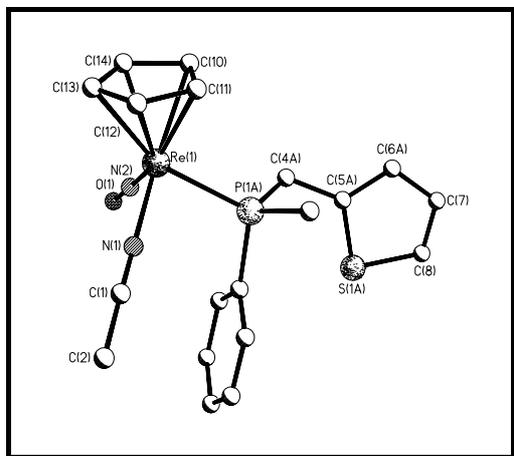
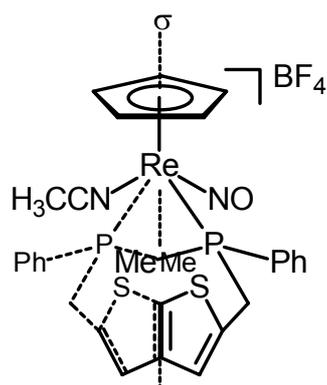


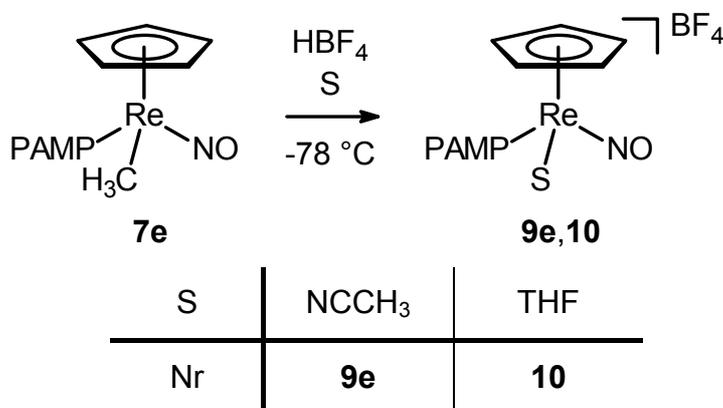
Abbildung 27:

Struktur des Kations von $(R_{\text{Re}}, S_{\text{P}}/S_{\text{Re}}, R_{\text{P}})$ - $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NCCH}_3)(\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))]\text{BF}_4$ (**9f**)

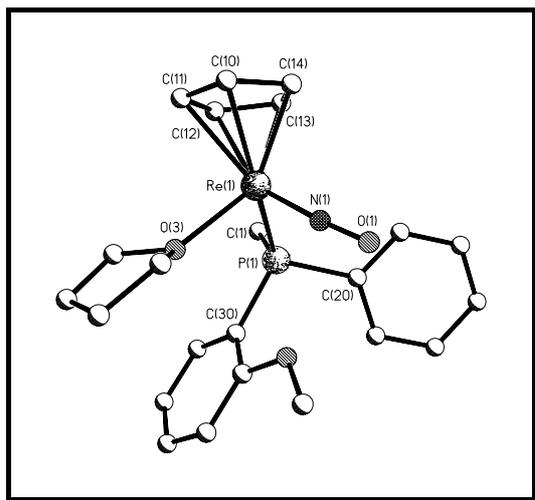
Im Kristall liegt hauptsächlich das *unlike*-Diastereomer vor, allerdings auch zu ca. 10% das *like*-Diastereomer, was sich in Form einer Fehlordnung des Phosphans zeigt (Abbildung 28).

Abbildung 28: Fehlordnung von **9f** im Kristall

Ausgehend von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) ist der Acetonitril-Komplex **9e** darstellbar, wenn die Protonierung mit HBF_4 in einem Dichlormethan/Acetonitril-Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird. Wird für die Reaktion von **7e** mit HBF_4 reines THF als Lösungsmittel verwendet, so kann der Rhenium-THF-Komplex **10** isoliert werden (Gleichung 35).

Gleichung 35: Darstellung der Solvens-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(S)(PAMP)] BF_4 (**9e,10**)

Von Verbindung **10** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden (Abbildung 29).

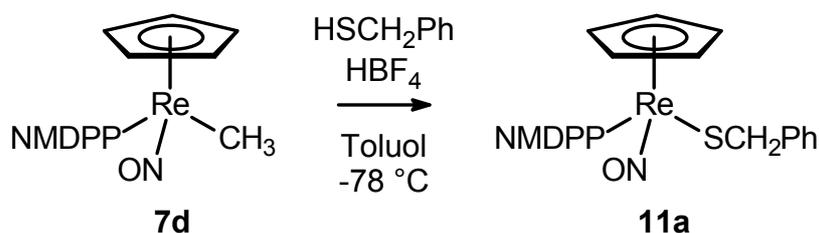
**Abbildung 29:**

Struktur des Kations von $(R_{Re}, R_P/S_{Re}, S_P)$ -
 $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
(10·CH₂Cl₂)

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Methyl-Komplexe *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NMDPP})(\text{CH}_3)]$ (**7d**) und *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{CH}_3)]$ (**7e**), der intramolekulare Komplex *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))]\text{BF}_4$ (**8f**) sowie der THF-Komplex *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4$ (**10**) als Edukte für die Darstellung diastereomerer Rhenium-Thiolat-Komplexe genutzt.

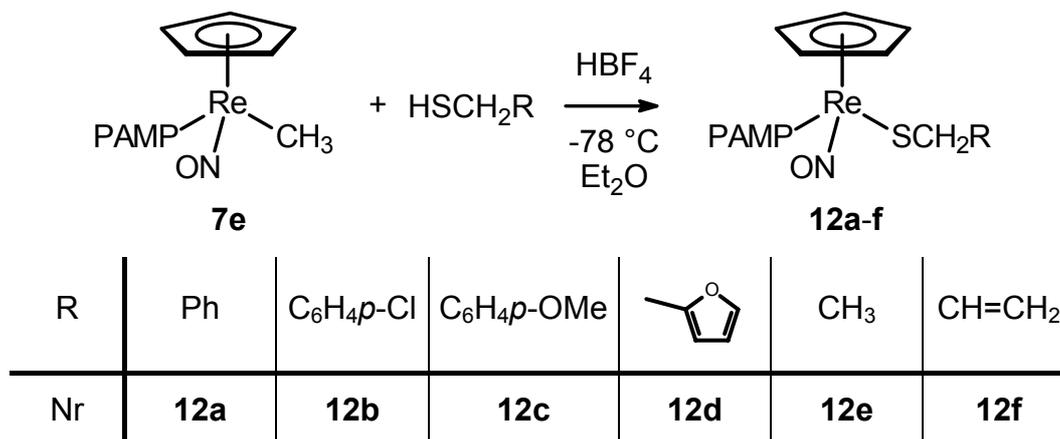
Ausgehend von den Methyl-Komplexen **7d,e** kann durch HBF_4 , wie schon zuvor beschrieben, unter Methanabspaltung eine Koordinationsstelle am Metall entstehen. Die reaktive 16-Valenzelektronen-Spezies kann bei den Ausgangskomplexen nicht intramolekular stabilisiert werden, so daß das Lösungsmittel kurzfristig als Ligand fungiert. Dieses wird dann durch das zugesetzte Thiol verdrängt. Bei der Verwendung von Dichlormethan können Nebenprodukte nicht vermieden werden.^[69] Der Ersatz von Dichlormethan durch Toluol führt zwar zu den Thiolat-Komplexen *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NMDPP})(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ (**11a**) (Gleichung 36) und *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PAMP})(\text{SCH}_2\text{Ar})]$ (**12a-c**), allerdings können diese durch anhaftendes Lösungsmittel nur schwer analysenrein erhalten werden. Bei der Reaktion von **7d** mit Benzylthiol kommt noch hinzu, daß das Ausgangsmaterial nicht analysenrein zur Verfügung steht, was zu Ausbeuteverlusten führt.

Gleichung 36: Darstellung von *rac*- $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{NMDPP})(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ (**11a**)



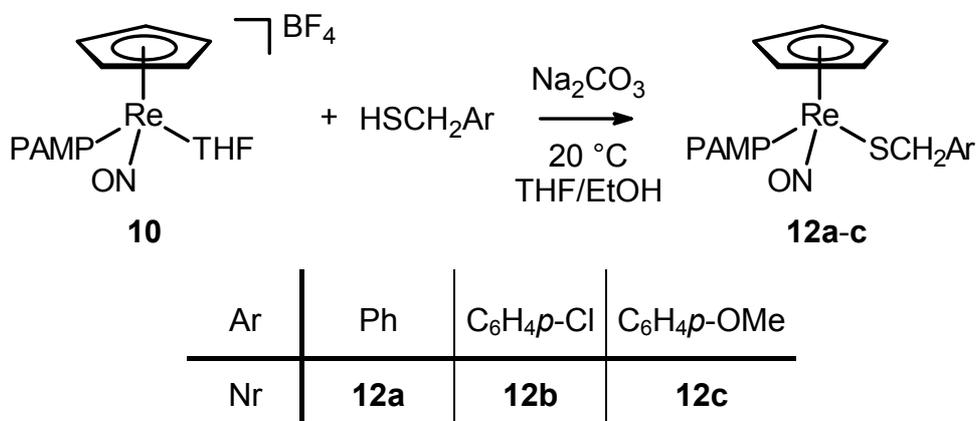
Wird die Reaktion in Diethylether durchgeführt, können die Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) nebenproduktfrei und analysenrein in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden (Gleichung 37).

Gleichung 37: Synthese der PAMP-Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) unter sauren Bedingungen



Alternativ hierzu können die Komplexe **12a-c** auch unter basischen Bedingungen dargestellt werden. Das Edukt für diese Synthesestrategie ist der THF-Komplex **10**. Umsetzung mit Thiolen in Gegenwart der Hilfsbase Na₂CO₃ liefert die PAMP-Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) in vergleichbaren Ausbeuten wie bei der säureinduzierten Reaktion (Gleichung 38).

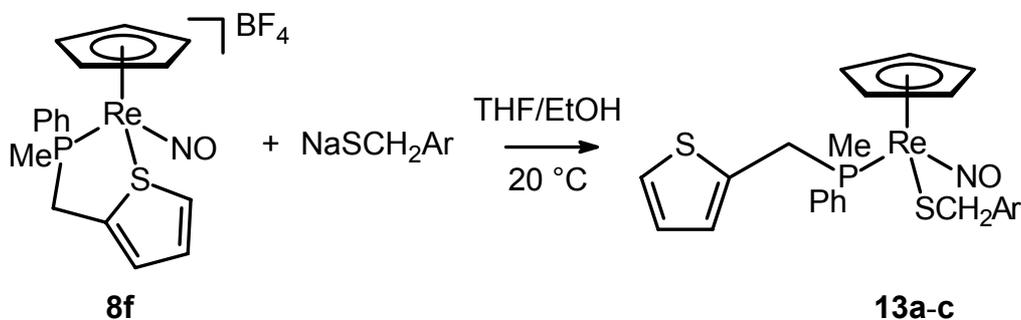
Gleichung 38: Synthese der PAMP-Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) unter schwach basischen Bedingungen



Dieser Reaktionsweg bietet sich vor allem dann an, wenn säureempfindliche Reste wie z. B. Ester im Thiol vorliegen, was ein Problem bei der HBF_4 -vermittelten Synthese darstellt.

Ebenfalls unter basischen Bedingungen erfolgt die Darstellung der Thiolat-Komplexe *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ar)] (**13a-c**). Der hemilabile Chelatring in *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) kann durch Natriumthiolate geöffnet werden und führt so zu den Zielkomplexen **13a-c** (Gleichung 39). Die Deprotonierung der PCH₂-Gruppe erfolgt unter den vorliegenden Bedingungen nicht.

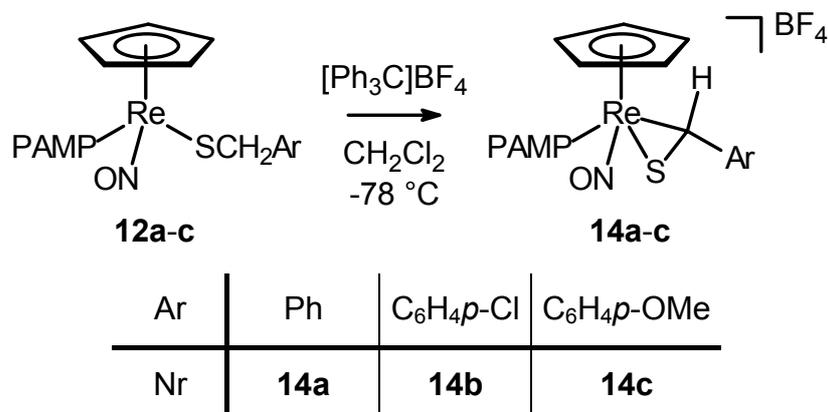
Gleichung 39: Synthese der Benzylthiolat-Komplexe **13a-c** aus *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**)



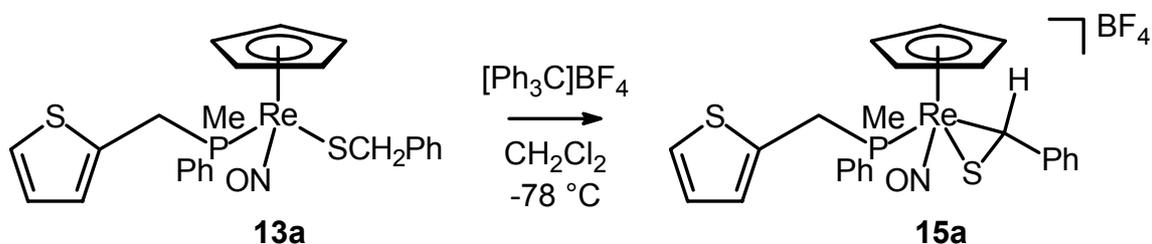
Ar	Ph	C ₆ H ₄ <i>p</i> -Cl	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe
Nr	13a	13b	13c

Durch formale Hydridabstraktion an der SCH₂-Gruppe wurden insgesamt vier Benzylthiolat-Komplexe in die entsprechenden kationischen Thiobenzaldehyd-Komplexe überführt. Als Hydridabstraktionsmittel wurde [Ph₃C]BF₄ eingesetzt. Die Reaktionen verlaufen glatt und in nahezu quantitativen Ausbeuten (Gleichung 40 und 41).

Gleichung 40: Darstellung der PAMP-Thiobenzaldehyd-Komplexe **14a-c** durch Hydridabstraktion



Gleichung 41: Darstellung von **15a** durch Hydridabstraktion



IR- und NMR-spektroskopische Daten belegen, daß der Thiobenzaldehyd-Ligand in den Komplexen **14a-c** und **15a** in Lösung hauptsächlich η^2 -gebunden vorliegt, allerdings ist auch ein geringer Anteil an η^1 -Isomer detektierbar.

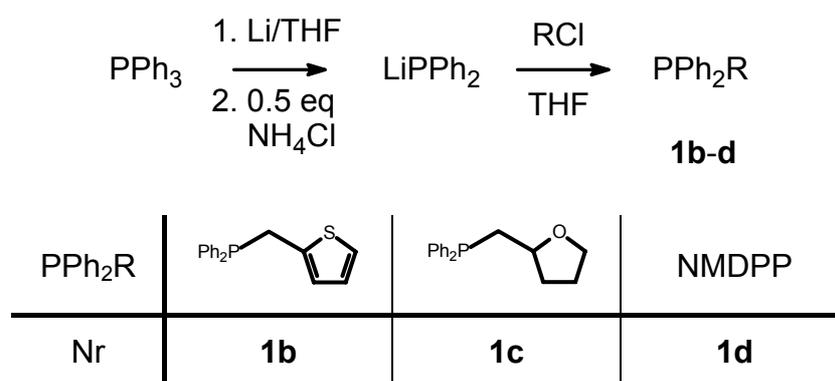
Eine Trennung der diastereomeren Thiolat- (**11a,12a-f,13a-c**) oder Thioaldehyd-Komplexe (**14a-c,15a**) konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

7. Summary

Part A of this work deals at first with the syntheses of non-chiral and chiral phosphines. The stereocentre can be located both on the phosphorus atom or the carbon backbone. Moreover, some of the phosphines contain an oxygen or a sulphur atom to serve as a hemilabile, bidentate ligand.

The achiral phosphine $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$ (**1b**) can be synthesised in the same way as the two C-chiral phosphines *rac*- $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ (**1c**)^[148] and NMDPP (**1d**)^[27]. Reductive cleavage of PPh_3 in THF with lithium metal followed by addition of the corresponding alkylchloride leads to the three diphenylphosphines (equation 27).

Equation 27: Preparation of the diphenylphosphines **1b-d**



X-ray-structure determinations could be carried out for the BH_3 adducts of the phosphines **1b** and **1d** (figure 20 and 21).

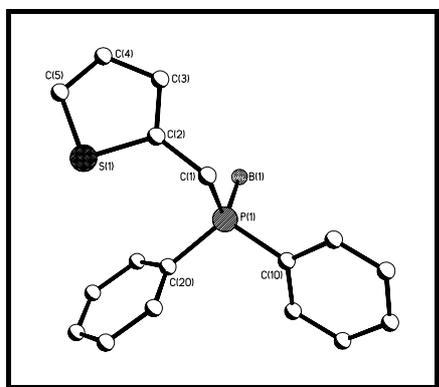


Figure 20: Structure of $(\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))\cdot\text{BH}_3$ (**1b**· BH_3)

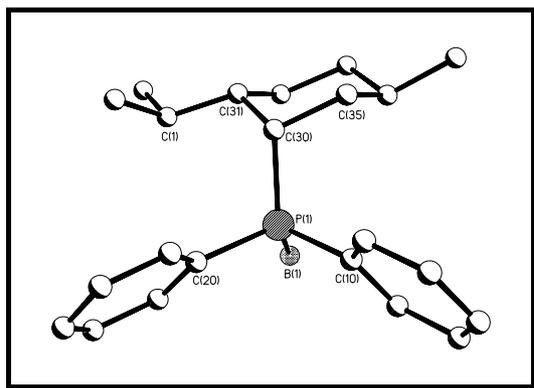
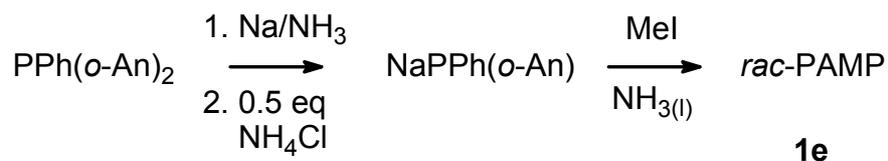


Figure 21: Structure of NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃)

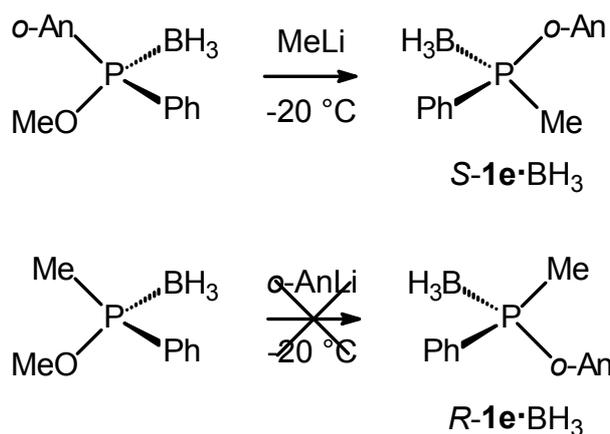
The preparation of the P-chiral phosphine *rac*-PAMP (**1e**) can be achieved by reductive cleavage of PPh(*o*-An)₂ with sodium metal in liquid ammonia, followed by addition of methyl iodide (equation 28). In this case, the cleavage with lithium metal in THF does not lead to the phosphide LiPPh(*o*-An).^[151]

Equation 28: Syntheses of the P-chiral phosphine *rac*-PAMP (**1e**)



The starting material for the preparation of the P-chiral phosphine *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S) (**1f**) and the P- and C-chiral phosphine *rac*-P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₇O) (**1g**) is the secondary phosphine *rac*-P(Ph)(Me)(H).^[152-154] Deprotonation with BuLi gives the phosphide LiP(Ph)(Me) which reacts smoothly with the alkylchlorides ClCH₂C₄H₃S and ClCH₂C₄H₇O to give the phosphines **1f,g** (equation 29). This two-step reaction is necessary, because the reductive cleavage of PPh₂Me is not as successful as the cleavage of PPh₃, resulting in the formation of side products during the reaction.

Equation 30: Last step of the synthesis of enantiopure P-chiral phosphino-boranes



The value of the optical rotation is in agreement with earlier results,^[23] proving the proposed *S*-configuration of the chiral borane adduct *S*-1e·BH₃. Furthermore, suitable crystals for X-ray-structure determination could be obtained (figure 22) which are proving the *S*-configuration, too. The P-B- and P-C-distances differ, therefore the BH₃- and the CH₃-group can be distinguished crystallographically.

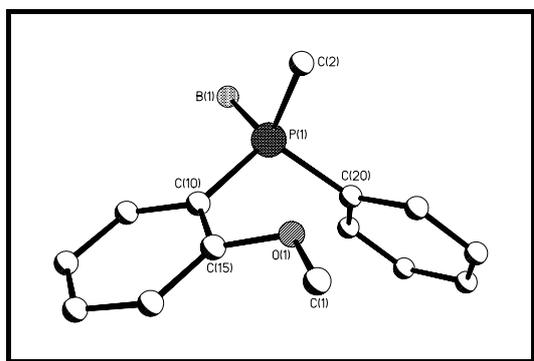
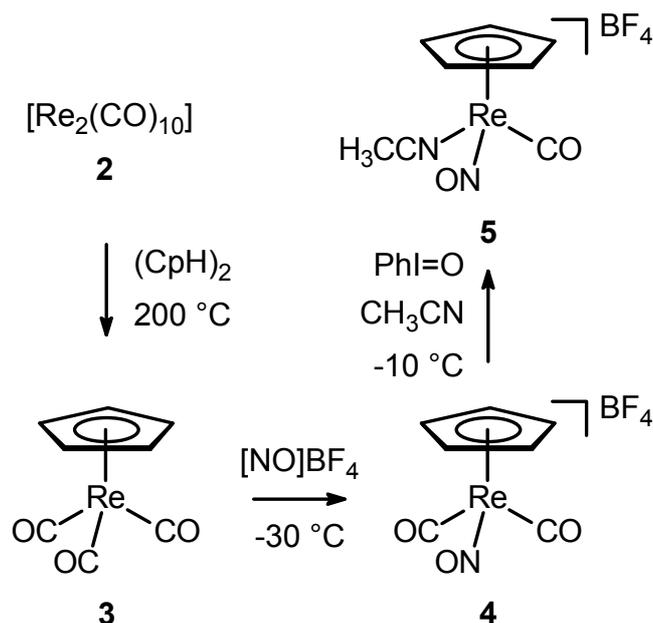
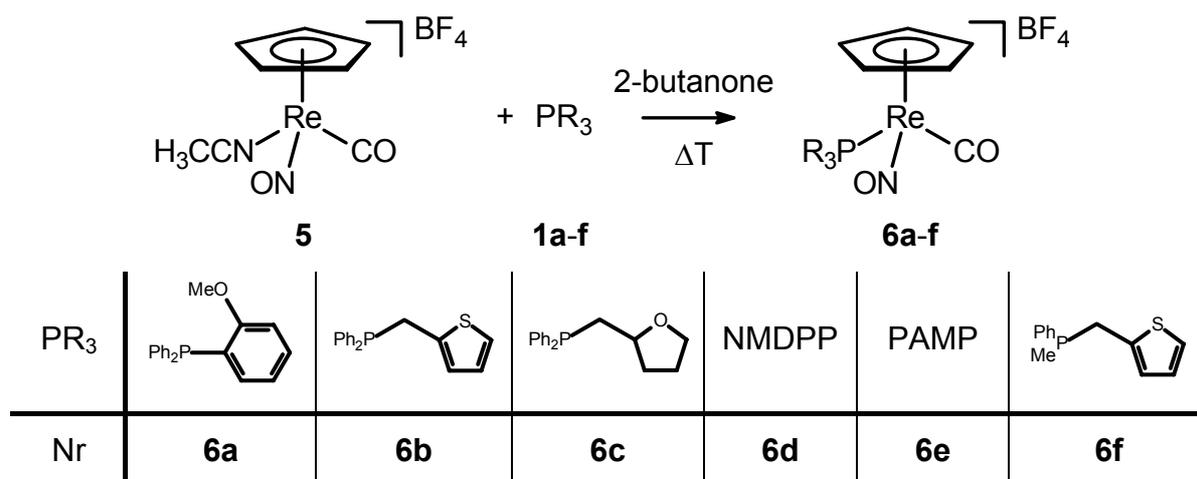


Figure 22: Structure of S-PAMP·BH₃ (*S*-1e·BH₃)

The *at-metal*-chiral rhenium complex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**), which is the starting material for the following reactions, is synthesised in three steps, starting with [Re₂(CO)₁₀] (**2**) (scheme 30).^[11]

Scheme 30: Preparation of *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ (**5**)

Refluxing the complex **5** in 2-butanone with an excess of the phosphines **1a-f** results in the displacement of the acetonitrile ligand, giving the rhenium-carbonyl complexes **6a-f** in moderate to good yields (equation 31). The direct thermal CO/phosphine exchange, using [CpRe(CO)₂(NO)]BF₄ (**4**) as starting material, was also tried. With this strategy only a non-separable mixture of products was obtained.

Equation 31: Synthesis of the rhenium-carbonyl complexes *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ (**6a-f**)

X-ray structure determinations of the complexes **6a**, **b** and **e** could be carried out (figure 23, 24 and 25). In all three cases, the CO and NO groups are disordered. This disorder leads to the observation of an average bond length for CO and NO.

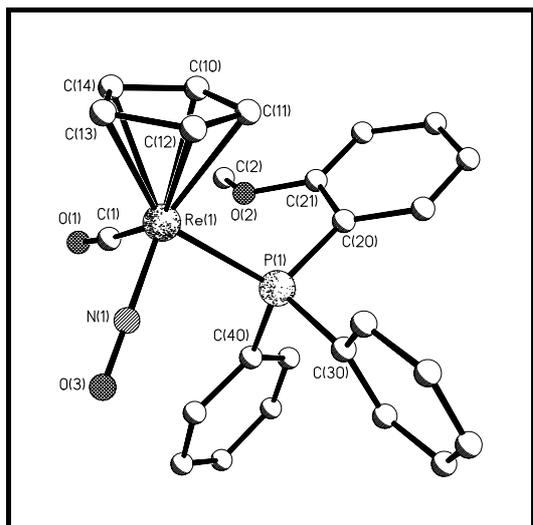


Figure 23: Structure of the cation of *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**)

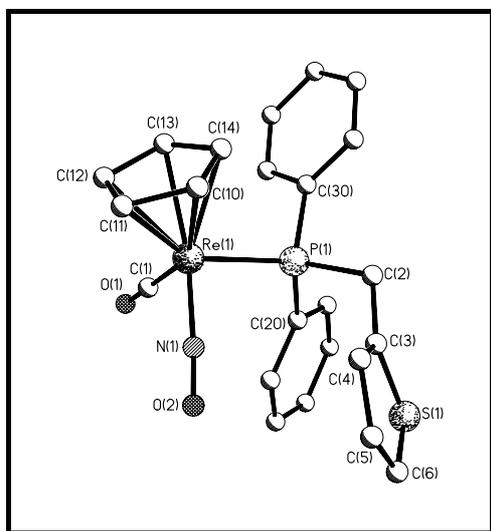


Figure 24: Structure of the cation of *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

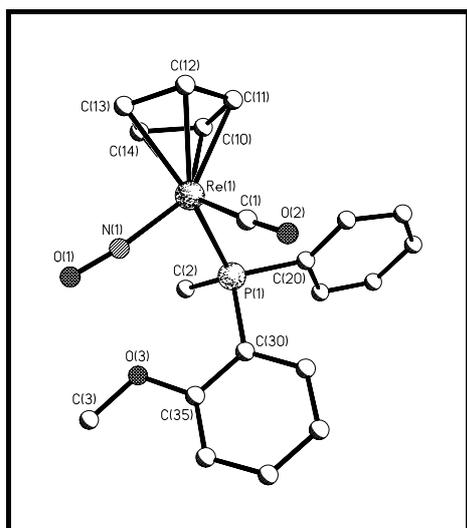
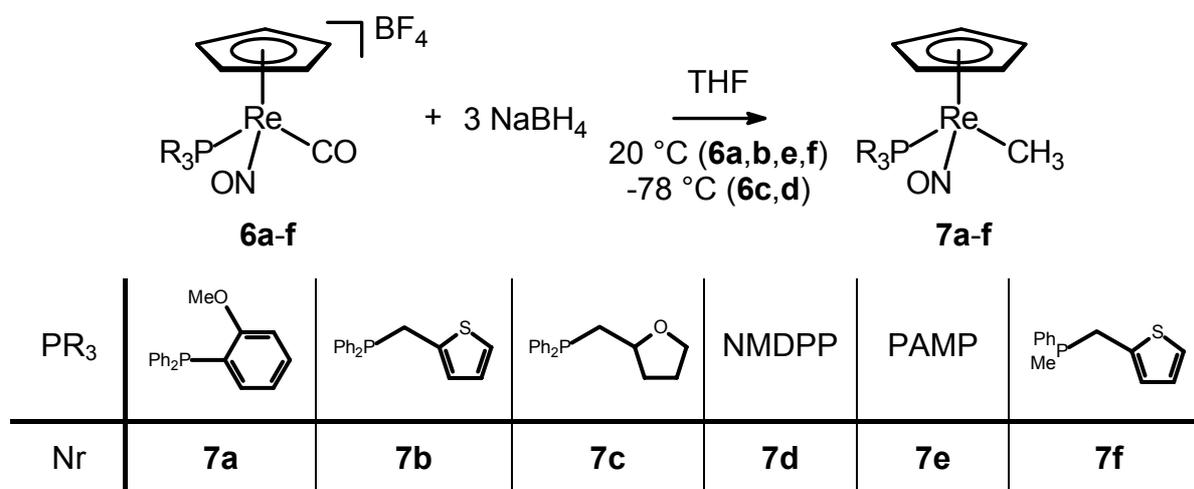


Figure 25: Structure of the cation of *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF₄ (**6e**)

Due to this disorder it is impossible to determine the relative stereochemistry in complex **6e**. Also because of the disorder, which is a result of the isoelectronic structure of the carbonyl and nitrosyl group, a separation of the diastereomers is not possible.

The reduction of the last carbonyl group in **6a-c,e,f** with NaBH_4 results in the formation of the rhenium-methyl complexes **7a-c,e,f** (equation 32). Problems arise when *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) is reduced with NaBH_4 in THF. The reaction mixture contains, besides the target complex *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**), the hydrido complex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)], NMDPP (**1d**) and NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃). In this special case, the H⁻ from NaBH_4 is not only a reducing agent but also a nucleophile, which can replace the phosphine ligand in **6d**. The mixture could not be separated. Reductions of *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ (**6d**) with different reducing agents led to the same results. Therefore, complex **7d** can only be identified by spectroscopic methods.

Equation 32: Preparation of the rhenium-methyl complexes **7a-f** using NaBH_4



Suitable crystals of *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) were obtained for X-ray structure determination. In this case, the methyl- and nitrosyl groups are not disordered like the CO and NO groups in *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]BF₄ (**6e**). As for that, the relative configuration of the diastereomer can be determined. It is the *unlike*-isomer (figure 26).

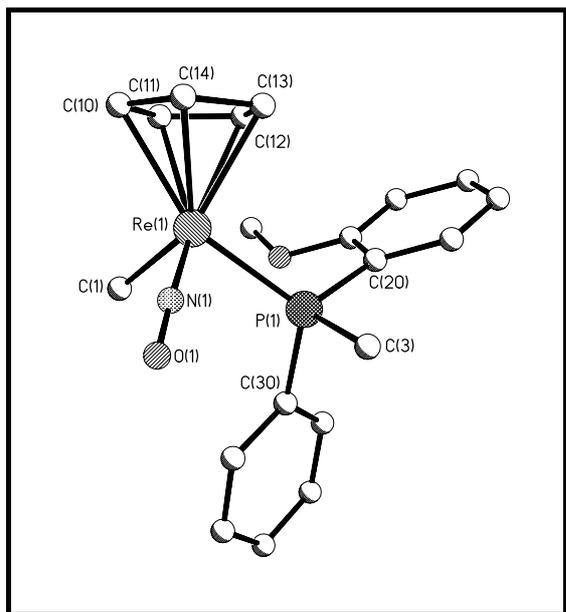
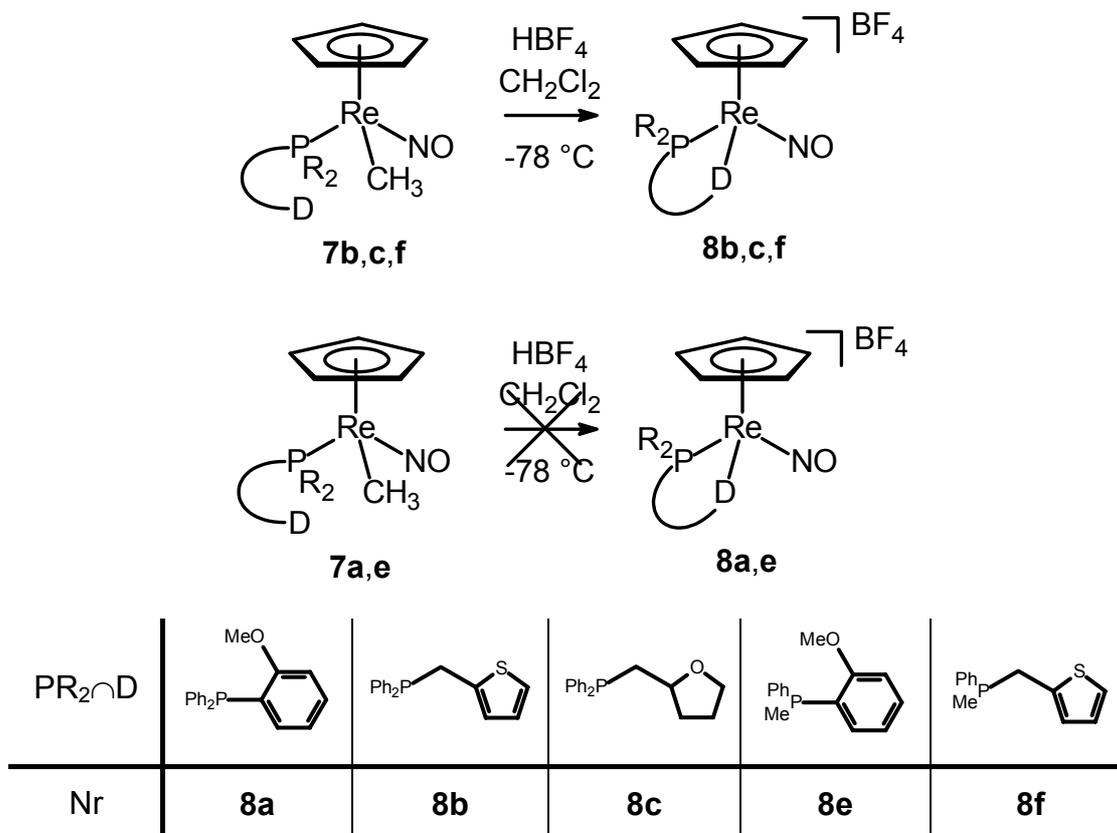


Figure 26: Structure of ($R_{Re}, S_P/S_{Re}, R_P$)-
[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**)

As observed for the rhenium-carbonyl complexes **6c-f** the separation of the diastereomeric methyl complexes **7c-f** could not be achieved, due to their good solubility even in non-polar solvents like hexane.

To get the ring closure of the hemilabile phosphine ligands in the methyl complexes **7a-c,e** and **f**, the complexes are treated in dichloromethane solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ with HBF_4 . Protonation of the complexes, followed by methane extrusion, liberates a coordination site. This is occupied by the second donor function of the phosphines **1b,c** and **f**, giving rise to the formation of the intramolecularly stabilised complexes **8b,c** and **f**. If the additional donor function of the phosphine is an aryloxy-oxygen, like in complex **7a** or **e**, decomposition occurs (equation 33).

Equation 33: Synthesis of the intramolecularly stabilised complexes *rac*-[CpRe(NO)(PR₃)]BF₄ (**8b,c,f**)



The downfield shift of the phosphorus nuclei in the ³¹P-NMR-spectra of **8b,c** and **f** proves the proposed intramolecular structure. The alternative intermolecular stabilisation by dimerisation can be excluded.

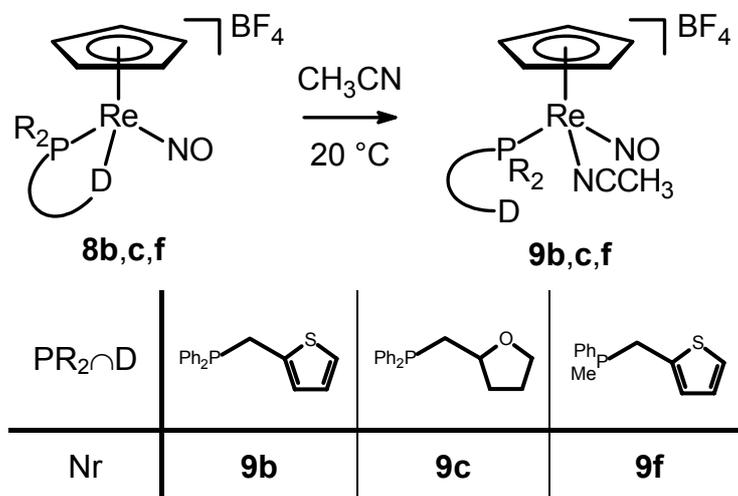
Temperature-dependent NMR measurements, carried out for the reaction of *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) with HBF₄, show clearly the formation of the intramolecularly stabilised monomeric complex *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)]BF₄ (**8e**) after the loss of methane. But as soon as the temperature rises above -40 °C, decomposition can be observed.

Efforts to separate the diastereomers of the racemic complex *rac*-[CpRe(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₇O))]BF₄ (**8c**) by stirring it at 20 °C or under reflux in THF, acetone or acetonitrile are not successful. For *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**), a slight diastereomeric enrichment can be obtained. Stirring the complex in THF results in a *de* of 20-30% because the two diastereomers show different solubility in THF.

If acetonitrile is used, the chelate ring opens. This observation can be used for the complexes **8b,c** and **f** for the synthesis of the corresponding rhenium-acetonitrile

complexes (equation 34). The opening of the chelate ring is irreversible, forming the product complexes **9b,c** and **f** in quantitative yield.

Equation 34: Preparation of the rhenium-acetonitrile complexes **9b,c,f**



A X-ray-structure determination could be carried out for the complex *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**9f**) (figure 27).

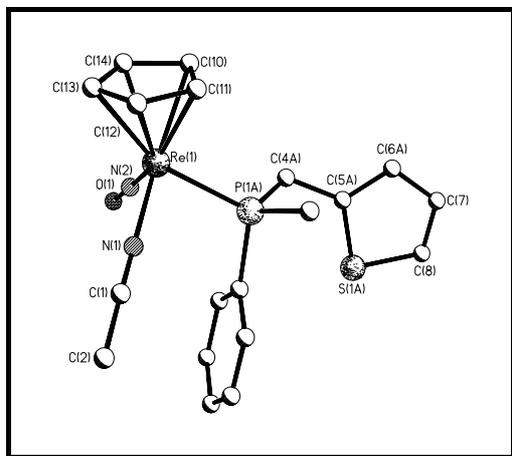
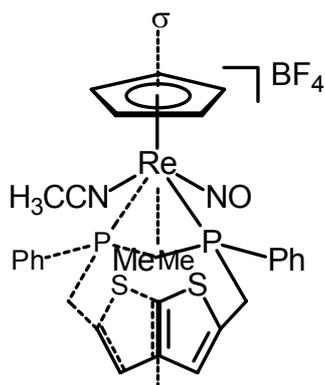


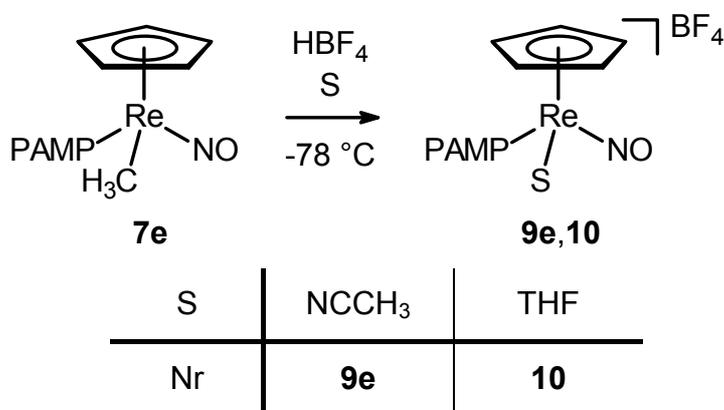
Figure 27:

Structure of the cation of (*R*_{Re}, *S*_P/*S*_{Re}, *R*_P)-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**9f**)

In the crystal, the *unlike*-diastereomer is the dominant isomer, but about 10% of the *like*-diastereomer are present, too. This can be observed as a disorder of the phosphine (figure 28).

Figure 28: Disorder of **9f** in the crystal

When *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**) is treated with HBF₄ in a mixture of dichloromethane/acetonitrile, the corresponding acetonitrile-complex **9e** can be isolated. Replacement of the mixed solvent by pure THF leads to the formation of the THF complex **10** (equation 35).

Equation 35: Synthesis of the solvent complexes *rac*-[CpRe(NO)(S)(PAMP)]BF₄ (**9e,10**)

The structure of the THF-complex **10** could be determined by X-ray analysis (figure 29).

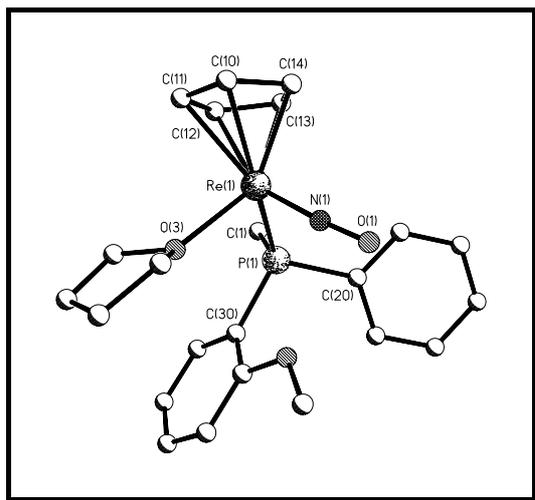


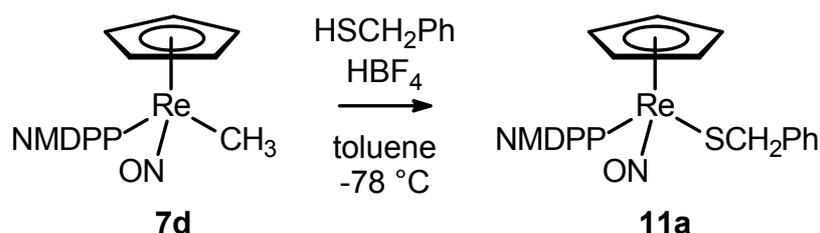
Figure 29:

Structure of the cation of $(R_{Re}, R_P/S_{Re}, S_P)$ -
 $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
(10·CH₂Cl₂)

For the following synthesis of diastereomeric rhenium-thiolate complexes, the methyl complexes rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) and rac -[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (**7e**), the intramolecular complex rac -[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) and the THF complex rac -[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄ (**10**) were used as starting materials.

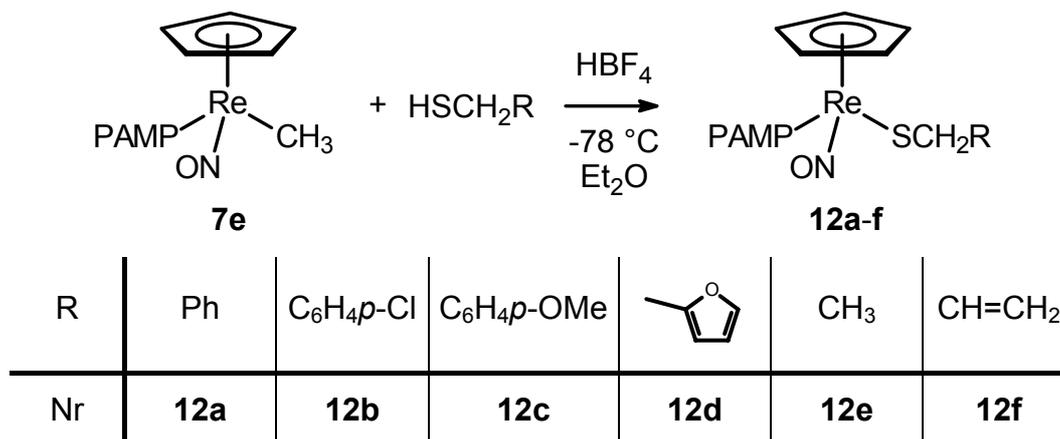
Protonation of the methyl complexes **7d,e** with HBF₄ forms, after the methane extrusion, a reactive 16-valence electron species. They cannot be stabilised intramolecularly, so that the solvent used in the reaction serves as a labile ligand. The coordinated solvent is then easily replaced by the added thiol. If the reaction is carried out in dichloromethane, the formation of side-products cannot be avoided.^[69] Replacing dichloromethane by toluene leads to the isolation of the thiolate complexes rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)] (**11a**) (equation 36) and rac -[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**), but the complexes cannot be obtained analytically pure due to remaining solvent. The reaction of **7d** with benzyl mercaptan is still more complicated, since the starting material cannot be isolated in analytically pure form, lowering the yield of **11a**.

Equation 36: Preparation of rac -[CpRe(NO)(NMDPP)(SCH₂Ph)] (**11a**)



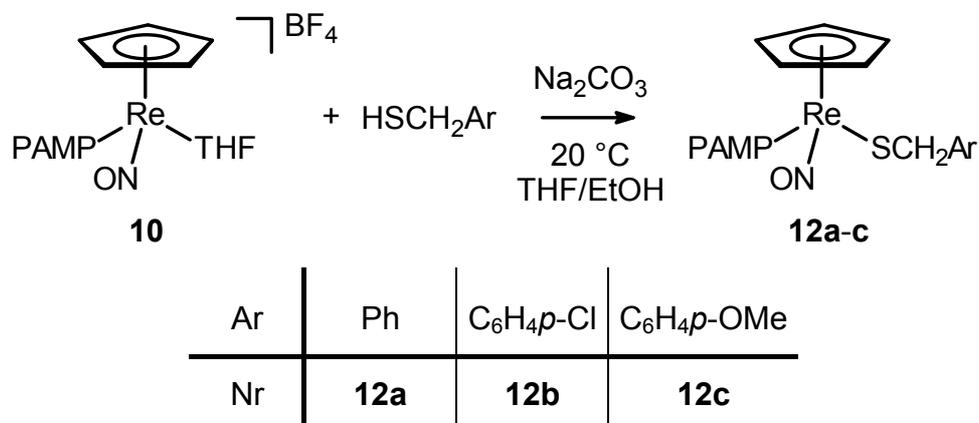
If the reaction is carried out in diethyl ether, the thiolate complexes *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) can be isolated in pure form in moderate to good yields (equation 37).

Equation 37: Synthesis of the PAMP thiolate complexes *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂R)] (**12a-f**) under acidic conditions



Alternatively, the complexes **12a-c** can be prepared under basic conditions. Starting material for this approach is the THF complex **10**. The reaction of **10** with thiols in the presence of the weak base Na₂CO₃ gives the corresponding PAMP-thiolate complexes *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) in similar yields as obtained from the acid-induced pathway (equation 38).

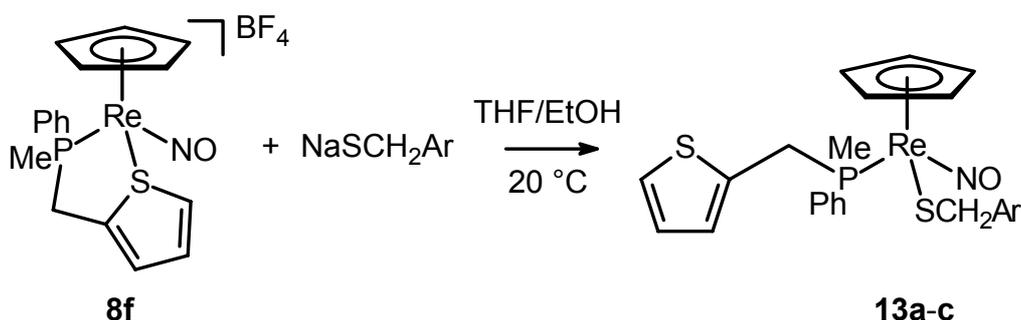
Equation 38: Synthesis of the PAMP thiolate complexes *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(SCH₂Ar)] (**12a-c**) under slightly basic conditions



This reaction is an alternative way, especially when the thiol contains functional groups which are sensitive towards acids, e. g. ester groups.

The preparation of the thiolate complexes *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))(SCH₂Ar)] (**13a-c**) is achieved under basic conditions, too. The hemilabile chelate ring in the complex *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**) can be opened with sodium thiolates, resulting in the formation of the target complexes **13a-c** (equation 39). A deprotonation of the PCH₂ group does not occur under the reaction conditions.

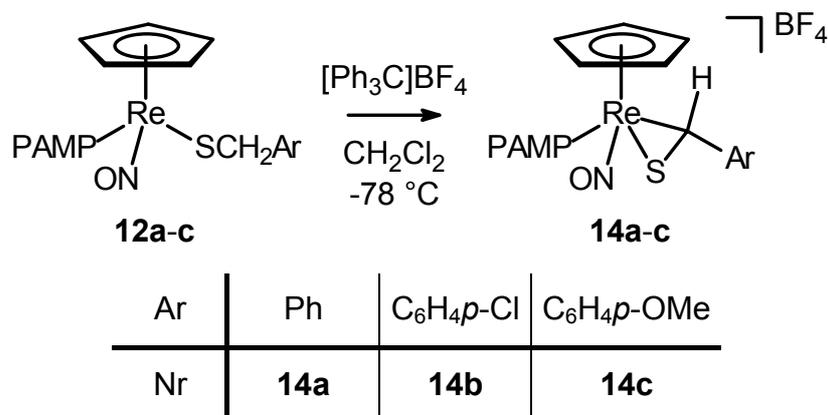
Equation 39: Synthesis of the thiolate complexes **13a-c** from *rac*-[CpRe(NO)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**8f**)



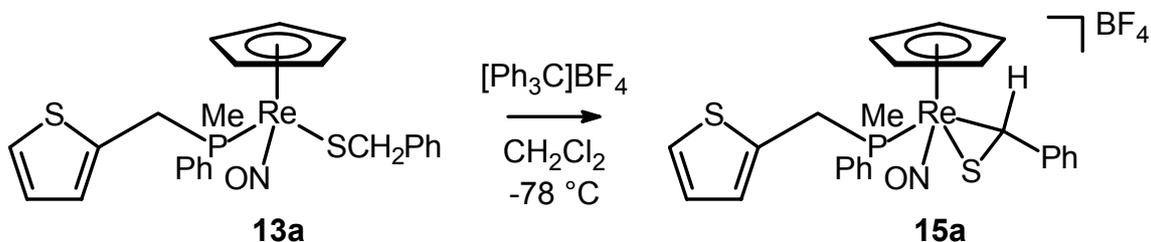
Ar	Ph	C ₆ H ₄ <i>p</i> -Cl	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe
Nr	13a	13b	13c

By formal hydride abstraction from the α -SCH₂ group, four thiobenzaldehyde complexes could be generated from the corresponding thiolate complexes. In these reactions [Ph₃C]BF₄ served as the hydride abstraction agent. The reactions lead smoothly to the thiobenzaldehyde complexes in nearly quantitative yields (equation 40 and 41).

Equation 40: Preparation of the PAMP thiobenzaldehyde complexes **14a-c** by hydride abstraction



Equation 41: Preparation of **15a** by hydride abstraction



The IR and NMR spectroscopic data show clearly a favoured η^2 -coordination mode of the thiobenzaldehyde complexes **14a-c** and **15a** in solution. Nevertheless, a small amount of η^1 -isomer can also be detected.

Efforts to separate the diastereomeric thiolate (**11a,12a-f,13a-c**) or thioaldehyde complexes (**14a-c,15a**) were not successful.

8. Literatur

- [1] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes. Nat.* **1874**, 445.
- [2] J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [3] L. Pasteur, *Ann. Phys.* **1848**, 24, 442.
- [4] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3087-3094.
- [5] H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C7-C10.
- [6] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 840-856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 812-827.
- [7] *Römpf Lexikon Chemie* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 10. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart **1997**, S. 2413.
- [8] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2003**, May 5, 56-61.
- [9] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1248-1263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1194-1208.
- [10] S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 31-37.
- [11] F. Agbossou, E. J. O'Connor, C. M. Garner, N. Q. Méndez, J. M. Fernández, A. T. Patton, J. A. Ramsden, J. A. Gladysz in *Inorg. Synth.* (Hrsg.: R. N. Grimes), Wiley & Sons, New York, **1992**, Vol. 29, S. 211-225.
- [12] H. Somer in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Organorhenium Compounds*, Teil 3, Springer-Verlag Berlin, **1992**, S. 15 ff
- [13] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 566-602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 551-583.
- [14] N. Burzlaff, W. A. Schenk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1435-1443.
- [15] H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley & Sons, New York, **1990**, Vol. 1, S. 51-102.
- [16] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161-166.
- [17] L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 255-259.
- [18] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Asym.* **1998**, 9, 1279-1332.
- [19] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 9, 461-462.
- [20] L. Horner, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 843-858.
- [21] A. A. Watson, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 71-78.
- [22] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106-112.
- [23] S. Jugé, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31,

- 6357-6360.
- [24] J. Rippert, A. Linden, H.-J. Hansen, *Hel. Chem. Acta* **2000**, *83*, 311-321.
- [25] D. Moulin, S. Bago, C. Bauduin, C. Darcel, S. Jugé, *Tetrahedron Asym.* **2000**, *11*, 3939-3956.
- [26] U. Nettekoven, M. Widhalm, H. Kalchhauser, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 759-770.
- [27] J. D. Morrison, W. F. Masler, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 270-272.
- [28] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 45-58.
- [29] M. T. Reetz, A. Gosberg, *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 2129-2137.
- [30] C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Helsop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961-962.
- [31] M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6333-6336.
- [32] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4047-4049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3889-3890.
- [33] P. Krüger, B. Weberndörfer, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2228-2234.
- [34] J. Sakari, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2654-2665.
- [35] A. Alexakis, J. Burton, J. Vasta, C. Benhaim, X. Fournioux, A. van den Heuvel, J.-M. Levêque, F. Mazé, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4011-4027.
- [36] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [37] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034-1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 942.
- [38] J. Albrecht, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 444-446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 404-407.
- [39] I. V. Komarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237-1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1197-1200.
- [40] U. Nettekoven, P. C. J. Kramer, M. Widhalm, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4596-4607.
- [41] T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354-362.
- [42] W. A. Schenk, M. Dürr, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 713-715.
- [43] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785-804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769-788.

- [44] M. T. Ashby, J. H. Enmark, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 191-197.
- [45] W. A. Schenk, E. Dombrowski, I. Reuther, T. Stur, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 732-733.
- [46] P. M. Treichel, M. S. Schmidt, R. A. Crane, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 379-381.
- [47] A. Shaver, P.-Y. Plouffe, P. Bird, E. Livingstone, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1826-1832.
- [48] W. Weigand, M. Weishäupl, C. Robl, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 501-505.
- [49] A. Nakamura, N. Ueyama, K. Tatsumi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1011-1020.
- [50] J. Springs, C. P. Janzen, M. Y. Darensbourg, J. C. Calabrese, P. J. Krusic, J.-N. Verpeaux, C. Amatore, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5789-5797.
- [51] W. A. Schenk, T. Stur, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1495-1498.
- [52] R. M. Catala, D. Cruz-Garriz, H. Torrens, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 123-130.
- [53] H. Köpf, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 340, 139-145.
- [54] H. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 426-429.
- [55] S. A. Griddings, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 849-851.
- [56] M. L. Green, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1455-1458.
- [57] C. J. Carmalt, C. W. Dinnage, I. P. Parkin, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2693-2695.
- [58] C. J. Carmalt, C. W. Dinnage, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2554-2558.
- [59] S. E. Boyd, L. D. Field, T. W. Hambley, D. J. Lang, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1496-1500.
- [60] C. Shortman, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C3-C4.
- [61] R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 482-485.
- [62] J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 107-109.
- [63] P. G. Jessop, S. J. Rettig, C.-L. Lee, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4617-4627.
- [64] T. Kondo, S. Uenoyama, K. Fujita, T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 482-483.
- [65] R. J. Haines, A. L. DuPreez, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 769-770.
- [66] A. Shaver, B. S. Lum, P. Bird, K. Arnold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1900-1904.

- [67] P. M. Treichel, L. D. Rosenhein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 942-944.
- [68] M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, S. Lotz, *Organometallics* **1990**, *9*, 293-300.
- [69] W. A. Schenk, N. Burzlaff, H. Burzlaff, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1633-1639.
- [70] N. Burzlaff, W. A. Schenk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2055-2061.
- [71] P. C. Cagle, O. Meyer, K. Weickhardt, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11730-11744.
- [72] P. C. Cagle, O. Meyer, D. Vichard, K. Weickhardt, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1996**, *15*, 194-204.
- [73] W. A. Schenk, J. Frisch, W. Adam, F. Prechtel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3329-3331.
- [74] L. Charlton, L. Davidson, M. Shiralian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1577-1586.
- [75] M. T. Ashby, J. H. Enemark, *Organometallics* **1987**, *6*, 1318-1323.
- [76] M. M. Kubicki, R. Kergoat, H. Scordia, L. C. Gomes de Lima, J. E. Guerchais, P. L'Haridon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 41-49.
- [77] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257-273.
- [78] G. Musie, P. J. Farmer, T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2176-2183.
- [79] D. Sellmann, F. Geipel, M. Moll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 570-572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 561-563.
- [80] N. Suzuki, T. Higuchi, Y. Urano, K. Kikuchi, T. Uchida, M. Mukai, T. Kitagawa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12059-12060.
- [81] C. Krebs, T. Glaser, E. Bill, T. Weyhermüller, W. Meyer-Klaucke, K. Wiegardt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 370-372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 359-361.
- [82] E. Schaumann in *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*, (Saul Patai), **1989**, Wiley & Sons, 1269-1367.
- [83] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth in *Advances in Organomet. Chem.* **1999**, *Band 43*, S. 125-196.
- [84] W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 199-204.
- [85] G. W. Kirby, *Phosphorus Silicon Sulfur* **1993**, *74*, 17-29.
- [86] M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 1101976-1978.

- [87] A. Degl'Innocenti, A. Capperucci, *Eur. J. Org. Chem* **2000**, 2171-2186.
- [88] T. J. Curphey, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6461-6473.
- [89] F. Delbee, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2446-2455.
- [90] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 954-960.
- [91] J. W. Park, L. M. Henling, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1990**, 9, 1650-1656.
- [92] A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5939-5940.
- [93] W. E. Buhro, M. C. Etter, S. Georgiou, J. A. Gladysz, F. B. McCormick *Organometallics* **1987**, 6, 1150-1156.
- [94] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1056-1058.
- [95] W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 333-334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 316.
- [96] L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C41-C45.
- [97] H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, C55-C59.
- [98] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5604-5608.
- [99] T. Beucke, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1996**.
- [100] W. A. Schenk, B. Vedder, M. Klüglein, D. Moigno, W. Kiefer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3123-3128.
- [101] M. Muraoka, T. Yamamoto, S. Ajimi, H. Yamaguchi, T. Koinuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 667-671.
- [102] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 723-724.
- [103] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1590-1591.
- [104] W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3551-3554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3409-3411.
- [105] C. Eichhorn, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2000**.
- [106] H. Fischer, A. Ruchay, R. Stumpf, C. Kalbas, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 249-255.
- [107] H. Fischer, K. H. Fluck, C. Troll, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2675-2680.
- [108] M. Herberhold, A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 323-336.
- [109] E. Block, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1158-1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

- 1992**, 31, 1135-1178.
- [110] N. Kuhnert, N. Burzlaff, E. Dombrowski, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 259-274.
- [111] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 667-668.
- [112] H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 725-732.
- [113] M. Stemmler, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [114] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* **1982**, 1, 982-986.
- [115] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* **1983**, 2, 135-140.
- [116] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2811-2815.
- [117] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1927-1933.
- [118] W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 141-152.
- [119] J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1982**, 1, 1204-1211.
- [120] W. A. Kiel, G.-Y. Lin, A. G. Constable, F. B. McCormick, C. E. Strouse, O. Eisenstein, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4865-4878.
- [121] W. A. Kiel, G.-Y. Lin, G. S. Bodner, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4958-4972.
- [122] J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5811-5819.
- [123] J. H. Merrifield, J. M. Fernández, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4022-4029.
- [124] C. H. Winter, W. R. Veal, C. M. Garner, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4766-4776.
- [125] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1989**, 8, 207-219.
- [126] D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9198-9212.
- [127] G. S. Bodner, T. S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, 9, 1191-1205
- [128] J. J. Kowalczyk, S. K. Agbossou, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 333-346.

- [129] S. K. Agbossou, J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 476-480.
- [130] N. Q. Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, *10*, 2199-2209.
- [131] C. Roger, G. S. Bodner, W. G. Hatton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, *10*, 3266-3274.
- [132] M. A. Dewey, Y. Zhou, Y. Liu, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3924-3932.
- [133] G. A. Stark, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 167-180.
- [134] N. Burzlauff, M. Hagel, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 893-899.
- [135] S. Szafert, P. Haquette, S. B. Falloon, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 52-58.
- [136] W. Mohr, G. A. Stark, H. Jiao, J. A. Gladysz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 925-933.
- [137] M. Otto, B. J. Boone, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1218-1229.
- [138] K. Kromm, B. D. Zwick, O. Meyer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2015-2027.
- [139] H. Kunkely, V. Pawlowski, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *335*, 147-150.
- [140] K. Kromm, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2002**, *21*, 4264-4274.
- [141] A. M. Gillespie, D. P. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 5149-5155.
- [142] A. M. Gillespie, G. R. Morello, D. P. White, *Organometallics* **2002**, *21*, 3913-3921.
- [143] M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4314-4317.
- [144] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1241-1246.
- [145] W. H. Bosch, U. Englert, B. Pfister, R. Stauber, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 273-285.
- [146] K. B. Wiberg, H. F. McShane, *Org. Synth.* **1949**, *29*, 31-33.
- [147] W. A. Archer, R. Cook, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 813-819.
- [148] E. Lindner, H. Rauleder, C. Scheytt, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, P. Wenger, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 632-642.
- [149] D. J. Procter, M. Thornton-Pett, C. M. Rayner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1841-

- 1854.
- [150] W. E. McEwen, W.-I. Shiau, Y.-I. YeH; D. N. Schulz, R. U. Pagilagan, J. B. Levy, C. Symmes Jr., G. O. Nelson, I. Granth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1787-1794.
- [151] J. A. van Doorn, J. H. G. Frijns, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 441-449.
- [152] W. Wolfsberger, *Chemiker-Zeitung* **1988**, *112*, 379-381.
- [153] G. A. Bowmaker, J. P. Williams, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 451-460.
- [154] N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6254-6260.
- [155] F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1155-1167.
- [156] Y. Hayakawa, M. Hirose, M. Hayakawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 925-930.
- [157] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, G. P. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 1-15.
- [158] S. Jugé, M. Stephan, R. Merdès, J. P. Genet, S. Halut-Desportes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 531-533.
- [159] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Organic Syntheses, Coll. Vol. V* (Hrsg.: H. E. Baumgarten), Wiley, New York, S. 658-659.
- [160] G. W. Stowell, R. R. Whittle, C. M. Whaley, D. P. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 1050-1052.
- [161] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244-5252.
- [162] Y. Zhou, M. A. Dewey, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3918-3923.
- [163] H. Somer in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Organorhenium Compounds*, Teil 3, Springer-Verlag Berlin, **1992**, S. 211-212.
- [164] C. Lapinte, D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1988**, *7*, 1683-1691.
- [165] D. A. Brown, J. P. Deignan, N. J. Fitzpatrick, G. M. Fitzpatrick, W. K. Glass, *Organometallics* **2001**, *20*, 1636-1645.
- [166] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229-266.
- [167] B. de Klerk-Engels, J. H. Groen, K. Vrieze, A. Möckel, E. Lindner, K. Goubitz, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 237-243.
- [168] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8539-8546.
- [169] N. Q. Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1507-1509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1473-1475.

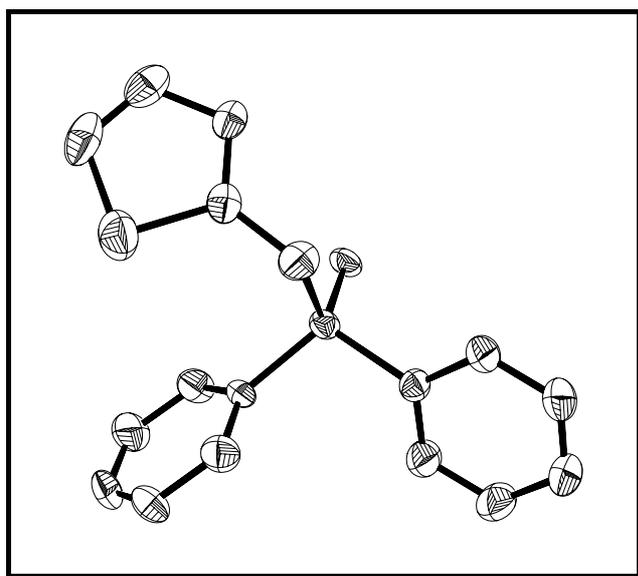
-
- [170] N. Q. Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1509-1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1475-1476.
- [171] C. M. Garner, N. Q. Méndez, J. J. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5146-5160.
- [172] N. Q. Méndez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2323-2334.

9. Anhang

9.1. Struktur von $(\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))\cdot\text{BH}_3$ ($\mathbf{1b}\cdot\text{BH}_3$)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, farblose Nadeln konnten durch Umkristallisation aus Ethanol/Hexan erhalten werden.

ORTEP-Plot von $\mathbf{1b}\cdot\text{BH}_3$



Kugelplot von $\mathbf{1b}\cdot\text{BH}_3$

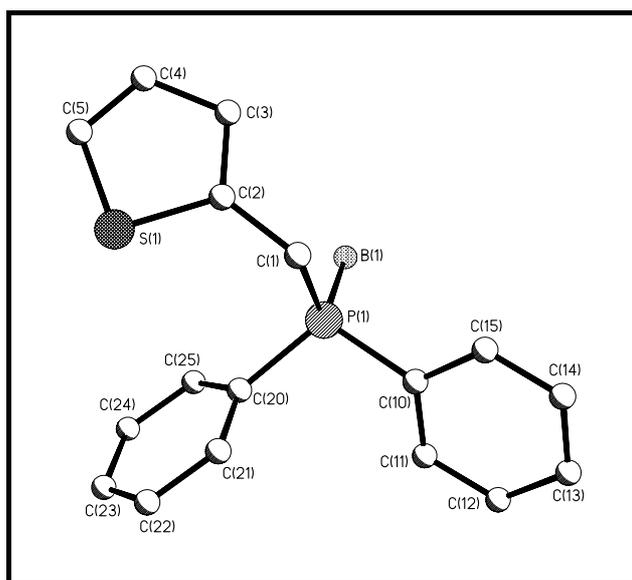


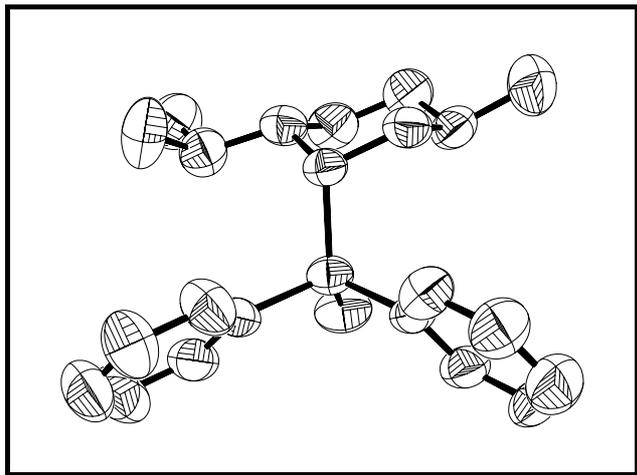
Table 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))\cdot\text{BH}_3$
(**1b**·BH₃)

Fortlaufende Nummer	16asdy
Strukturkennzeichen	test
Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₈ BPS
Molgewicht	296.15
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2(1)
Zelldimensionen	a = 10.5951(8) Å α = 90°. b = 9.6350(8) Å β = 90°. c = 15.7090(12) Å γ = 90°.
Zellvolumen	1603.6(2) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.227 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.288 mm ⁻¹
F(000)	624
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.05 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.48 bis 28.27°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	15200
Unabhängige Reflexe	3600 [R(int) = 0.0309]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.27°	95.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3600 / 1 / 183
Goodness-of-fit an F ²	1.237
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1449
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1469
Größtes Maximum und Minimum	0.482 und -0.342 e.Å ⁻³

9.2. Struktur von NMDPP•BH₃ (1d•BH₃)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, farblose Kristalle wurden bei dem Versuch, *rac*-[CpRe(NO)(NMDPP)(CH₃)] (**7d**) zu kristallisieren, aus Benzol/Petrolether 50/70 bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot von **1d**•BH₃



Kugelplot von **1d**•BH₃

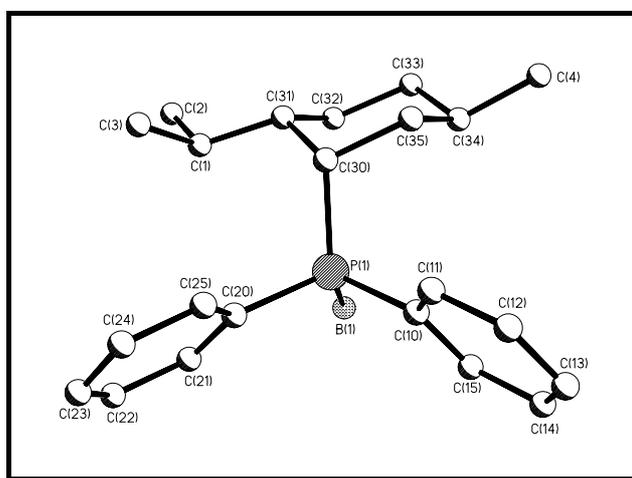


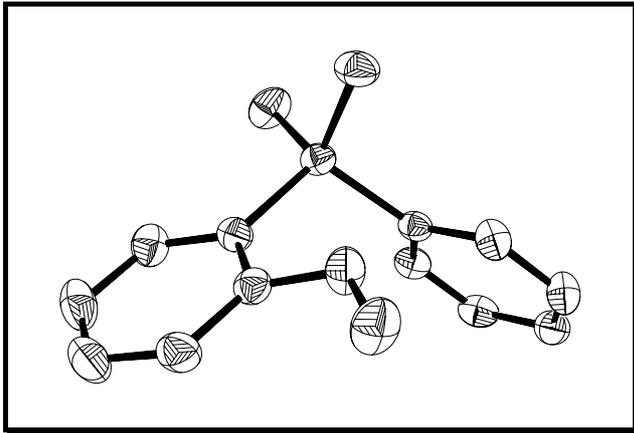
Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für NMDPP·BH₃ (**1d**·BH₃)

Fortlaufende Nummer	01asyd
Strukturkennzeichen	neu2
Empirische Formel	C _{19.56} H _{28.44} B _{0.89} P _{0.89}
Molgewicht	300.67
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	I4(1)
Zelldimensionen	a = 17.9001(18) Å α = 90°. b = 17.9001(18) Å β = 90°. c = 26.396(4) Å γ = 90°.
Zellvolumen	8457.7(17) Å ³
Z	18
Dichte (berechnet)	1.063 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.130 mm ⁻¹
F(000)	2944
Kristallgröße	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³
Gemessener θ-Bereich	1.37 bis 25.45°.
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 31
Anzahl der gemessenen Reflexe	22083
Unabhängige Reflexe	7676 [R(int) = 0.0533]
Vollständigkeit bzgl. θ = 25.45°	99.7 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	7676 / 1 / 463
Goodness-of-fit an F ²	0.896
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.0995
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1040, wR2 = 0.1153
Größtes Maximum und Minimum	0.242 und -0.134 e·Å ⁻³

9.3. Struktur von S-PAMP•BH₃ (S-1e•BH₃)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, farblose Nadeln konnten durch Umkristallisation aus Methanol/Hexan erhalten werden.

ORTEP-Plot von S-1e•BH₃



Kugelplot von S-1e•BH₃

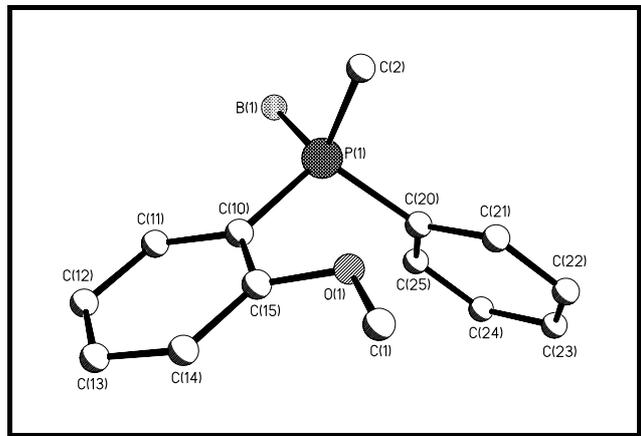


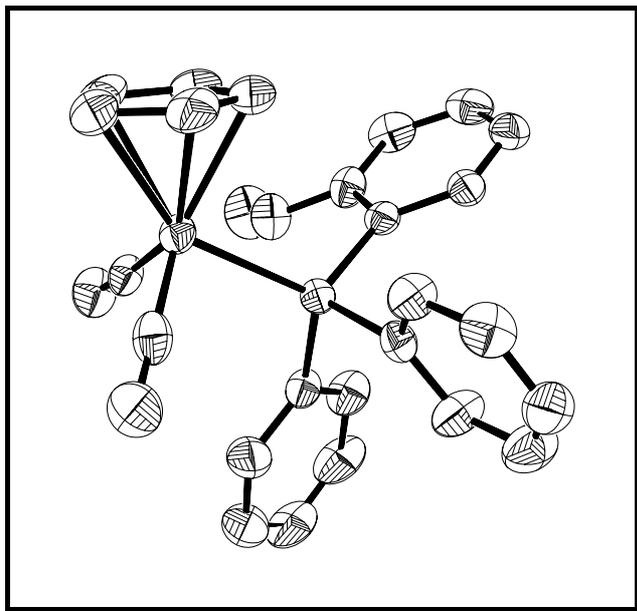
Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für S-PAMP·BH₃ (S-1e·BH₃)

Fortlaufende Nummer	07asyd
Strukturkennzeichen	07asyd
Empirische Formel	C ₁₄ H ₁₈ BOP
Molgewicht	244.06
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
Zelldimensionen	a = 8.9113(7) Å α = 90° b = 11.6424(9) Å β = 90° c = 13.3465(10) Å γ = 90°
Zellvolumen	1384.68(18) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.171 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.179 mm ⁻¹
F(000)	520
Kristallgröße	0.25 x 0.2 x 0.2 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.32 bis 28.27°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	31616
Unabhängige Reflexe	3295 [R(int) = 0.0260]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.27°	97.4 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3295 / 0 / 157
Goodness-of-fit an F ²	1.188
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0888
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0891
Größtes Maximum und Minimum	0.316 und -0.203 e·Å ⁻³

9.4. Struktur von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle konnten aus Dichlormethan/Diethylether bei 20 °C erhalten werden.

ORTEP-Plot des Kations von **6a**



Kugelplot des Kations von **6a**

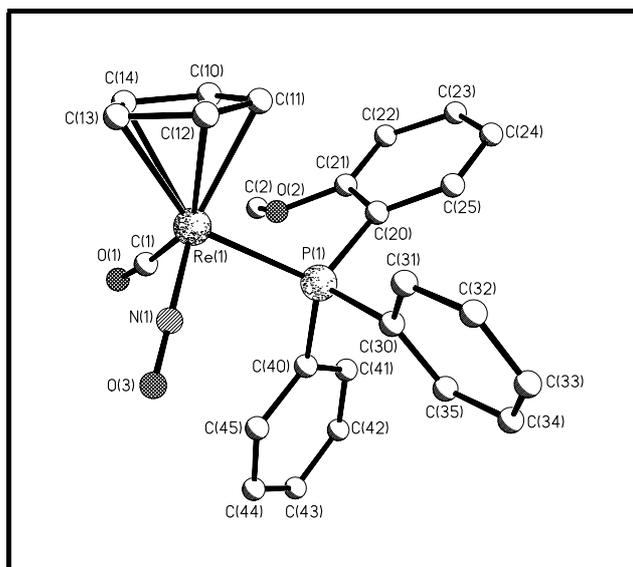


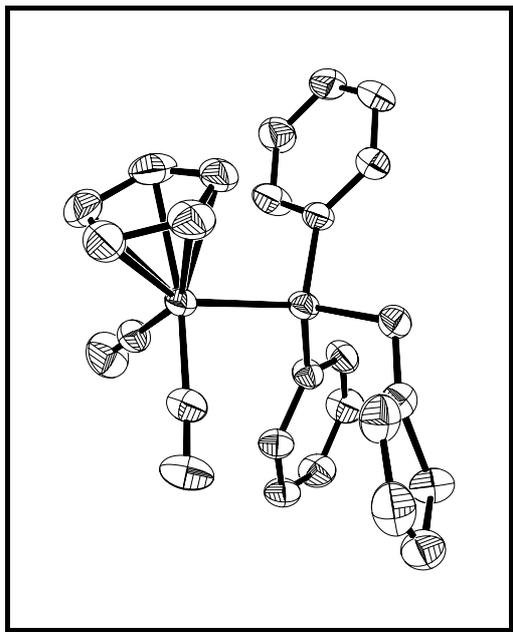
Table 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(*o*-An))]BF₄ (**6a**)

Fortlaufende Nummer	04asdy
Strukturkennzeichen	04asdy
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₂ BF ₄ NO ₃ Pre
Molgewicht	688.42
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	a = 16.1437(13) Å α = 90°. b = 8.9379(7) Å β = 114.2650(10)°. c = 19.4659(16) Å γ = 90°.
Zellvolumen	2560.6(4) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.786 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.865 mm ⁻¹
F(000)	1336
Kristallgröße	0.25 x 0.2 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.30 to 26.44°.
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 24
Anzahl der gemessenen Reflexe	20004
Unabhängige Reflexe	5212 [R(int) = 0.0416]
Vollständigkeit bzgl. θ = 26.44°	98.9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5212 / 0 / 308
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.1037
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1084
Größtes Maximum und Minimum	1.994 and -1.678 e.Å ⁻³

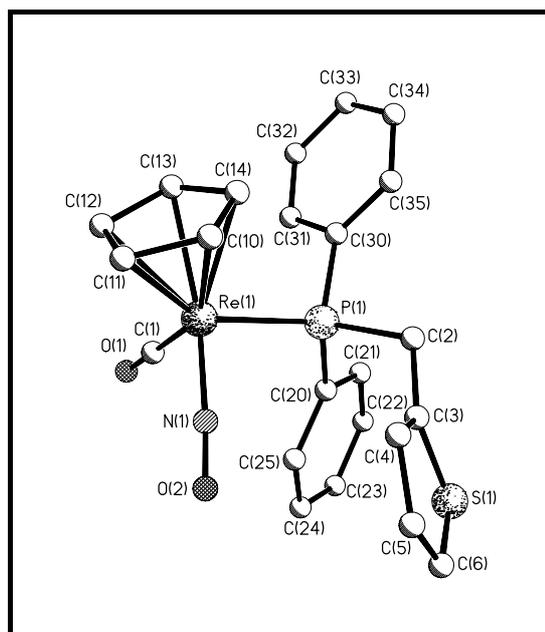
9.5. Struktur von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PPh₂(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (**6b**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle konnten aus Dichlormethan/Diethylether bei 0 °C erhalten werden.

ORTEP-Plot des Kations von **6b**



Kugelplot des Kations von **6b**

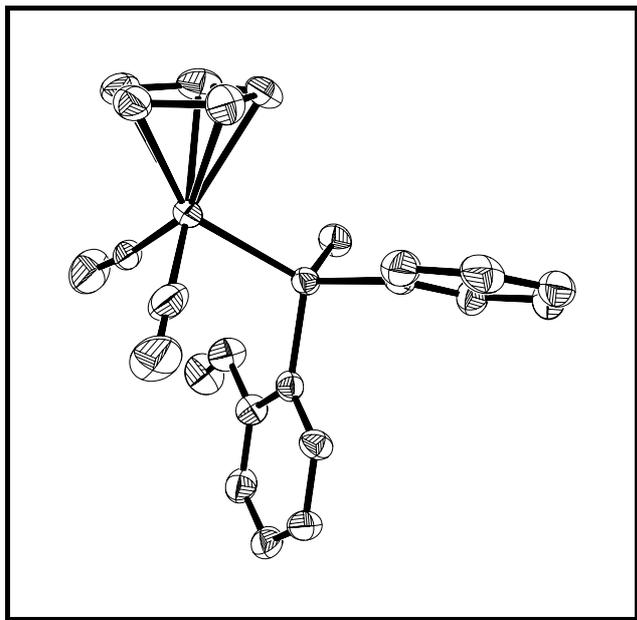


<u>Table 35:</u> Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>rac</i> - [CpRe(CO)(NO)(PPh ₂ (CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (6b)	
Fortlaufende Nummer	14asdy
Strukturkennzeichen	test1
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₀ BF ₄ NO ₂ PReS
Molgewicht	678.44
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 9.954(2) Å α = 79.742(3)°. b = 10.401(2) Å β = 75.758(3)°. c = 12.264(3) Å γ = 77.036(3)°.
Zellvolumen	1189.1(5) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.895 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.318 mm ⁻¹
F(000)	656
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.45 bis 28.24°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	26949
Unabhängige Reflexe	5489 [R(int) = 0.0200]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.24°	93.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5489 / 0 / 289
Goodness-of-fit an F ²	1.428
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0898
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0900
Größtes Maximum und Minimum	1.564 und -1.850 e.Å ⁻³

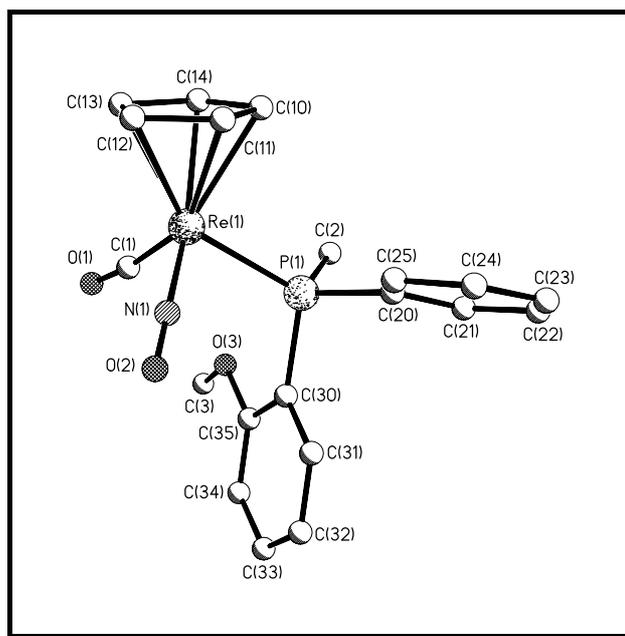
9.6. Struktur von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF₄ (**6e**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle konnten aus Aceton/Diethylether bei 20 °C erhalten werden.

ORTEP-Plot des Kations von **6e**



Kugelplot des Kations von **6e**

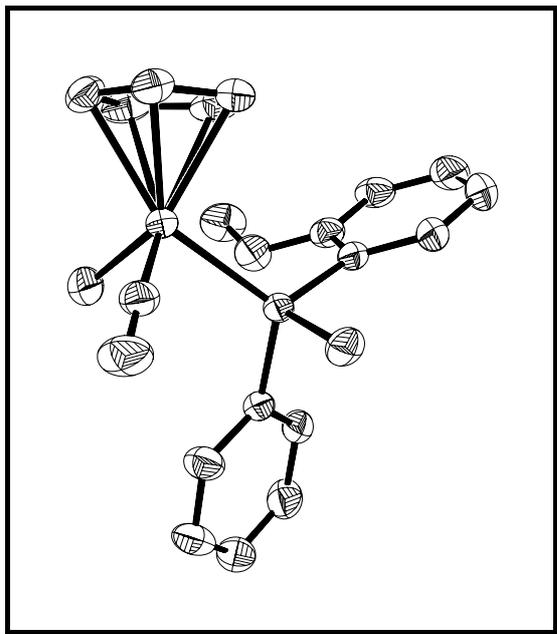


<u>Table 36:</u> Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>rac</i> - [CpRe(CO)(NO)(PAMP)]AlF ₄ (6e)	
Fortlaufende Nummer	26eich
Strukturkennzeichen	sad
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₀ AlF ₄ NO ₃ PRE
Molgewicht	642.52
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Zelldimensionen	a = 11.1876(7) Å α = 90°. b = 13.8896(9) Å β = 107.1060(10)°. c = 14.3243(9) Å γ = 90°.
Zellvolumen	2127.4(2) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	2.006 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.886 mm ⁻¹
F(000)	1240
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.04 bis 28.23°.
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	35350
Unabhängige Reflexe	4991 [R(int) = 0.0343]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.23°	95.0 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4991 / 0 / 282
Goodness-of-fit an F ²	1.226
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1022
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1037
Größtes Maximum und Minimum	2.163 und -1.798 e.Å ⁻³

9.7. Struktur von *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)] (7e)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, rote Kristalle konnten aus Toluol/Petrolether 50/70 bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

ORTEP-Plot von 7e



Kugelplot von 7e

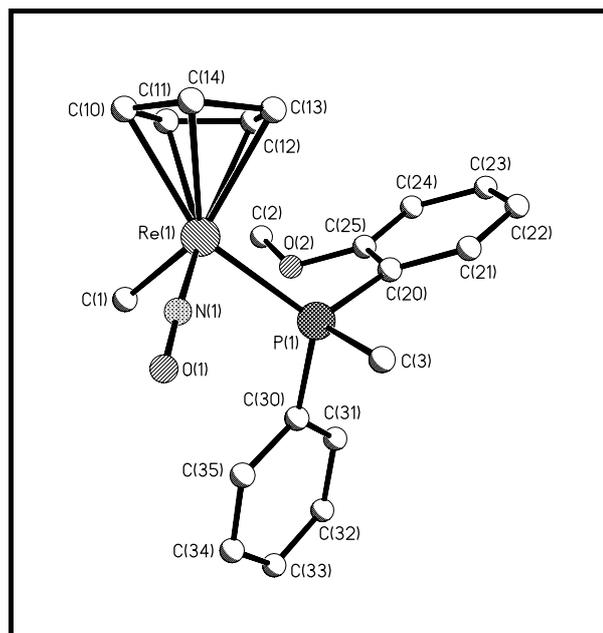


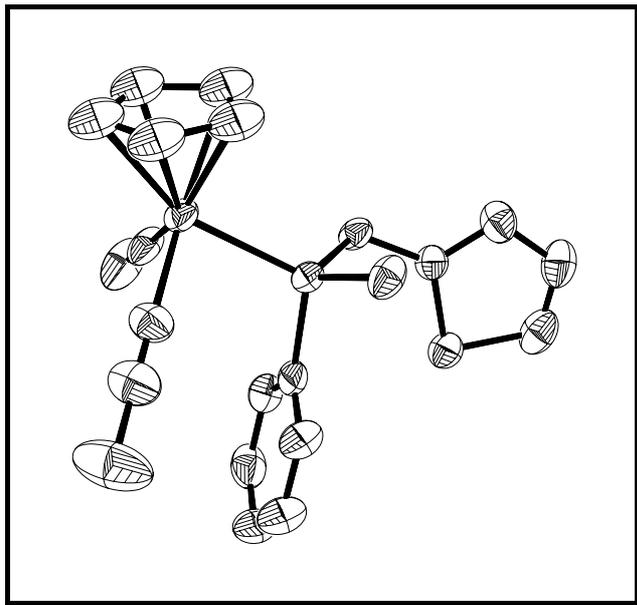
Table 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *rac*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)]
(7e)

Fortlaufende Nummer	05asdy
Strukturkennzeichen	05asdy2
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₃ NO ₂ Pre
Molgewicht	526.56
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 9.0940(8) Å α = 66.8380(10)° b = 10.2778(9) Å β = 83.9460(10)° c = 12.2877(10) Å γ = 64.0570(10)°
Zellvolumen	946.42(14) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.848 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	6.517 mm ⁻¹
F(000)	512
Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.1 mm ³
Gemessener θ-Bereich	1.81 bis 28.25°.
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	21707
Unabhängige Reflexe	4397 [R(int) = 0.0256]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.25°	93.9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4397 / 0 / 229
Goodness-of-fit an F ²	1.114
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0581
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0585
Größtes Maximum und Minimum	3.488 und -1.133 e.Å ⁻³

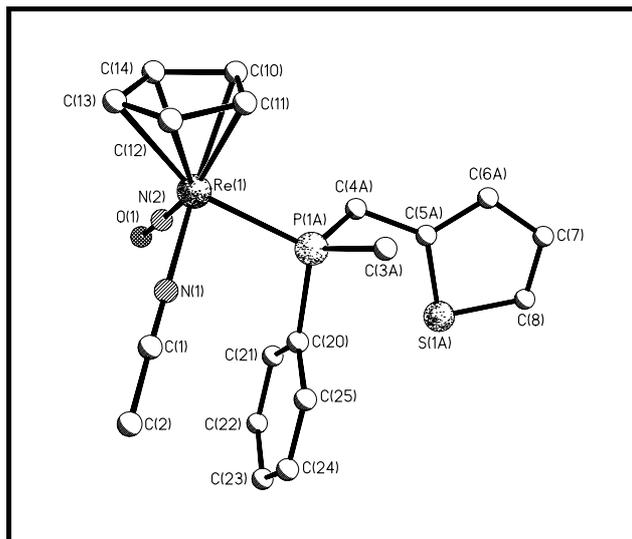
9.8. Struktur von *rac*-[CpRe(NO)(NCCH₃)(P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S))]BF₄ (9f)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle konnten aus THF/Hexan bei 20 °C erhalten werden.

ORTEP-Plot des Kations von **9f**



Kugelplot des Kations von **9f**

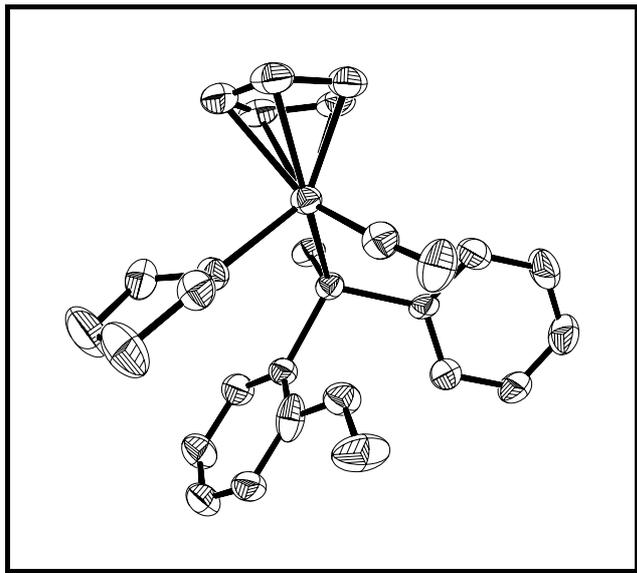


<u>Table 38:</u> Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>rac</i> - [CpRe(NO)(NCCH ₃)(P(Ph)(Me)(CH ₂ C ₄ H ₃ S))]BF ₄ (9f)	
Fortlaufende Nummer	22asdy
Strukturkennzeichen	22asdy2
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₁ BF ₄ N ₂ OPReS
Molgewicht	629.42
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	a = 11.1343(10) Å α = 90°. b = 9.7129(9) Å β = 90.767(2)°. c = 20.4158(19) Å γ = 90°.
Zellvolumen	2207.7(4) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.894 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.718 mm ⁻¹
F(000)	1216
Kristallgröße	0.15 x 0.1 x 0.05 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.32 to 28.27°.
Indexbereich	-14<=h<=14, -12<=k<=12, -26<=l<=26
Anzahl der gemessenen Reflexe	48267
Unabhängige Reflexe	5262 [R(int) = 0.0433]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.27°	96.2 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5262 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1.130
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0968
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1010
Größtes Maximum und Minimum	1.781 and -1.276 e.Å ⁻³

9.9. Struktur von $\text{rac-}[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{THF})(\text{PAMP})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($10 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, rote Kristalle konnten aus Dichlormethan/THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

ORTEP-Plot des Kations von $10 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$



Kugelplot des Kations von $10 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

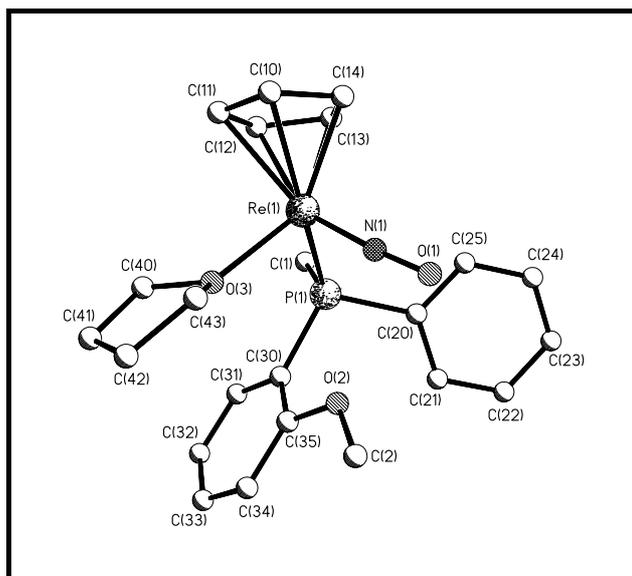
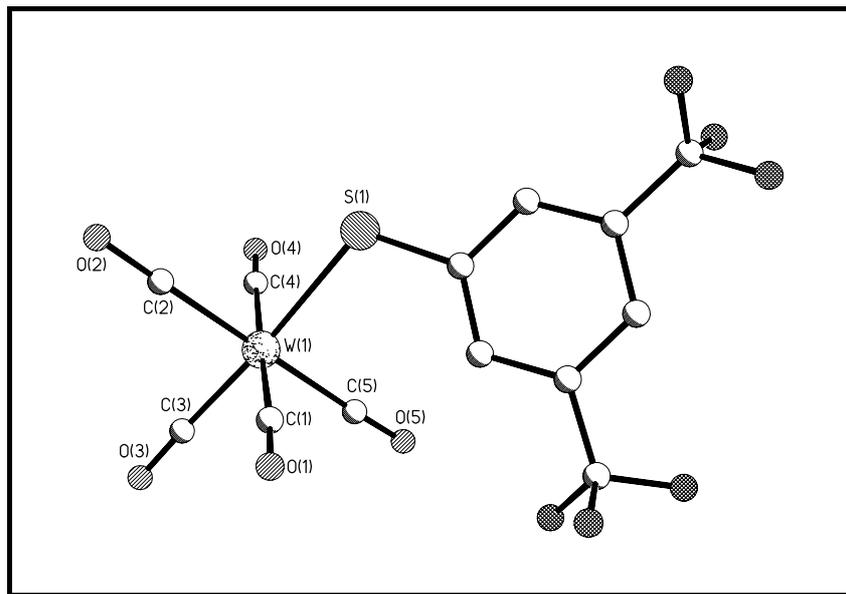


Table 39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *rac*-
[CpRe(NO)(THF)(PAMP)]BF₄·CH₂Cl₂ (**10**·CH₂Cl₂)

Fortlaufende Nummer	08asy	
Strukturkennzeichen	08asy	
Empirische Formel	C _{19.20} H ₂₄ B _{0.80} Cl _{1.60} F _{3.20} N _{0.80} O _{2.40} P _{0.80} Re _{0.80}	
Molgewicht	604.30	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelldimensionen	a = 9.920(3) Å	α = 90°.
	b = 18.071(5) Å	β = 106.823(4)°.
	c = 16.858(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2892.8(15) Å ³	
Z	5	
Dichte (berechnet)	1.734 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.493 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	1.69 bis 28.11°.	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -22 ≤ l ≤ 22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	60709	
Unabhängige Reflexe	6827 [R(int) = 0.0311]	
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.11°	96.6 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6827 / 0 / 346	
Goodness-of-fit an F ²	1.320	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1164	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1180	
Größtes Maximum und Minimum	2.097 und -3.014 e.Å ⁻³	

Teil B:
Monoanionische Wolfram-Carbonyl-Komplexe:
Synthese, Struktur und Wechselwirkung mit
Zellmembranen



*„Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben
und das Unerforschliche zu verehren“*

Johann Wolfgang von Goethe

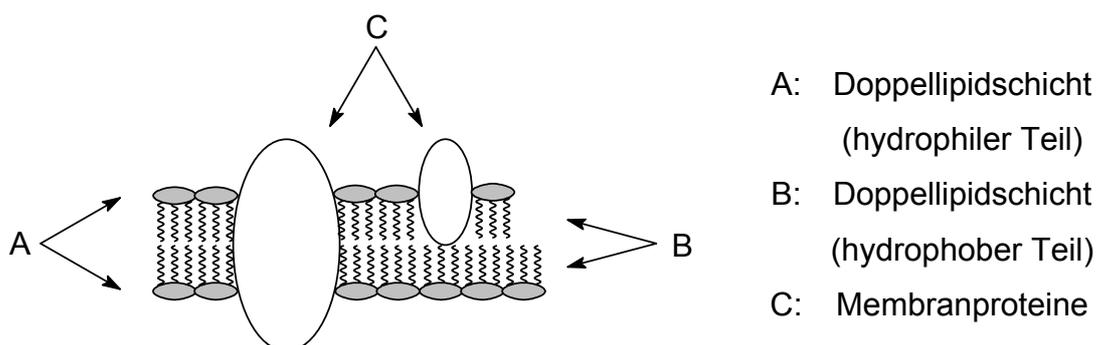
für Andrea

1. Einleitung

Biologische Zellen werden von einer Zellmembran, die hauptsächlich aus Lipiden und Proteinen zusammengesetzt ist, von der Umgebung abgegrenzt. Obwohl Membranen sowohl in ihrer Struktur als auch ihrer Funktion unterschiedlich sein können, besitzen sie einige gemeinsame Merkmale. Das bekannteste Merkmal ist die Doppellipidschicht, die eine Barriere für polare Moleküle und Ionen darstellt. Außerdem sind Membranen keine starren, sondern bewegliche („flüssige“) Strukturen, die Doppellipidschicht ist in ständiger Bewegung. Weiterhin sind Membranen asymmetrisch, d. h. ihre Innen- und Außenseiten unterscheiden sich. Obwohl Zellmembranen das Zellinnere von der Umgebung abtrennen, besteht zwischen dem Intra- und Extrazellulärraum ein Stoffaustausch. Die Membran stellt keine undurchdringbare Barriere dar, sie ist vielmehr ein hochselektiver Filter. Die Stofftransportprozesse lassen sich einerseits einteilen nach dem Energiebedarf des Transports durch die Membran (aktiv oder passiv) oder nach dem Transportweg durch die Membran.

Ein besseres Verständnis des Membranaufbaus liefert Erkenntnisse für die unterschiedlichen Transportwege. Abbildung 1 zeigt einen 2D-Schnitt durch ein Membranmodell, welches auch als Modell des flüssigen Mosaiks bezeichnet wird.

Abbildung 1: Das flüssige Mosaik-Modell für biologische Membranen



Transportvorgänge können zum einen durch Membranproteine erfolgen, die die Membran vollständig durchdringen. Der so entstehende Kanal durch die Membran dient vor allem polaren Molekülen oder Ionen zum Transport, weshalb man auch von Ionenkanälen spricht. Zum anderen können Moleküle auch direkt durch die Doppellipidschicht diffundieren. Dieses Transportphänomen wird auch transversale

Diffusion oder *flip-flop* genannt.^[1,2]

Lipophile Anionen dienen seit langem in der experimentellen Biophysik als Werkzeug für die Erforschung der Zellmembran und ihrer Eigenschaften. Dies liegt an der Tatsache, daß die Membranpermeabilität für lipophile Anionen im Gegensatz zu strukturell analogen Kationen um ein Vielfaches höher ist.^[3] So wurden die organischen Anionen Dipicrylamid und Tetraphenylborat und deren Wanderung durch künstliche und natürliche Lipiddoppelschichten zu einem Modellsystem für den Ionentransport durch biologische und künstliche Membranen.^[4]

Durch die Entwicklung der Elektrorotationstechnik steht inzwischen eine nichtinvasive Technik zur Untersuchung der Kinetik solcher Transportprozesse auch für kleine Zellen ($> 1-2 \mu\text{m}$) zur Verfügung. Eine weitere Neuerung auf dem Gebiet ist der Einsatz lipophiler, wasserlöslicher metallorganischer Verbindungen. So wurden bereits mehrere Carbonylwolframate mit Erfolg untersucht.^[3-5] Neben ihrer guten Wasserlöslichkeit ist vor allem die im Vergleich zu z. B. halogensubstituierten Tetraphenylboratderivaten geringe Zelltoxizität hervorzuheben.^[4]

Um eine größere Bandbreite an Carbonylwolframat mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften für die Elektrorotationsmessung zur Verfügung zu haben, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese neuer anionischer, lipophiler Wolfram-Komplexe.

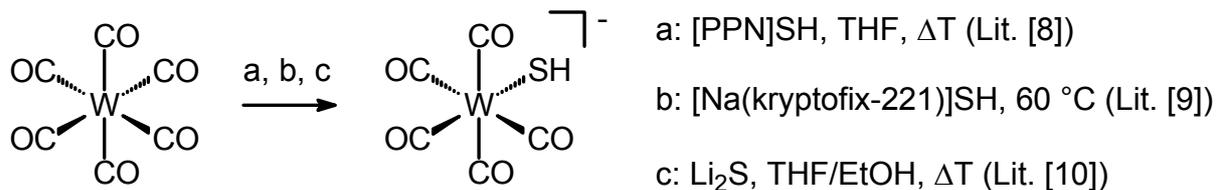
2. Kenntnisstand

2.1. Anionische Wolfram-Thiolat-Komplexe

In Teil A, Kapitel 2.2. dieser Arbeit wurde bereits der σ - und π -Donorcharakter der Thiolatgruppe erläutert. Die elektronenreichen Thiolatgruppen RS^- zählen nach Pearson zu den weichen Liganden und besitzen somit eine erhöhte Affinität zu weichen Übergangsmetallen. Sie sind isovalenzelektronisch zu den Halogeniden und können somit als Pseudohalogenide angesehen werden.^[6] Diese formale Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den Syntheserouten wieder.

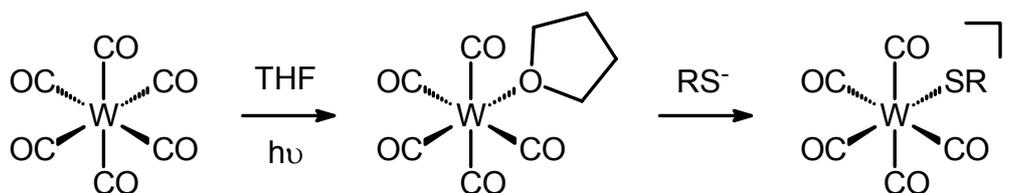
Der Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ ist, wie auch die Halogenid-Komplexe $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),^[7] in einer thermischen Reaktion ausgehend von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ darstellbar, wobei in der Literatur sowohl SH^- als auch S^{2-} als Schwefelquelle dient (Gleichung 1).^[8-10]

Gleichung 1: Unterschiedliche Darstellungsmethoden für $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$



Weiterhin lassen sich Komplexe des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]^-$ auch photochemisch generieren. Auf diesem Wege wurden, ausgehend von *in situ* dargestelltem $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, z. B. $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]$ und $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SPh})]$ ^[11] sowie $\text{Ph}_4\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SEt})]$ und $\text{Ph}_4\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{F}_5)]$ ^[12] erhalten (Gleichung 2).

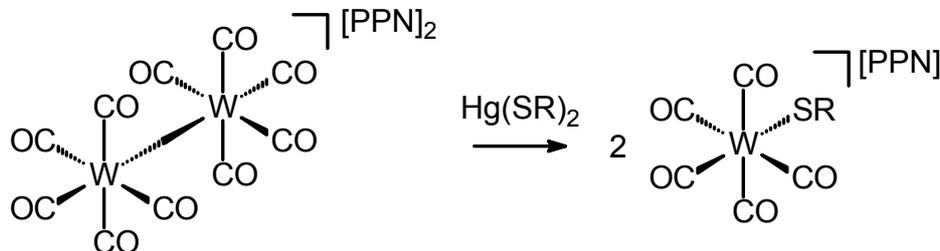
Gleichung 2: Photochemische Darstellung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]^-$



In einer Redoxreaktion können zweikernige dianionische Komplexe des Typs $[\text{PPN}]_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Mercaptoquecksilberverbindungen in die entsprechenden monoanionischen Thiolatkomplexe überführt werden. Auf diesem Weg wurden die

Komplexe $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}$) erhalten (Gleichung 3).^[13]

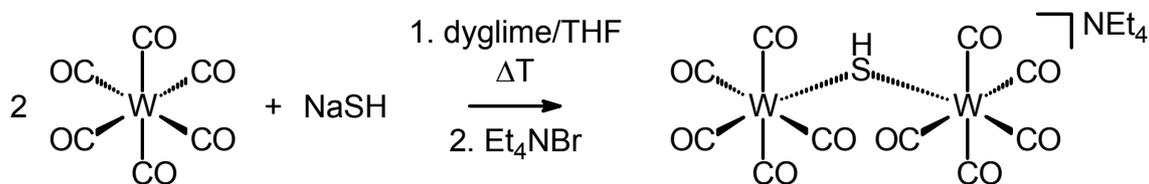
Gleichung 3: Spaltung dimerer Wolframcarbonylate mit Mercaptoquecksilberverbindungen



Die Schwefelliganden der Carbonylwolframate sind weiterhin gute Donoren, so daß die oben aufgeführten Syntheserouten zur Darstellung einkerniger Komplexe einer genauen stöchiometrischen Reaktionsdurchführung bedürfen. In vielen Fällen läßt sich die Bildung zweikerniger Komplexe nicht vermeiden, die dann als schwierig abzutrennende Nebenprodukte auftreten.

Die entsprechenden zweikernigen Komplexe lassen sich auch gezielt darstellen. So führt die Reaktion von Zinnthiolaten mit der doppelten molaren Menge an $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ebenso zu Komplexen des Typs $[\text{PPN}][\text{W}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_{10}]$ ^[14] wie die Umsetzung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit Thalliumthiolaten.^[15] Auch die direkte Synthese, ausgehend von $[\text{W}(\text{CO})_6]$, zu solchen dimeren Komplexen ist möglich. Hierfür muß nur die Stöchiometrie der Reaktion entsprechend gewählt werden, und dieselbe Reaktion, die zu dem monomeren Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ führt, kann dann auch für die Darstellung von $[\text{W}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_{10}]^-$ genutzt werden (Gleichung 4).^[8]

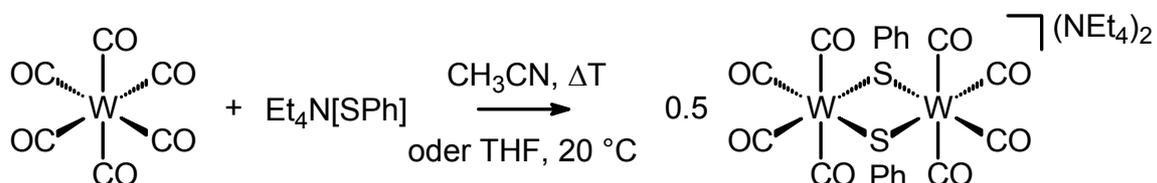
Gleichung 4: Thermische Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_{10}]$



Eine andere Form der Dimerisierung kann erfolgen, wenn der Wolframkomplex und das Thiolat in einem äquimolaren Verhältnis zur Reaktion gebracht werden. So führt die Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und $\text{Et}_4\text{N}[\text{SPh}]$ in siedendem Acetonitril als auch in THF

bei 20 °C zu einem zweifach verbrückten, zweikernigen dianionischen Komplex (Gleichung 5).^[11] An dieser Reaktion wird deutlich, daß der bereits gebundene Thiolatligand weiterhin als „Metallathioetherligand“ fungieren kann.

Gleichung 5: Darstellung von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_8]$



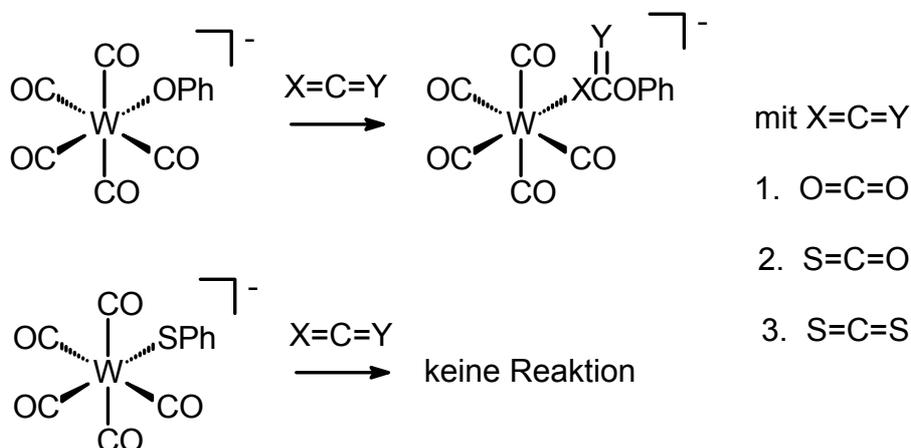
Die Reaktivität von einkernigen Wolfram-Thiolat-Komplexen ist geprägt von der Schwefelfunktion. Die einzig bekannte Reaktion, die nicht eine Modifikation der Thiolatgruppe zur Folge hat, ist der Carbonyl/Phosphan-Austausch. Eine oder zwei Carbonylgruppen lassen sich gegen verschiedene Phosphane ersetzen, wobei die Komplexe *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{SR}')^-]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{Ph}, \text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$) bzw. *fac*- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{SR}')^-]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$) und *fac*- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{SR}')^-]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$) entstehen.^[11]

Die säurekatalysierte Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ mit Aldehyden^[8] und Iminen^[16] liefert komplexgebundene Thioaldehyde, die in freier Form zur Oligo- und Polymerisation neigen.^[17,18] Die so erhaltenen Thioaldehyd-Komplexe lassen sich vielfältig weiter funktionalisieren, z. B. durch nucleophilen oder elektrophilen Angriff auf die C=S-Doppelbindung, oder durch Cycloadditionen.^[19] Weiterhin kann $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien können die entsprechenden Thioether-Komplexe erhalten werden.^[20] Die Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ liefert den bekannten Zweikern-Komplex $[\text{W}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_{10}]^-$,^[10] durch Verwendung anderer Metallkomplexe, wie z. B. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, können zweikernige heterometallische Komplexe erhalten werden.^[20] Des Weiteren können verschiedene ungesättigte Systeme, z. B. Isocyanate, Isothiocyanate, Ketene oder Carbodiimide, addiert werden, wodurch Thiocarbamat-, Dithiocarbamat-, Thioacetat- oder Thioharnstoff-Komplexe entstehen.^[21] Eine Addition von Nitrilen, Alkinen oder Olefinen konnte nicht beobachtet werden.^[21]

Einschubreaktionen, die im Falle der entsprechenden Phenolatkomplexe gefunden wurden und zu Metallkohlen säureestern, Metallathio kohlen säureestern bzw.

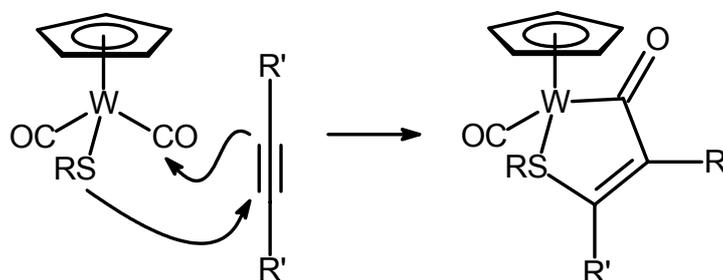
Metallaxanthogenaten führen,^[22] konnten bei den Thiophenolatkomplexen nicht beobachtet werden (Schema 1).^[11] Auch beim Komplex $[W(CO)_5(SH)]^-$ findet keine Einschubreaktion statt.^[21]

Schema 1: Einschubreaktionen mit CO_2 , COS und CS_2



Im Falle einkerniger, allerdings neutraler Wolfram-Thiolat-Komplexe führt die Reaktion mit elektronenarmen Alkinen zu schwefelhaltigen Metallacyclen. Die Metallkomplexe verhalten sich in diesen Reaktionen als 1,3-Dipole, wobei angenommen wird, daß der Thiolatligand zuerst nucleophil die elektronenarme CC-Dreifachbindung angreift, die in einem zweiten Schritt ihrerseits den Kohlenstoff eines Carbonylliganden nucleophil attackiert (Gleichung 6).^[23,24] Analoge Reaktionen bei anionischen Wolfram-Thiolat-Komplexen sind bisher noch nicht beschrieben.

Gleichung 6: 1,3-dipolare Cycloadditionen mit elektronenarmen Alkinen



$R = Me ; R' = CO_2Me, CN$

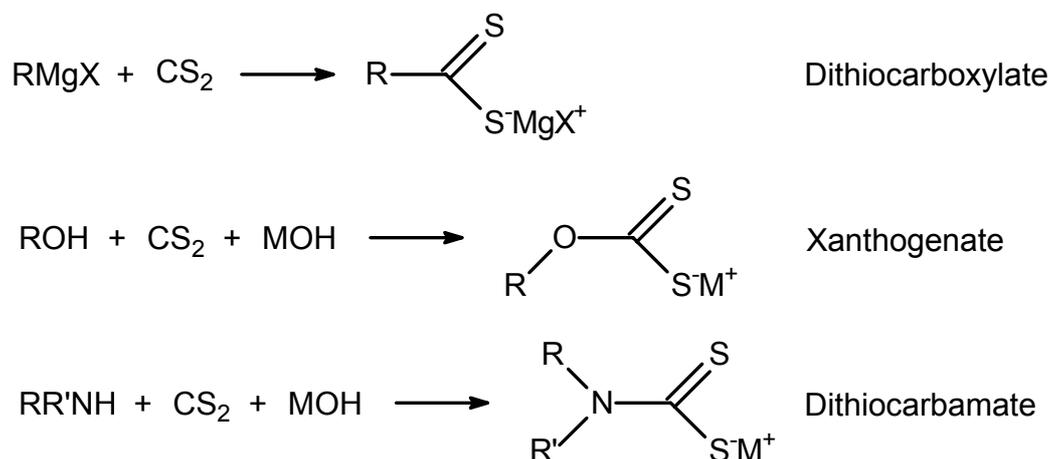
$R = n-Pr ; R' = CF_3$

2.2. Dithiocarboxylat-, Dithiocarbamat- und Xanthogenat-Komplexe der 6. Nebengruppe

Dithiocarbonsäuren sind stärker sauer als die zugehörigen Carbonsäuren. Sie sind unbeständiger und können an der Luft zu Thioacyldisulfiden oxidieren. Dithiocarbamidsäuren und Xanthogensäuren (auch Dithiokohlensäure-O-ester) sind meist unbeständig und zerfallen in CS_2 und Amine bzw. CS_2 und Alkohole.^[25]

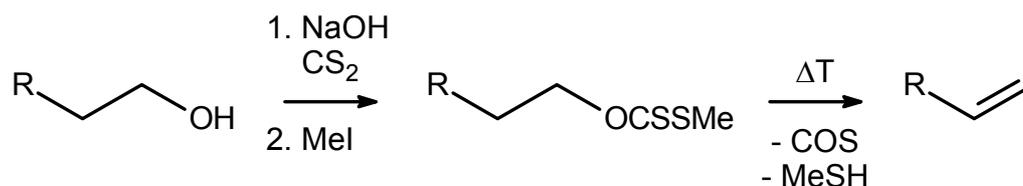
Die Salze (Dithiocarboxylate, Dithiocarbamate und Xanthogenate) hingegen sind relativ beständig. Allgemein gelingt die Darstellung der Dithiocarboxylate durch das Einwirken von CS_2 auf Grignard-Verbindungen, wobei die Ausbeute für aromatische Systeme höher ist. Dithiobenzoat und Dithioformiat können alternativ aus Benzotrichlorid und KSH bzw. Chloroform und K_2S synthetisiert werden. Die Reaktion von Amiden bzw. Alkoholaten mit CS_2 führt zu den entsprechenden Dithiocarbamaten und Xanthogenaten (Schema 2). Monosubstituierte Dithiocarbamate lassen sich auch durch das Einwirken von Alkalihydrogensulfid auf Isothiocyanate erhalten.^[25]

Schema 2: Darstellung von Dithiocarboxylaten, Xanthogenaten und Dithiocarbamaten



Großtechnisch werden Dithiocarbamate als Vulkanisationsbeschleuniger, Xanthogenate bei der Flotation (Trennverfahren zur Erzaufbereitung) verwendet. Einige Dithiocarbamate dienen als Fungizide.^[26] In der organischen Chemie sind Xanthogenate Zwischenprodukte der Chugaev-Reaktion, einer Umwandlung von Alkoholen zu Olefinen (Gleichung 7).^[27]

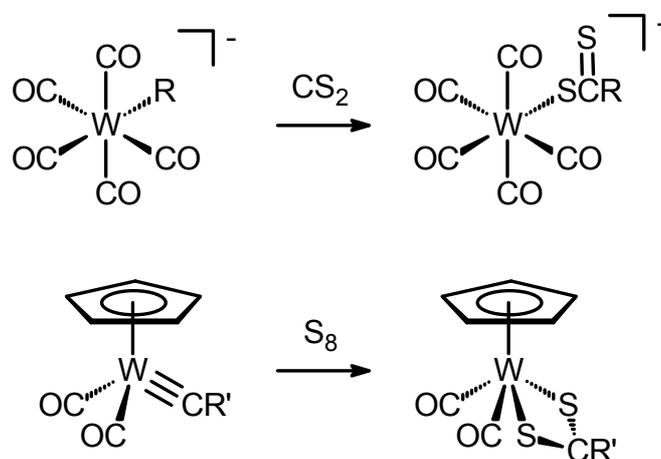
Gleichung 7: Olefinbildung durch Eliminierung von Xanthogensäureestern



Im Gegensatz zu Wolfram-Xanthogenat- und Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexen wurden Wolfram-Dithiocarboxylat-Komplexe bisher noch nicht durch die Umsetzung geeigneter Wolfram-Vorläufer mit Dithiocarbonsäuresalzen dargestellt. Vielmehr wurden der Dithioformiato-Komplex sowie der Dithioacetato-Komplex durch den Einschub von CS_2 in die Wolfram-Wasserstoff-^[28] bzw. Wolfram-Methylkohlenstoff-Bindung^[29] erhalten. In beiden Fällen isoliert man ionische Komplexe mit einzähnig gebundenem Liganden (Gleichung 8 oben). Die Bestrahlung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{S}(\text{S})\text{CCH}_3)]^-$ führt unter Abspaltung von CO zu $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCCH}_3)]^-$, unter CO-Atmosphäre und erhöhter Temperatur kann aus $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCCH}_3)]^-$ wieder $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{S}(\text{S})\text{CCH}_3)]^-$ generiert werden.^[29]

Ein alternativer, überraschender Weg zur Darstellung von neutralen Wolfram-Dithiocarboxylat-Komplexen mit zweizähnigem Schwefelliganden geht von Wolfram-Carbin-Komplexen aus. Deren Umsetzung mit elementarem Schwefel führt unter Addition von zwei Schwefelatomen an die Wolfram-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu Dithiocarboxylat-Komplexen (Gleichung 8 unten).^[30,31] Die Reaktion ähnelt der Darstellung von Thioaldehyd-Komplexen durch Schwefel-Addition an einen Carben-Komplex.^[19]

Gleichung 8: Wolfram-Dithiocarboxylat-Komplexe (R = H, Me; R' = Me, Ph)

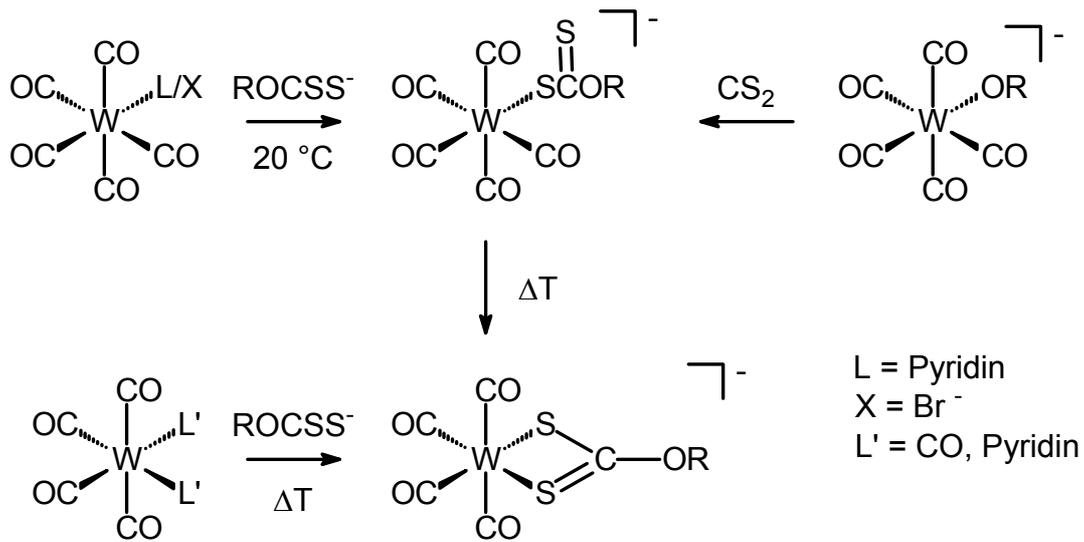
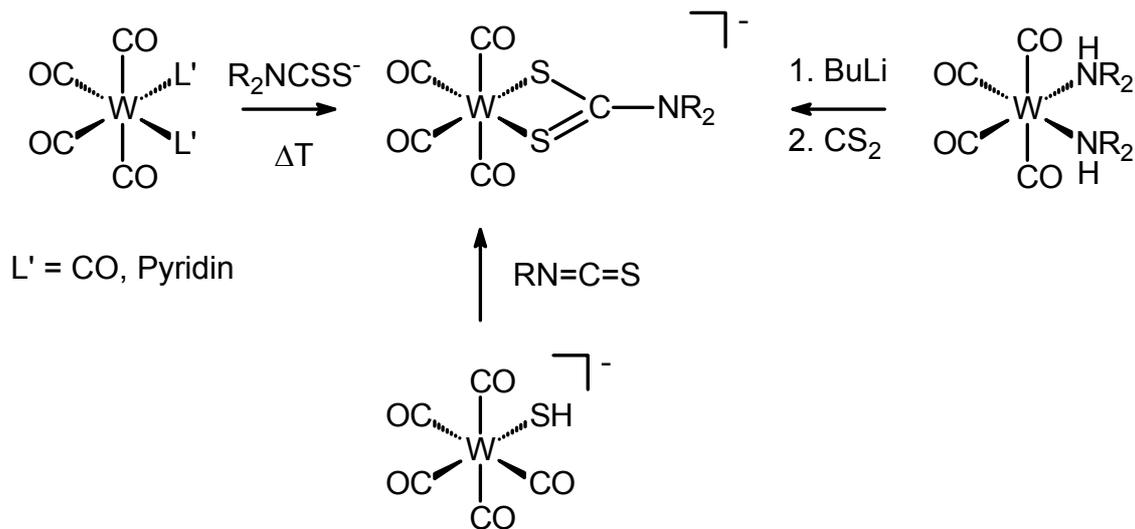


Auch Xanthogenate und Dithiocarbamate können sowohl als ein- als auch als zweizählige Liganden fungieren. Die Haptizität richtet sich nach der verwendeten Syntheseroute. Generell gilt, daß längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen zu bidentaten Systemen führen. So lassen sich z. B. Komplexe der allgemeinen Form $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{OR})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cyclohexyl}$) mit einzähnig gebundenem Liganden durch Substitution eines Liganden aus dem Neutralkomplex $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Py}]$ ($\text{Py} = \text{Pyridin}$)^[32] oder aus dem anionischen Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$ ^[33] darstellen. In Lösung tendieren diese Komplexe dazu, unter CO-Abspaltung die Tetracarbonylverbindungen zu bilden. Dieser Vorgang kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden.^[32] Entsprechende einzählige Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexe $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{NR}_2)]^-$ konnten noch nicht in Substanz isoliert werden. Sie tendieren dazu, auch ohne jede weitere Energiezufuhr unter CO-Abspaltung die Tetracarbonylkomplexe $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNR}_2)]^-$ zu bilden.^[21] Je nach Syntheseroute konnten sie allerdings als Zwischenprodukt IR-spektroskopisch erfaßt werden.^[21]

Die Bildung der Tetracarbonylkomplexe $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOR})]^-$ und $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNR}_2)]^-$ kann direkt auf thermischen Weg ausgehend von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ erfolgen,^[32,34,35] durch die Substitution von 2 Neutralliganden, oder nach erfolgter Darstellung der einzähligen Xanthogenat-Vertreter durch Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Reaktionstemperatur.^[32] Weiterhin können Dithiocarbamat-Komplexe des allgemeinen Typs $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCN}(\text{H})\text{R})]^-$ durch Addition von Isothiocyanaten an $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ generiert werden.^[21]

Eine Alternative bietet die Einschubreaktion von CS_2 in die Metall-Sauerstoff- oder Metall-Stickstoff-Bindung. Auf diesem Weg konnte etwa $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{OPh})]^-$ erhalten werden.^[22] Wird der Komplex $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{HNR}_2)_2]$ ($\text{HNR}_2 = \text{Pyrrolidin}, \text{Piperidin}$) in Acetonitril mit BuLi und CS_2 behandelt, erhält man die η^2 -gebundenen Dithiocarbamat-Komplexe $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNR}_2)]^-$ in exzellenten Ausbeuten von über 90%.^[36] Erwähnenswert ist hier zum einen, daß der Dithiocarbamat-Ligand wieder zweizählige fungiert, und zum anderen, daß diese Syntheseroute den direkten thermischen Verfahren in Bezug auf die Ausbeute deutlich überlegen ist.^[35,36]

Einen Überblick über die Darstellungsmethoden von Wolfram(0)xanthogenat- und dithiocarbamat-Komplexen geben die Schemata 3 und 4.

Schema 3: Darstellungsmöglichkeiten für Wolfram(0)-Xanthogenat-Komplexe**Schema 4:** Darstellungsmöglichkeiten für Wolfram(0)-Dithiocarbamat-Komplexe

Die so erhaltenen Komplexe sind mäßig stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit.^[32]

Über die Reaktivität solcher Systeme ist noch relativ wenig bekannt. Im Falle der neutralen Dithiocarboxylat-Komplexe führt die Reaktion mit PMe_3 nicht zu einem CO-Phosphan-Austausch, sondern zu einer Reaktion am Carboxylat-Kohlenstoff. Während es beim Dithioacetato-Komplex lediglich zur Addition kommt, erfolgt beim Dithiobenzoat-Komplex die Abspaltung eines Schwefelatoms unter Ausbildung eines Thioacylphosphoran-Liganden.^[37]

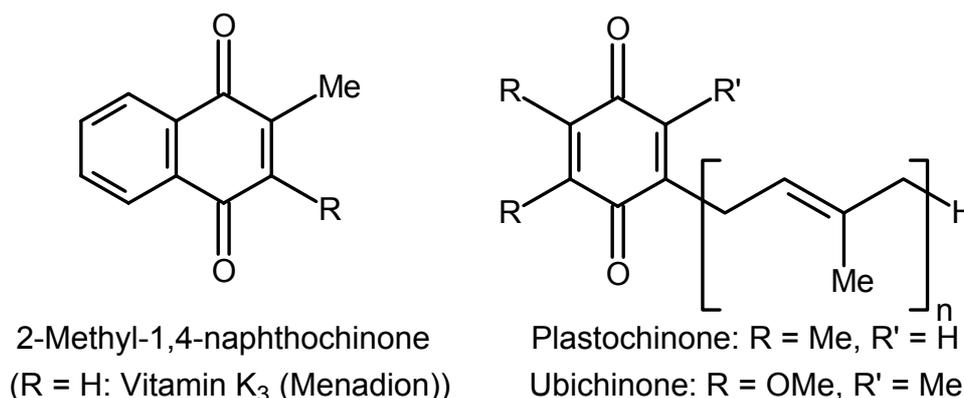
Die Umsetzung von $\text{cis-[W(CO)}_4(\text{SSCOR})\text{]}^-$ mit Allylbromid führt, im Gegensatz zum entsprechenden Mo-Komplex, unter Verdrängung des Xanthogenates zu

$[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$, dieselbe Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{OR})]^-$ und Allylbromid führt neben Zersetzungsprodukten zum Halogen-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]^-$.^[32] Durch Reaktion von *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]^-$ mit WS_4^{2-} erhält man, erneut unter Verdrängung des chelatisierenden Liganden, *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^{2-}$.^[35] Diese Reaktionen machen deutlich, daß sowohl die Xanthogenat- als auch die Dithiocarbamat-Liganden als Fluchtgruppe fungieren.

2.3. Freie und komplexierte Thiochinone

Chinoide Systeme sind seit langem bekannt und gut untersucht. Dabei spielt auch das Vorkommen solcher Substanzen in der Natur eine große Rolle, so besitzen alle K-Vitamine ein chinoides Grundgerüst. Hierbei handelt es sich um 2-Methyl-1,4-naphthochinone. In Chloroplasten sind Plastochinone als Redoxsubstrate bei der Photosynthese aktiv, im menschlichen und tierischen Organismus dienen Ubichinone als Elektronenüberträger in der Atmungskette. Ein weiteres Beispiel für natürlich vorkommende Chinone sind Bovichinone, die eine Gruppe von orange-roten bis dunkelroten Pigmenten bilden (Abbildung 2).^[26]

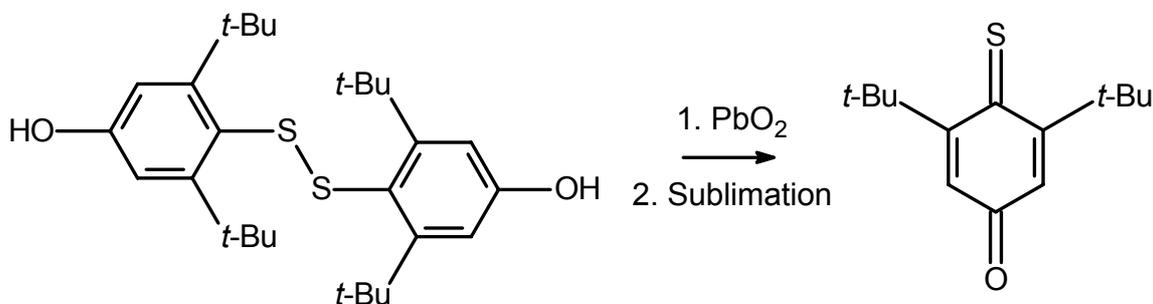
Abbildung 2: Strukturformeln einiger natürlich vorkommender Chinone



Die analogen schwefelhaltigen Systeme sind nur schwer zugänglich und daher kaum untersucht. Der rechnerische Vergleich der beiden einfachsten Systeme, *para*-Benzochinon und *para*-Dithiobenzochinon macht den Unterschied deutlich: Die Bindungsenthalpie steigt von -138 kJ/mol für *para*-Benzochinon auf $+293 \text{ kJ/mol}$ bei *para*-Dithiobenzochinon, was für das Dithioderivat keine Stabilität unter Normalbedingungen erwarten läßt. Somit konnte dieses Molekül bis jetzt auch nur

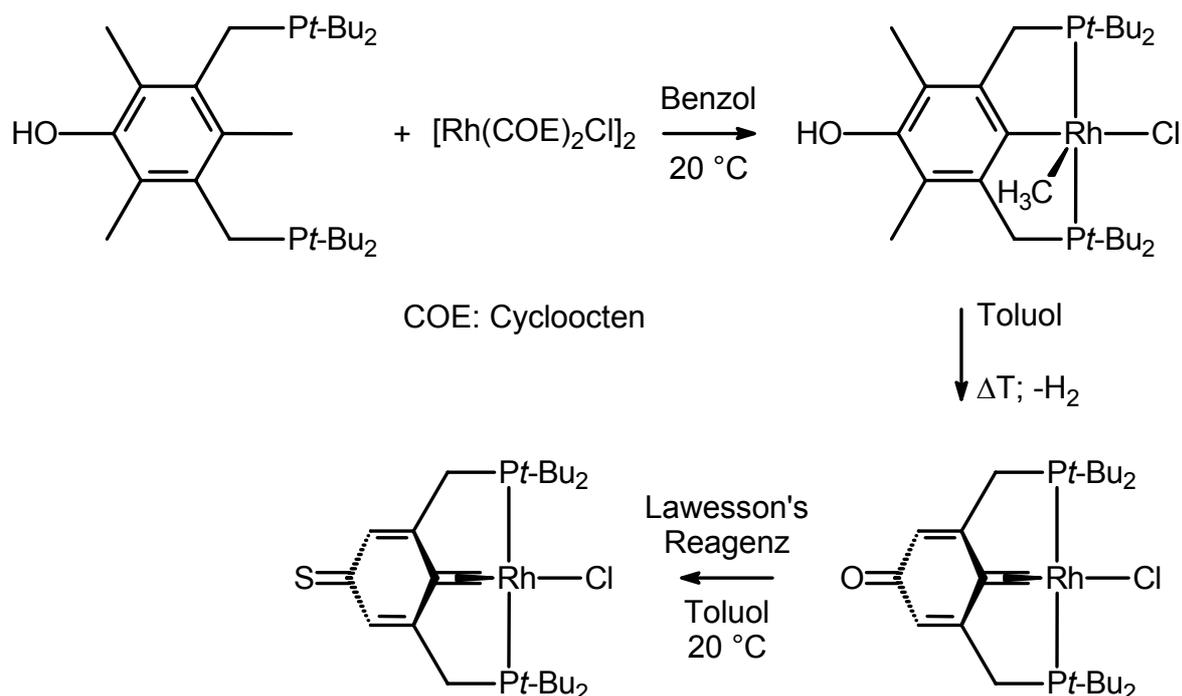
mittels Thermolyse geeigneter Vorläufer und anschließendem Ausfrieren in einer Argonmatrix erhalten und photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen werden.^[38] Neben dem Ausfrieren von Thiochinonen in einer Matrix ist die sterische Abschirmung der C=S-Doppelbindung bzw. deren elektronische Stabilisierung mittels Konjugation eine weitere Methode zur Stabilisierung. Monothioanthrachinon, stabilisiert durch die beiden aromatischen Ringe, war lange Zeit das einzige unter Normalbedingungen isolierbare Monothiochinon. Erst kürzlich gelang die Synthese von Thiobenzochinonen und Thiochinonmethiden, die durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert werden.^[39] Bei der Synthese macht man sich die von Chinonen bekannte Eigenschaft als Elektronentransferreagenzien zunutze (Gleichung 9).^[39]

Gleichung 9: Darstellung von Monothiobenzochinon



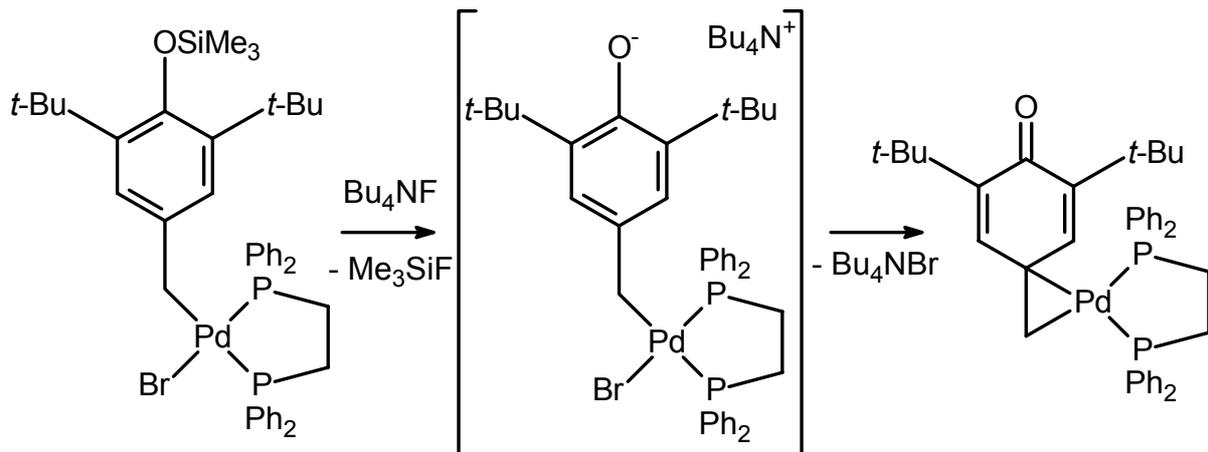
Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Thiochinonen ist die Komplexierung an Übergangsmetalle. Mittels eines speziellen PCP-„pincer“-Liganden gelang es der Gruppe um D. Milstein, Chinonmethide am Rhodium zu synthetisieren. Bemerkenswert hierbei ist die relativ einfache Dearomatisierung des Vorläufermoleküls und die erstaunliche Stabilität des Produkts. So führen die Umsetzungen mit CO oder PMe₃ zu keiner Ligandverdrängung, und auch mit Wasser oder Alkoholen kommt es zu keiner Rearomatisierung. Einzig die Reaktion mit Lawesson's Reagenz führt zur Bildung des komplexstabilisierten Thiochinonmethid (Gleichung 10).^[40]

Gleichung 10: Darstellung des komplexstabilisierten Thiochinonmethid



Verantwortlich für diese einfache Reaktion ist der „Pincer“-Ligand, der das Metall in unmittelbarer Nähe zum cyclischen System hält. Inzwischen sind einige komplexgebundene Chinonmethide isoliert, wobei als Metalle Rhodium und Iridium fungieren, jedoch immer noch der sterisch anspruchsvolle „Pincer“-Ligand benötigt wird. Mit Palladium hingegen gelingt die Synthese von komplexgebundenen Chinonmethiden auch mit dem einfachen Chelatphosphan dppe, und mit Ruthenium ist die Darstellung von Metallachinonen möglich. Eine Umwandlung in die entsprechenden Schwefelverbindungen ist allerdings nicht beschrieben Gleichung 11).^[41]

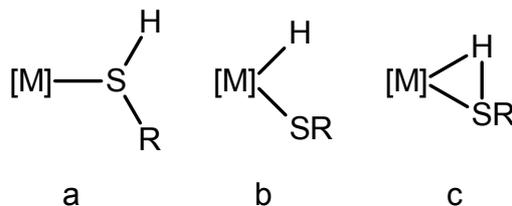
Gleichung 11: Darstellung von komplexstabilisierten Chinonmethiden



2.4. Thiol- und Hydrido-Thiolat-Komplexe

Bekannt sind zwei Möglichkeiten von Komplexen mit einer formalen RSH-Einheit. Zum einen können solche Moleküle als diskrete Thiolkomplexe vorliegen (a), zum anderen kann oxidative Addition an das Metall unter Ausbildung eines Hydrido-Thiolat-Komplexes erfolgen (b). Die Zwischenstufe, die auf dem Weg der oxidativen Addition durchlaufen wird, ein η^2 -H-SR-Komplex, kann spektroskopisch detektiert werden (c) (Schema 5).^[42-49]

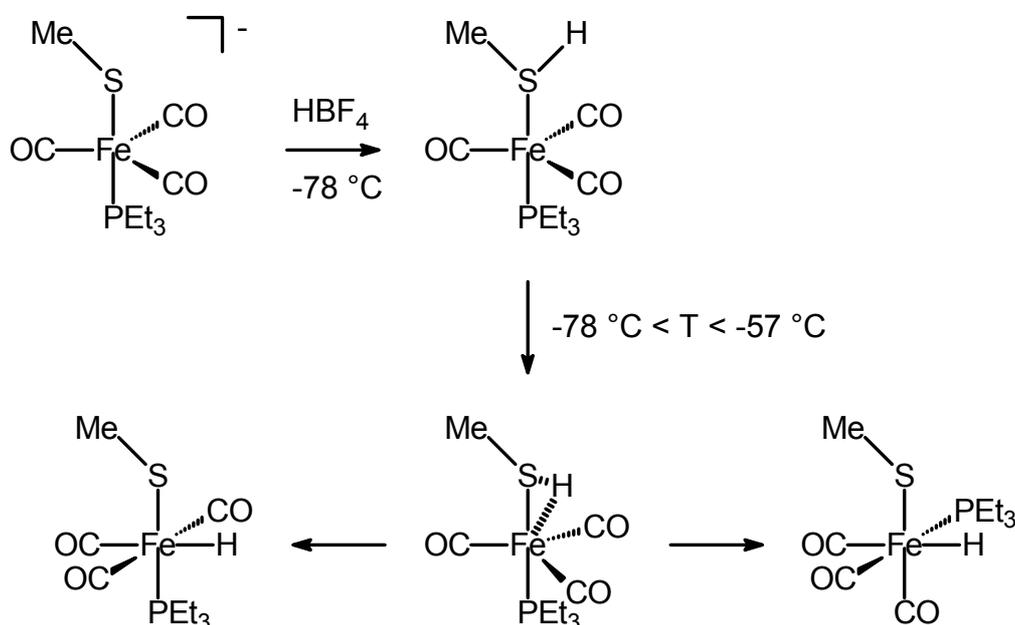
Schema 5: Unterschiedliche Bindungsmodi für RSH an Übergangsmetall-Komplexen



In den meisten Fällen erfolgt oxidative Addition zu Hydrido-Thiolat-Komplexen b. Die Komplexe des Typs a sind deutlich seltener. Dies liegt vor allem an der schwierigen Handhabung. Besonders die durch die Komplexbildung gesteigerte Acidität des RSH-

Protons bereitet Probleme, da bereits schwache Basen wie z. B. THF in der Lage sind, solche Thiol-Komplexe zu deprotonieren.^[43] So konnten solche Komplexe zwar bereits früh *in situ* dargestellt und spektroskopisch untersucht werden,^[42] doch eine Isolierung gelang erst später.^[43,46] Komplexe mit η^2 -H-SR-Einheit konnten bisher noch überhaupt nicht isoliert werden. Lediglich spektroskopisch lässt sich diese Spezies im Falle einer Protonierungsreaktion bei tiefen Temperaturen nachweisen (Gleichung 12).^[45]

Gleichung 12: η^2 -Koordination von MeS-H als Zwischenstufe der oxidativen Addition

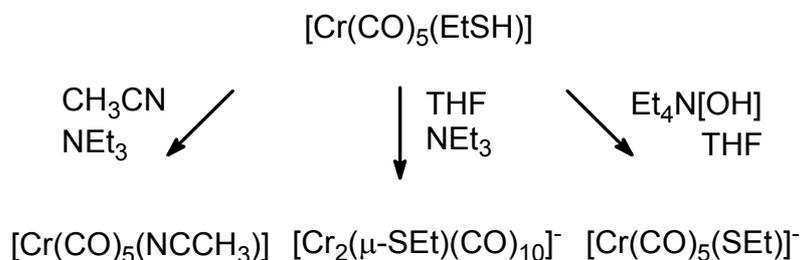


Die Eigenschaften von Thiol-Komplexen a und Hydrido-Thiolat-Komplexen b unterscheiden sich erwartungsgemäß sehr stark. Im Falle von Thiol-Komplexen liegt die ¹H-NMR-Verschiebung des S-H-Protons bei „typischen“ Tieffeldverschiebungen im positiven Bereich,^[43,45,46,50] und die Bandenlage der Carbonyl-Schwingung im IR ist vergleichbar mit der von Thioether-Komplexen.^[43,45,46,50] Hydrido-Thiolat-Komplexe hingegen zeigen im ¹H-NMR die für Metallhydride typische Hochfeldverschiebung von Werten bis zu -10 ppm.^[44,45,47-49] Durch die formale Oxidation des Zentralmetalles um +II verändert sich auch die Bandenlage der Carbonyl-Schwingung deutlich, außerdem verändert der Komplex dadurch seine Symmetrie.^[45,48]

Thiol-Komplexe sind, wie schon erwähnt, wenig stabil. So führt der Versuch der

Deprotonierung, je nach verwendeter Base, zu unterschiedlichen Produkten. Die in Gleichung 13 gezeigten Reaktionen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{EtSH})]$ mit verschiedenen Basen machen dies deutlich.^[46]

Gleichung 13: Reaktionen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{EtSH})]$ mit verschiedenen Basen

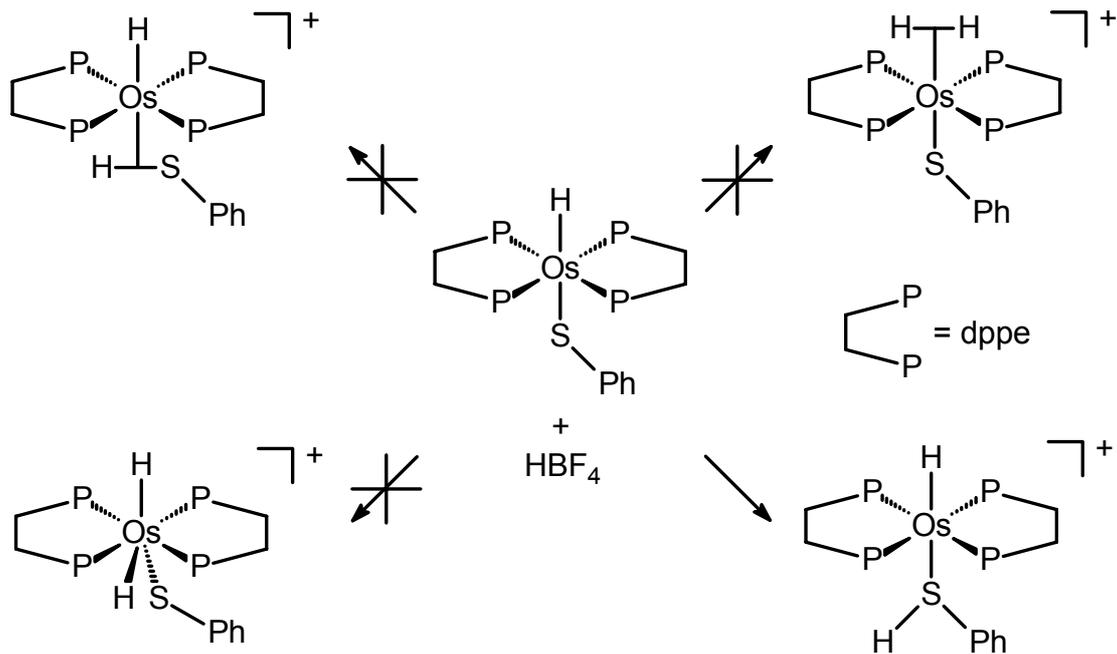


Weiterhin lassen sich Thiolliganden leicht substituieren, z. B. durch Phosphane.^[46]

In den meisten Fällen kommt es nach Protonierung allerdings zu intermolekularen Reaktionen. Versuche, $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ zu protonieren, führten zur Bildung des zweikernigen Komplexes $[\text{W}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_{10}]^-$.^[8] Auch die Protonierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SR})]^-$ (R = Et, Ph) führt, unter Abspaltung molekularen Wasserstoffs, nur zum dimeren Fe(I)-Komplex $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6]$.^[45,50] Die meisten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Reversibilität der Protonierung und der Acidität des gebildeten Thiols, die durch die Komplexbildung deutlich gesteigert ist. So können THF,^[43] NEt_3 ^[45] oder $\text{Et}_4\text{N}[\text{OH}]$ ^[46] als Base dienen, um vollständige Deprotonierung unter Ausbildung von Thiolat-Komplexen zu erreichen.

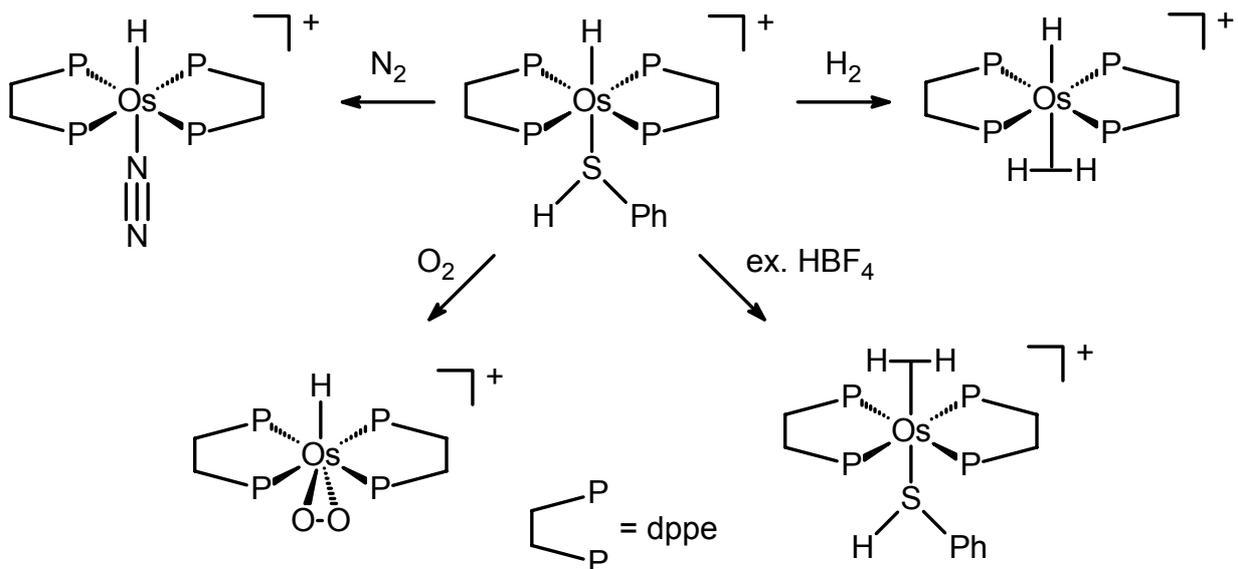
Hydrido-Thiolat-Komplexe sind, verglichen mit Thiol-Komplexen, stabiler. Über die Reaktivität ist wenig bekannt. Generell lassen sich die oxidativ addierten Thiole wieder reduktiv eliminieren, wenn geeignete Donoren wie z. B. CO oder Nitrile eingesetzt werden. Eine Insertion in die M-H- bzw. M-S-Bindung wurde nicht beobachtet.^[44,48] Durch Reaktion mit weiteren Thiolen erhält man unter Wasserstoff-Eliminierung Bis(thiolat)-Komplexe.^[44,47,51] Eine interessante Fragestellung ist die Reaktion von Hydrido-Thiolat-Komplexen mit Protonen. Von den prinzipiell denkbaren Produkten entstehen hauptsächlich Hydrido-Thiol-Komplexe (Gleichung 14).

Gleichung 14: Reaktion des Hydrido-Thiolat-Komplexes mit HBF_4



Der Thiol-Ligand ist so schwach gebunden, daß er binnen kurzer Zeit gegen H_2 , N_2 und O_2 substituiert werden kann. Wird mit einem Überschuß an Säure gearbeitet, kann spektroskopisch ein Diwasserstoff-Thiol-Komplex beobachtet werden (Gleichung 15).^[52]

Gleichung 15: Reaktionen des Hydrido-Thiol-Komplexes



Die Darstellung von Thiol-Komplexen beschränkt sich auf zwei Möglichkeiten. Zum einen kann ein labil gebundener Ligand ersetzt werden, wobei sich photochemisch

erzeugte THF-Komplexe anbieten.^[42,43,46] Zum anderen können Thiolat-Komplexe mit Säuren wie etherischer HBF_4 oder gasförmiger HCl protoniert werden.^[45,46,50] Auffällig hierbei ist, daß die Protonierung immer am Schwefel erfolgt, eine Protonierung am Metall zu Hydrido-Thiolat-Komplexen ohne Thiol-Zwischenstufe ist nicht bekannt. Für die Darstellung von Hydrido-Thiolat-Komplexen bietet sich die Reaktionen von Thiolen mit Diwasserstoff^[51] oder Distickstoffkomplexen^[44] an. Ruthenium-Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{H})(\text{SR})]$ lassen sich direkt aus $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ und HSR darstellen.^[47] Hydrido-Thiolat-Komplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram wurden durch Addition von HSR an die koordinativ ungesättigten Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{Pi-Pr}_3)_2]$ erhalten.^[48]

2.5. Elektrorotations-Messungen von Zellen

Alle biologische Zellen sind von einer Zellmembran (Plasmamembran) umgeben. Der 2D-Schnitt des flüssigen Mosaik-Modells (s. Kapitel 1) zeigt den Aufbau einer Zellmembran. Alle biologischen Membranen sind nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. Sie setzen sich hauptsächlich aus Phospholipiden und Proteinen zusammen. Diese Struktur erfüllt zwei wichtige Aufgaben. Sie trennt zum einen wässrige Kompartimente, wie das extrazelluläre Milieu und das Cytoplasma oder Zellorganelle und Cytoplasma voneinander ab. Zum anderen fungiert die Membran als äußerst selektive Barriere, die für einen gezielten Stoffaustausch zwischen den verschiedenen Kompartimenten sorgt und diesen regelt.

So wird z. B. für die Ungleichverteilung von Na^+ und K^+ im Intra- und Extrazellulärraum gesorgt, die für das Ruhemembranpotential verantwortlich ist.^[2]

Für den Transport von Ionen und großen, ungeladenen Molekülen wie etwa Zucker stehen Ionenkanäle, Poren und Carriersysteme zur Verfügung.^[5]

Eine Möglichkeit die Struktur und die Transporteigenschaften von Biomembranen zu untersuchen, bietet die Verwendung organischer Verbindungen wie Dipikrylamid oder Tetraorganylborate, die sich aufgrund ihrer Hydrophobizität sehr gut in der Kohlenwasserstoffebene der Lipiddoppelschicht lösen.^[4,53] Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von metallorganischen, anionischen Verbindungen wie etwa $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCS}$)^[5] oder $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$),^[4] ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{x}(\text{CF}_3)$, $\text{x} = 1-3$).^[54]

Durch die Einlagerung dieser lipophilen Ionen ändern sich die elektrischen

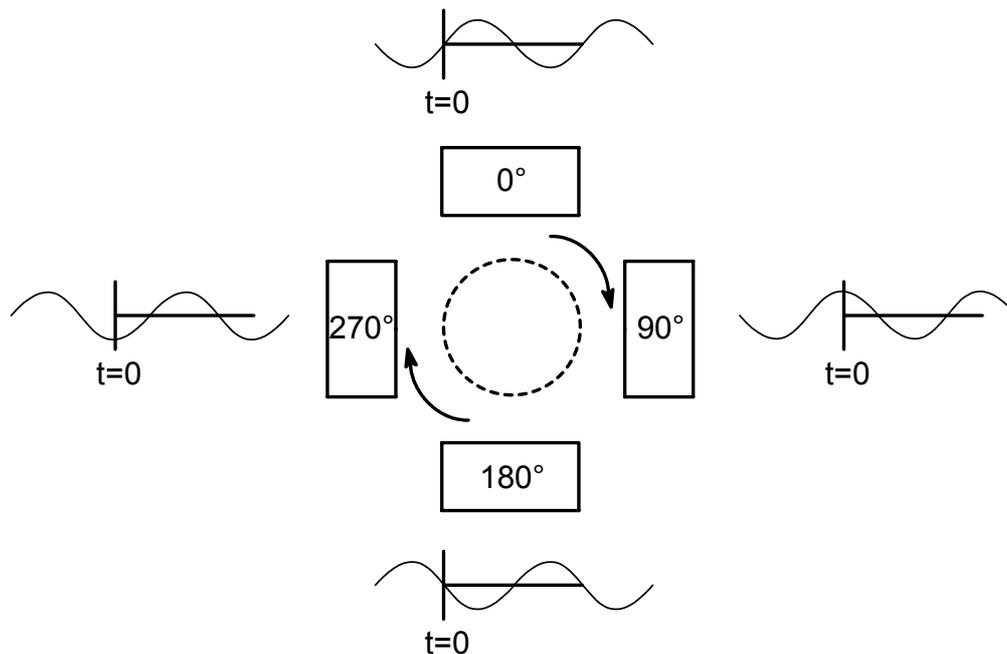
Eigenschaften der Plasmamembran im Vergleich zu der unbehandelten Zellen. Informationen über die physikochemischen Eigenschaften von Membranen, wie z. B. Dicke, Viskosität oder Membrankapazität, können durch die Bestimmung der kinetischen Parameter (Oberflächenkonzentration N_t , Translokationsrate k_i) der adsorbierten künstlichen mobilen Ladungen erhalten werden. Weiterhin haben diese Ionen durch ihre Ladung Einfluß auf die Ionentransportsysteme.^[54]

Die elektrischen Eigenschaften von Zellen lassen sich mit Hilfe der sog. Elektrorotationsmethode sehr genau bestimmen.. Die Entwicklung der Elektrorotationstechnik ermöglicht eine berührungslose Untersuchung dieser (veränderten) Eigenschaften. Diese nicht-invasive Technik vermag einen Einblick in verschiedene Relaxationsprozesse wie Membrankapazität, Cytosolpolarisation, sowie Bindung und Translokation der Ionen in der Zellmembran zu geben.^[54]

Das „singel-shell-model“ reduziert zunächst die komplex aufgebaute Zelle auf einen homogenen, nichtdispersiven sphärischen Partikel, welcher nur durch eine isolierende Schicht einer definierten Dicke, die der Membran entspricht, von der Umgebung abgetrennt ist.^[53,54] Zeigt die Plasmamembran aufgrund adsorbierter lipophiler Ionen, wie z.B. Wolframcarbonylverbindungen eine zusätzliche Dispersion kann das „single shell model“ zum „mobile charge model“^[53] erweitert werden, das dieses Phänomen der mobilen Ladungen beschreiben kann.

Vorteile der Elektrorotation ist die Beobachtung einzelner Zellen, wodurch keine störenden Wechselwirkungen mit Nachbarzellen zu berücksichtigen sind. Weiterhin können auch sehr kleine Zellen untersucht werden. Darüber hinaus kann durch den Einsatz miniaturisierter Elektroden-arrays (sog. Mikrostrukturen) mit kleineren Spannungen gearbeitet werden, was dazu führt, daß sich das verwendete Medium weniger erwärmt (Joulsche Erwärmung) und aufgrund des vorteilhaften Oberflächen/Volumenverhältnisses (Hitzedissipation) eine Zellschädigung nicht auftritt.^[54,55]

Die Meßvorrichtung für Elektrorotation besteht aus mindestens drei oder mehr, typischerweise aber vier quadratisch zueinander angeordneten Elektroden. An den Elektroden werden periodisch, um 90° zueinander phasenverschoben, Spannungen angelegt, so daß ein mit einer einstellbaren Frequenz rotierendes elektrisches Feld entsteht. Dabei ist das resultierende elektrische Feld konstant, das Feld rotiert lediglich mit der angelegten Frequenz $f(\text{Hz})$ f mal pro Sekunde (Abbildung 3).^[56]

Abbildung 3: Schematischer Aufbau zur Messung von Elektrorotation

Wird nun eine Zelle in dieses Feld eingebracht, wird ein Dipol in der Zelle induziert, der seinerseits auf der Zelloberfläche Gegenionen des Mediums anzieht. Bei geringer Frequenz ($f \rightarrow 0$) bilden sich die entsprechenden Dipole nahezu vollständig aus. Die Erhöhung der Frequenz führt dazu, daß die äußere Ionenverteilung dem in der Zelle induzierten Dipol nachwandert. Die Ionenwolke erzeugt einen Dipol, der dem angelegten Feld entgegenwirkt, was dazu führt, daß die Zelle anfängt, entgegen dem angelegten Feld zu rotieren (Anti-Feld-Rotation). Diese Rotation kann bis zu einem Maximum mit charakteristischer Feldfrequenz f_{c1} (Anti-Feld-Rotationsmaximum) erzeugt werden und gibt Aufschluß über die Membraneigenschaften (Leitfähigkeit und Kapazität). Eine weitere Erhöhung der Frequenz f über diesen Wert f_{c1} führt schließlich zu einem Zusammenbruch der äußeren Ionenwolke, und damit zur Abnahme dieses induzierten Dipols. Etwa bei $f = 500$ kHz beginnt die Zelle, sich in Feldrichtung zu drehen, bis auch hier ein Maximum f_{c2} (Co-Feld-Rotationsmaximum; bestimmt durch die Eigenschaften des Cytoplasmas) erreicht wird. Durch vergleichende Messungen der Zellrotation bei verschiedenen Frequenzen, Leitfähigkeiten sowie in Gegenwart von „Störmolekülen“ lassen sich z. B. f_{c1} und f_{c2} , und damit die Veränderung der Membrankapazität z.B. hervorgerufen durch die Einlagerung von Ionen in der Membran im Vergleich zu unbehandelten Zellen ermitteln.^[3-5,53,54]

3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung verschiedener einkerniger, anionischer und hochfluorierter Wolfram-Thiolat-Komplexe des Typs $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$, wobei die Gruppe R eine möglichst große Anzahl an Fluoratomen besitzen sollte. Ein weiteres Ziel war die Synthese anionischer Wolfram-Carbonyl-Komplexe mit zweizähligen Liganden.

Durch CO-Phosphan-Austausch sollte eine Bibliothek an oktaedrischen Carbonylwolframaten mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt werden. Die Reaktivität der anionischen Komplexe gegenüber verschiedenen Elektrophilen (elektronenarme Alkine, SO_2 , H^+) sollte untersucht werden. Außerdem wurde versucht, mittels Fluorid-Abstraktion einen Zugang zu metallstabilisierten Thiochinonen zu erhalten.

Die synthetisierten Komplexe sollten dem Lehrstuhl für Biotechnologie für Elektrorotationsmessungen zur Verfügung gestellt werden. Von Interesse waren hier vor allem die hochfluorierte Verbindungen, da die C-F-Bindung relativ inert ist, die Lipophilie gesteigert sein sollte und darüber hinaus mit dem ^{19}F -Kern eine Sonde für *in vivo*-NMR-Messungen zur Verfügung steht.

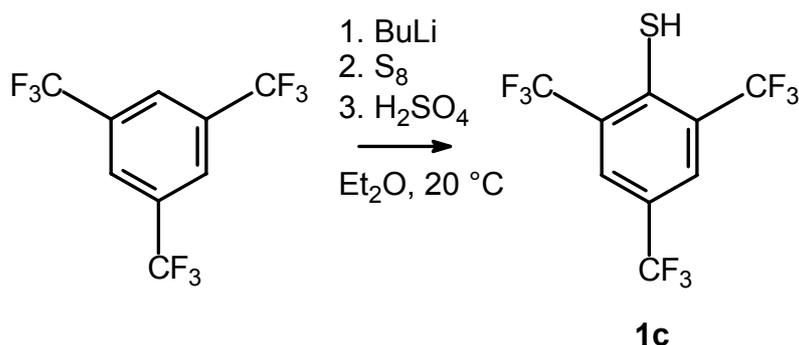
4. Diskussion der Ergebnisse

Für die Synthese von Komplexen des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]^-$ bieten sich zwei Routen an. In Anlehnung an die von D. J. Darensbourg^[11] bzw. W. Beck^[12] entwickelte Synthese von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]^-$ kann die Einführung des Thiolatliganden ausgehend von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ photochemisch erfolgen. Die zweite Möglichkeit ist der Halogen-Thiolat-Austausch von entsprechenden Vorläufermolekülen $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ (X = Cl, Br, I). Diese Strategie wurde bereits von M. Y. Darensbourg bei der Synthese verschiedener Chrom-Komplexe angewendet.^[46] Aufgrund der besser einhaltbaren Stöchiometrie, die für die Synthese von einkernigen Komplexen besonders wichtig ist, sowie der weniger aufwendigen Synthese des Chloro-Komplexes $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{[7]}$ im Vergleich zum photochemisch zu generierenden Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, wurde die Ligandenaustauschrouten gewählt. Die ebenfalls denkbare Spaltung dimerer Wolfram-Carbonyl-Komplexe mit Quecksilbersalzen^[13] wurde aufgrund der Giftigkeit der benötigten Quecksilberthiolate nicht beschritten. Auch die Synthese der Dithiocarboxylat-, Xanthogenat- und Dithiocarbamat-Komplexe erfolgte auf dem Wege des Ligandenaustausches.^[33] Der Einschub von CS_2 in die entsprechenden Wolfram-Bindungen^[22,29,36] wurde ebensowenig genutzt wie die Addition von Heterokumulenen an den Komplex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$.^[21]

4.1. Edukt-Synthese

Die Trifluormethylthiophenole $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3$ (**1a**) und $\text{HSC}_6\text{H}_3\text{m,m'-(CF}_3)_2$ (**1b**) sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Verbindung Tris(trifluormethyl)thiophenol (**1c**) kann aus 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol dargestellt werden (Gleichung 16).^[57]

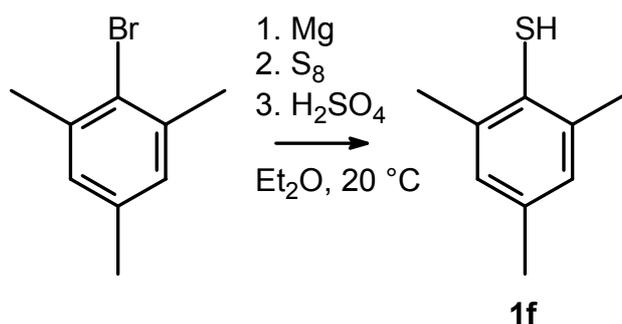
Gleichung 16: Darstellung von 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol (**1c**)



Nach Destillation unter vermindertem Druck oder Säulenchromatographie erhält man das Thiol als leicht gelbes, intensiv riechendes Öl. Für die weiteren Umsetzungen ist aber bereits das Rohprodukt von ausreichender Qualität.

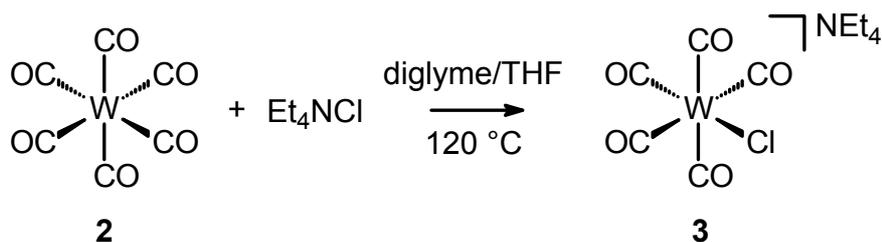
Durch die Addition von elementarem Schwefel läßt sich auch Mesitylthiol (**1e**) darstellen. Als Ausgangsmaterial muß allerdings 2-Brommesitylen gewählt werden. Umpolung mit Magnesium, Reaktion mit elementarem Schwefel und wäßrige Aufarbeitung liefert das Thiol in mäßigen Ausbeuten von rund 40% (Gleichung 17).^[58] Die der Synthese von **1c** analoge Reaktion von Mesitylen mit BuLi ist nicht möglich, da hier die benzyliche Stellung deprotoniert werden würde.

Gleichung 17: Darstellung von Mesitylthiol (**1f**)



Der als Ausgangsmaterial gewählte Chloro-Komplex Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) kann aus [W(CO)₆] (**2**) in gut 90% Ausbeute dargestellt werden (Gleichung 18).^[7]

Gleichung 18: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**)



Komplex **3** fällt als gelbes Kristallpulver an, welches für einige Stunden an der Luft stabil ist. Die Lagerung muß allerdings unter Schutzgas und Lichtausschluß erfolgen. Teilweise Zersetzung ist an einer Farbveränderung von gelb nach grün zu erkennen.

4.2. Darstellung der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-f**)

Ausgehend von Komplex **3** lassen sich die Komplexe **4a-f** durch Austausch des Chloroliganden darstellen. Die benötigten Natriumthiolate werden *in situ* in Ethanol mit einem Überschuß Natrium synthetisiert. Die ethanolische Thiolatlösung von **1a-c** wird anschließend schnell zu einer Lösung des Chlorokomplexes **3** in THF/Ethanol zugegeben. Für den literaturbekannten Komplex **4d**^[11] sowie für **4e,f** hingegen wird die Lösung des Chlorokomplexes **3** zur Thiolatlösung zugetropft. Die Darstellung von **4d** mittels Ligandenaustausch stellt eine Alternative zur photochemischen Syntheseroute dar. Bereits nach wenigen Minuten tritt eine Trübung der gelben Reaktionsmischungen auf, die durch ausfallendes NaCl entsteht (Gleichung 19). Ausbeute sowie charakteristische IR- und NMR-spektroskopische Daten der Produkte **4a-f** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Gleichung 19: Synthese der Komplexe **4a-f**

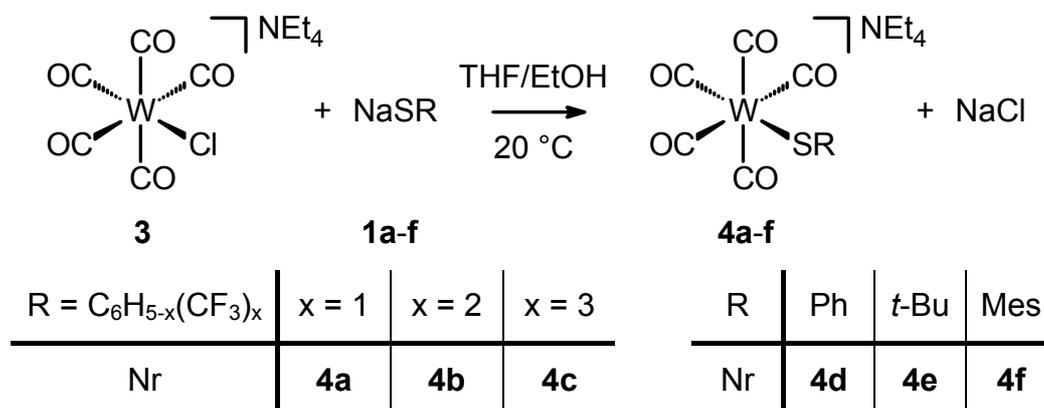


Tabelle 1: IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **4a-f**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	^{13}C -NMR [ppm] ^{b} ($^1J(\text{W,C})$)	
		<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO
4a (84)	2055 (w), 1913 (s), 1866 (m)	201.0 (127 Hz)	204.2 (157 Hz)
4b (80)	2057 (w), 1916 (s), 1867 (m)	200.7 (128 Hz)	203.9 (157 Hz)
4c (96)	2059 (w), 1919 (s), 1861 (m)	201.1 (128 Hz)	204.0 (161 Hz)
4d (71)	2054 (w), 1911 (s), 1862 (m)	200.7 ^[11]	202.9 ^[11]
4e (64)	2049 (w), 1917 (sh), 1900 (s), 1855 (m)	202.9 (126 Hz)	durch $[\text{D}_6]$ -Aceton verdeckt
4f (50)	2051 (w), 1910 (s), 1855 (m)	201.7 (127 Hz)	204.4 (158 Hz)
^{a} in THF; ^{b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton			

Das exakte Einhalten der Reaktionsbedingungen ist wichtig, da sonst nicht auftrennbare Gemische an $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$, $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_{10}]$ und $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8]$ entstehen.

Im IR-Spektrum ist, mit Ausnahme des Komplexes $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{OC})_5(\text{St-Bu})]$ (**4e**), immer die typische Bandenlage und -intensität für die C_{4v} -symmetrische $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit zu erkennen. Einzig bei dem Komplex mit dem elektronenreichsten Thiolatliganden $t\text{-BuS}^-$ ist die mittlere Bande der CO-Valenzschwingung stark verbreitert und weist bei 1917 cm^{-1} eine Schulter auf. Die Bandenlagen korrelieren mit dem Elektronenreichtum der Thiolatliganden, so hat Komplex **4c** mit dem elektronenärmsten Thiolatliganden 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenolat die höchsten Wellenzahlen für die CO-Valenzschwingung, was für eine geringere π -Rückbindung vom Metall zu den Carbonyl-Kohlenstoffen spricht. Im Gegensatz dazu hat der Komplex **4e** mit dem elektronenreichen $t\text{-BuS}^-$ die im Vergleich niedrigsten Wellenzahlen und damit die stärkste π -Rückbindung.

Alle Verbindungen sind gelbe bis gelbbraune Pulver, die unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluß über Monate hinweg haltbar sind. Sie sind in den gängigen polaren Solvenzien Acetonitril, Aceton, THF und Dichlormethan relativ gut löslich, wobei in Dichlormethan langsam Zersetzung eintritt. Vor allem in Lösung tendieren die Komplexe **4a-f** dazu, unter CO-Abspaltung die dianionischen, zweifach

verbrückten Komplexe $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8]$ zu bilden. Beim Versuch, Kristalle der Verbindung **4e** aus Aceton/Diethylether zu züchten, erhielt man bereits nach wenigen Stunden $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ in Form klarer, gelber Kristalle. Struktur sowie wichtige Bindungsparameter sind in Abbildung 4 und Tabelle 2 angegeben.

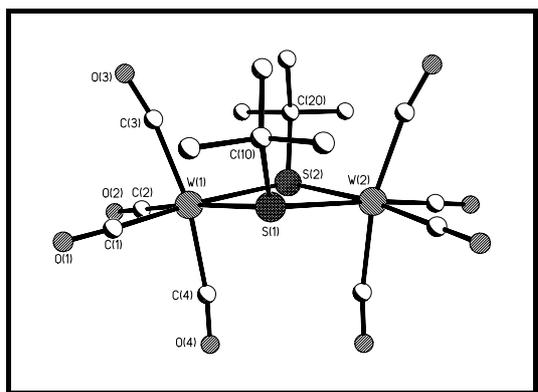


Abbildung 4: Struktur des Anions von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ (**5e**·Aceton)

Tabelle 2: Wichtige Bindungslängen und -winkel des dimeren Komplexes **5e**·Aceton

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel [°]
W(1)-C(1)	1.951(3)	W(1)-C(1)-O(1)	177.7(3)
W(1)-C(2)	1.955(3)	W(1)-C(2)-O(2)	178.1(3)
W(1)-C(3)	2.013(3)	W(1)-C(3)-O(3)	170.5(3)
W(1)-C(4)	2.031(3)	W(1)-C(4)-O(4)	172.8(3)
C(1)-O(1)	1.164(4)	S(1)-W(1)-S(2)	79.06(3)
C(2)-O(2)	1.165(4)	W(1)-S(1)-W(2)	100.22(2)
C(3)-O(3)	1.158(4)	C(1)-W(1)-C(2)	89.38(12)
C(4)-O(4)	1.143(4)	C(1)-W(1)-C(3)	83.35(12)
W(1)-S(1)	2.5935(7)	C(1)-W(1)-C(4)	88.59(12)
W(1)-S(2)	2.5922(7)	C(2)-W(1)-C(3)	84.79(12)
		C(2)-W(1)-C(4)	87.07(11)
		C(3)-W(1)-C(4)	168.59(12)

Das Zentrum des Moleküls bildet die W(1)-S(1)-W(2)-S(2)-Raute, wobei der SWS-Winkel mit knapp 80° den spitzen Teil der Raute bildet. Die W-S-Bindungen sind alle im Bereich der Fehlergrenzen gleich lang, so daß die negativen Ladungen gleichmäßig verteilt sind. Weiterhin ist die $W(CO)_4$ -Einheit aufgrund der *syn*-Anordnung der *t*-Bu-Reste stark verzerrt, was sich vor allem in der Stauchung des C(3)-W(1)-C(4)-Winkels von idealerweise 180° auf $168.59(12)^\circ$ zeigt. Auch die CO-Bindungslängen variieren uneinheitlich. Während die *trans* zu den Schwefelatomen stehenden CO-Gruppen aufgrund der π -Rückbindung eine kürzere W-C- und damit längere CO-Bindung aufweisen, besitzen die *cis*-ständigen CO-Gruppen zwar erwartungsgemäß einen längeren W-C-Abstand, die Länge der CO-Bindung ist für die von den *t*-Bu-Gruppen abgewendete Carbonylgruppe mit nur 114.3(4) pm deutlich kürzer als die der *syn* zu den *t*-Bu-Gruppen stehenden Carbonylgruppe mit 115.8(4) pm.

Daß auch die Substitution von CO-Gruppen gegen Phosphane nicht zwangsläufig zu einer Stabilisierung der monomeren Struktur führt, zeigt sich bei der Umsetzung von $Et_4N[W(CO)_5(S\textit{t}-Bu)]$ (**4e**) mit PMe_3 sowie bei dem isolierbaren Komplex *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PPh_3)(SC_6H_4\textit{p}-CF_3)]$ (**8a**). Im ersten Fall kann die monosubstituierte Verbindung *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PMe_3)(S\textit{t}-Bu)]$ IR-spektroskopisch charakterisiert werden, beim Versuch der Kristallisation erhält man, unter PMe_3 -Abspaltung, Kristalle des dimeren Komplexes $(Et_4N)_2[W_2(\mu-S\textit{t}-Bu)_2(CO)_8]$ (**5e**).

Ein ähnliches Ergebnis liefert der Versuch der Züchtung für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle von **8a**. Auch hier konnten, diesmal unter Abspaltung von PPh_3 , nur Kristalle des dimeren Komplexes $(Et_4N)_2[W_2(\mu-SC_6H_4\textit{p}-CF_3)_2(CO)_8]$ (**5a**) erhalten werden (Abbildung 5, Tabelle 3).

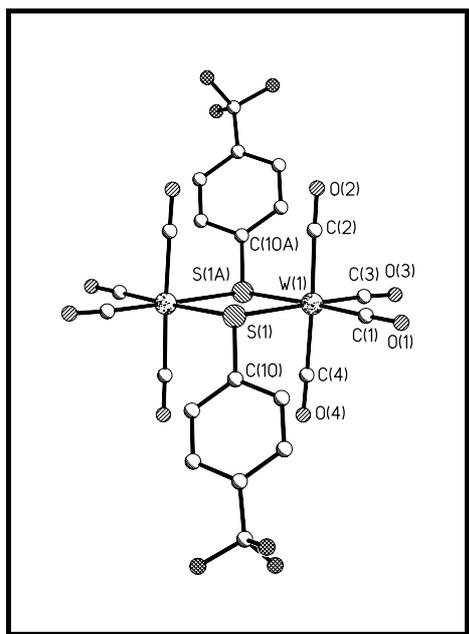


Abbildung 5: Struktur des Anions von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsparameter des dimeren Komplexes **5a**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	1.953(3)	W(1)-C(1)-O(1)	177.0(5)
W(1)-C(2)	2.0476(3)	W(1)-C(2)-O(2)	178.5(6)
W(1)-C(3)	1.944(6)	W(1)-C(3)-O(3)	176.2(5)
W(1)-C(4)	2.024(6)	W(1)-C(4)-O(4)	179.3(5)
C(1)-O(1)	1.173(6)	S(1)-W(1)-S(1A)	79.46(4)
C(2)-O(2)	1.142(7)	W(1)-S(1)-W(1A)	100.54(4)
C(3)-O(3)	1.170(7)	C(1)-W(1)-C(2)	88.7(2)
C(4)-O(4)	1.149(7)	C(1)-W(1)-C(3)	85.3(2)
W(1)-S(1)	2.6098(11)	C(1)-W(1)-C(4)	92.6(2)
W(1)-S(1A)	2.5925(11)	C(2)-W(1)-C(3)	91.7(3)
		C(2)-W(1)-C(4)	177.5(2)
		C(3)-W(1)-C(4)	90.5(2)

Wie auch bei der Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]$ (**5e**) bildet das Zentrum des Moleküls die W(1)-S(1)-W(1A)-S(A)-Raute, wobei der SWS-Winkel mit knapp 80° den spitzen Teil der Raute bildet. Im Gegensatz zu **5e** ist die Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**) über ein Inversionszentrum in der Mitte der

Raute symmetrieezeugt. Auch hier sind die W-S-Bindungen nahezu gleich lang, was wieder eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladungen vermuten läßt. Durch die *anti*-Stellung der Arylreste ist die $W(CO)_4$ -Einheit kaum gestört, die CWC-Winkel nicht merklich von den idealen 90° bzw. 180° verzerrt. Auch die W-C und CO-Bindungslängen sind einheitlich, die *trans* zum Schwefel stehenden CO-Liganden besitzen eine kürzere W-C und längere CO-Bindung als die *cis*-ständigen Carbonylgruppen.

Während der dimere Arylthiolatkomplex $(Et_4N)_2[W_2(\mu-SC_6H_4p-CF_3)_2(CO)_8]$ (**5a**) dieselbe Struktur aufweist wie die literaturbekannte Verbindung $(Et_4N)_2[W_2(\mu-SPh)_2(CO)_8]$,^[11] nämlich eine *anti*-Anordnung der beiden Thiolatreste in Bezug auf die durch die zwei W- und zwei S-Atome gebildete Ebene, stehen die *St*-Bu-Gruppen in $(Et_4N)_2[W_2(\mu-*St*-Bu)_2(CO)_8]$ (**5e**) *syn* zueinander. Aufgrund der sperrigen Reste sollte eine *anti*-Anordnung thermodynamisch favorisiert sein, sofern nur sterische Gründe für die Stellung der Thiolatreste ausschlaggebend wären. Da aber sowohl ausgehend von **4e** als auch von *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PMe_3)(*St*-Bu)]$ die dimere Verbindung **5e** mit *syn*-Anordnung erhalten wird, müssen elektronische Effekte ausschlaggebend für diese Struktur sein.

Die Tendenz zu dimerisieren nimmt mit steigender Anzahl elektronenziehender Reste am Thiolatligand ab. So ist bereits nach wenigen Stunden NMR-spektroskopisch neben $Et_4N[W(CO)_5(*St*-Bu)]$ (**4e**) auch $(Et_4N)_2[W_2(\mu-*St*-Bu)_2(CO)_8]$ (**5e**) nachweisbar. Die Komplexe **4b** und **4c** hingegen zeigen auch nach Tagen in Lösung keine nennenswerte Veränderung. Die elektronenziehenden Trifluormethylgruppen sorgen dafür, daß die Elektronendichte am Schwefel so weit reduziert wird, daß die noch vorhandenen freien Elektronenpaare nicht als Donoren fungieren können, wie etwa schon am Komplex $Ph_4As[W(CO)_5(SC_6F_5)]$ gezeigt wurde.^[12] Aufgrund dieser deutlich verringerten Lewis-Basizität war es sogar möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle des monomeren Komplexes $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_3m,m'-(CF_3)_2)]$ (**4b**) zu erhalten. Abbildung 6 zeigt die Struktur, Tabelle 4 enthält ausgesuchte Bindungslängen und -winkel.

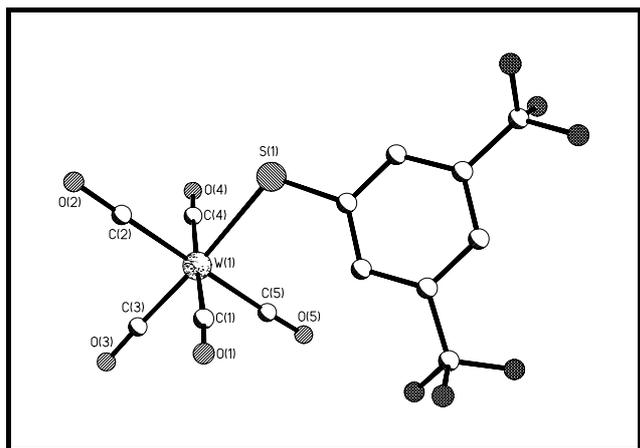


Abbildung 6: Struktur des Anions von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Pentacarbonyl-Komplexes **4b**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	2.079(13)	C(1)-W(1)-C(2)	89.0(7)
W(1)-C(2)	2.014(13)	C(1)-W(1)-C(3)	91.0(4)
W(1)-C(3)	1.975(2)	C(1)-W(1)-C(4)	176.3(6)
W(1)-C(4)	2.029(7)	C(1)-W(1)-C(5)	92.64(16)
W(1)-C(5)	2.019(8)	C(2)-W(1)-C(3)	90.2(4)
C(1)-O(1)	1.148(16)	C(2)-W(1)-C(4)	89.48(13)
C(2)-O(2)	1.214(16)	C(2)-W(1)-C(5)	178.3(6)
C(3)-O(3)	1.156(3)	C(3)-W(1)-C(4)	92.4(4)
C(4)-O(4)	1.078(13)	C(3)-W(1)-C(5)	89.5(4)
C(5)-O(5)	1.125(14)	C(4)-W(1)-C(5)	88.9(5)
W(1)-S(1)	2.5649(5)	C(1)-W(1)-S(1)	91.0(4)
		C(2)-W(1)-S(1)	175.90(13)
		C(3)-W(1)-S(1)	91.0(4)
		C(4)-W(1)-S(1)	85.6(3)
		C(5)-W(1)-S(1)	94.0(3)

Die Bindungsparameter liegen alle im erwarteten Bereich. Zu erwähnen ist, daß der Phenylring fehlgeordnet ist, ebenso die daraus resultierenden vier CF_3 -Gruppen.

Ein völlig unerwartetes Ergebnis lieferte ein Versuch, $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$

(4a) zu kristallisieren. Die Röntgenstrukturanalyse liefert den dianionischen Bis(thiolat)-Komplex $cis-(Et_4N)_2[W(CO)_4(SC_6H_4p-CF_3)_2]$ (**6**) (Abbildung 7, Tabelle 5).

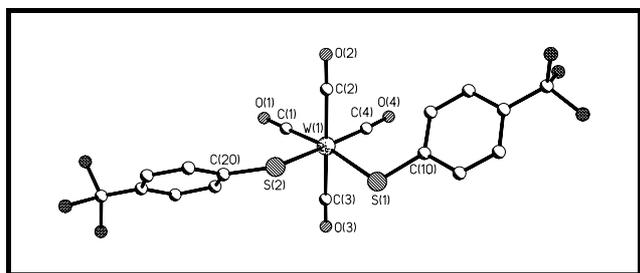


Abbildung 7: Struktur des Anions von $cis-(Et_4N)_2[W(CO)_4(SC_6H_4p-CF_3)_2]$ (**6**)

Tabelle 5: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Bis(thiolat)-Komplexes **6**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	1.953(7)	C(1)-W(1)-C(2)	87.2(3)
W(1)-C(2)	2.003(7)	C(1)-W(1)-C(3)	88.4(3)
W(1)-C(3)	2.051(7)	C(1)-W(1)-C(4)	89.3(3)
W(1)-C(4)	1.945(7)	C(2)-W(1)-C(3)	174.0(3)
C(1)-O(1)	1.164(8)	C(2)-W(1)-C(4)	86.1(3)
C(2)-O(2)	1.154(9)	C(3)-W(1)-C(4)	89.7(3)
C(3)-O(3)	1.135(9)	C(1)-W(1)-S(1)	171.6(2)
C(4)-O(4)	1.170(9)	C(2)-W(1)-S(1)	99.5(2)
W(1)-S(1)	2.5856(18)	C(3)-W(1)-S(1)	85.3(2)
W(1)-S(2)	2.5875(18)	C(4)-W(1)-S(1)	96.2(2)
		C(1)-W(1)-S(2)	97.6(2)
		C(2)-W(1)-S(2)	88.2(2)
		C(3)-W(1)-S(2)	96.5(2)
		C(4)-W(1)-S(2)	170.9(2)
		S(1)-W(1)-S(2)	77.72(6)

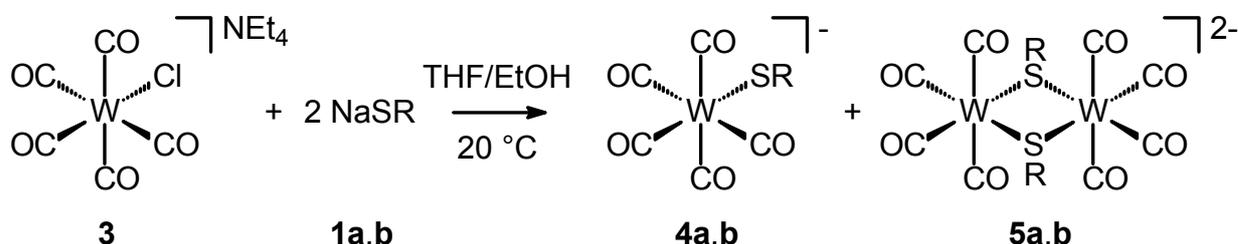
Auffällig bei der Struktur ist besonders der mit nur $77.72(6)^\circ$ extrem kleine SWS-Winkel, der sogar noch etwas weiter gestaucht ist, als bei den dimeren Komplexen $(Et_4N)_2[W_2(\mu-SC_6H_4p-CF_3)_2(CO)_8]$ (**5a**) und $(Et_4N)_2[W_2(\mu-St-Bu)_2(CO)_8]$ (**5e**). Die Vermutung, daß SWS-Winkel unter 80° in den dimeren Komplexen durch den

Vierring erzwungen werden, wird durch diese völlig ungespannte Struktur widerlegt. Aufgrund der großen Arylreste sollte ein Winkel $> 90^\circ$ erwartet werden, jedoch ist das Gegenteil der Fall. Somit müssen elektronische Gründe den Ausschlag für diesen stark gestauchten Winkel geben.

Ein solches Strukturmotiv ist bislang für nicht chelatisierende Thiolate in der Chemie der $W(0)$ -Carbonyl-Komplexe nicht bekannt. Beispiele für chelatisierende Bisthiolate hingegen sind in der Literatur vorhanden, so etwa der Komplex $[\text{PPN}]_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$, dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.^[59] Ein Beispiel mit dem leichteren Homologen Molybdän ist in der Literatur beschrieben, wo zwei Thiolate an ein Tetracarbonylmolybdänfragment koordinieren.^[60] Es wurde daher versucht, die dianionische Verbindung gezielt zu synthetisieren.

Zu diesem Zweck wurde $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) mit der doppelten stöchiometrischen Menge an Natriumthiolat umgesetzt. Man erhielt nach mehrstündigem Rühren unter Rückfluß in THF allerdings nur ein Gemisch (Gleichung 20)

Gleichung 20: Versuch der Darstellung dianionischer Bis(thiolat)-Komplexe



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{5-x}(\text{CF}_3)_x$	$x = 1$	$x = 2$
Nr	4a,5a	4b,5b

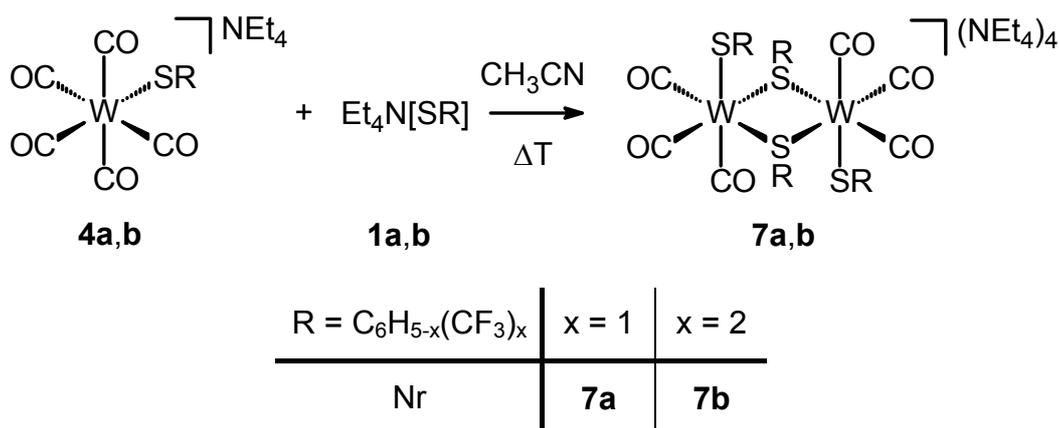
Anhand der unterschiedlichen CO-Valenzschwingungen der Komplexe **4a,b** und **5a,b** lassen sich die erhaltenen Produktgemische IR-spektroskopisch charakterisieren. Als Vergleich für **5a,b** dienen die Komplexe $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_8]$ ^[11] und $\text{cis-}[\text{PPN}]_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ ^[59] (Tabelle 6).

Tabelle 6: IR-spektroskopische Daten von **4a,b** und **5a,b** sowie Vergleichsdaten

Verb.	IR [cm ⁻¹] v (CO)
4a ^{a}	2055 (w), 1913 (s), 1866 (m)
4b ^{a}	2057 (w), 1916 (s), 1867 (m)
5a ^{a}	1990 (w), 1888 (s), 1846 (m), 1806 (m)
5b ^{a}	1993 (w), 1893 (s), 1850 (m), 1811 (m)
[W ₂ (μSPh) ₂ (CO) ₈] ²⁻ ^{b}	1988 (w), 1886 (s), 1839 (m), 1794 (m)
[W(CO) ₄ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂] ²⁻ ^{b}	1977 (w), 1846 (s), 1810 (sh), 1766 (m)
^{a} in THF; ^{b} in CH ₃ CN	

Aufgrund der IR-Spektren ist klar zu erkennen, daß eine Dimerisierung gegenüber einem zweiten CO-Austausch unter Ausbildung dianionischer Bis(thiolat)-Komplexe bevorzugt ist.

Alternativ zu der oben genannten Reaktion wurde versucht, durch Reaktion der Komplexe **4a,b** mit den Thiolaten die dianionischen Verbindungen zu erhalten (Gleichung 21).

Gleichung 21: Versuch der Darstellung dianionischer Bis(thiolat)-Komplexe

In den zweikernigen Komplexen **7a,b** fungiert ein Thiolatligand terminal, ein weiterer μ²-verbrückend. Der Strukturvorschlag ist ein Analogieschluß zu den Arbeiten von D. Sellmann, der mit 1,2-Dithiophenol an Chrom- und Wolframcarbonylen zu vergleichbaren Ergebnissen kam.^[61] Vor allem die IR-Spektren legen den Schluß

nahe, daß es sich bei den Verbindungen **7a,b** um zweikernige Tricarbonylkomplexe handelt (Tabelle 7).

Tabelle 7: IR-spektroskopische Daten für die Komplexe **7a,b** sowie den literaturbekannten Komplex $[W_2(CO)_6(S_2C_6H_4)_2]^{4-}$

Verb.	IR [cm^{-1}] ^{a} v (CO)
7a	1863 (s), 1741 (s)
7b	1868 (s), 1750 (s)
$[W_2(CO)_6(S_2C_6H_4)_2]^{4-}$	1870 (s), 1745 (s)
^{a} in CH ₃ CN	

Auf eine Isolierung der Komplexe wurde sowohl bei **5a,b** und **7a,b** verzichtet, da die gewünschte Zielverbindung nicht synthetisiert wurde und vergleichbare Komplexe in der Literatur vorhanden sind.

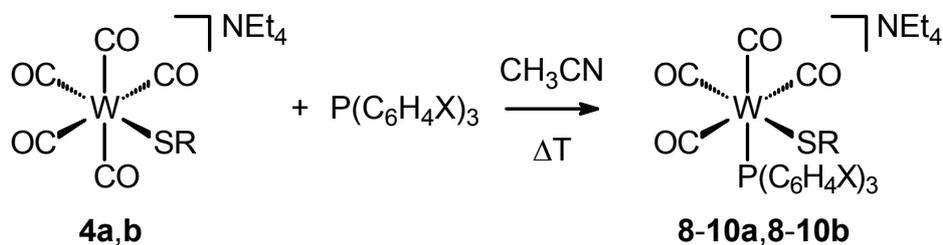
4.3. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $Et_4N[W(CO)_5(SR)]$ (**4a-f**)

4.3.1. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $Et_4N[W(CO)_5(SR)]$ (**4a-c**) gegenüber Triarylphosphanen

Die wohl bekannteste Reaktivität von Carbonylkomplexen ist der CO-Phosphan-Austausch. Die Verbindungen **4a-c** wurden mit einer Reihe von Triarylphosphanen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften umgesetzt. Dabei wurde festgestellt, daß der Komplex $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_2O, o', p-(CF_3)_3)]$ (**4c**) nicht einen CO-Phosphan-Austausch eingeht, sondern daß der Thiolatligand unter Ausbildung der Neutralkomplexe $[W(CO)_5(PR'_3)]$ substituiert wird. Die Umsetzung der Komplexe **4a** und **4b** mit Triarylphosphanen in siedendem Acetonitril hingegen liefert in befriedigenden bis sehr guten Ausbeuten binnen weniger Stunden die Monosubstitutionsprodukte *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PR'_3)(SR)]$. Die Reaktionen können auch in THF unter Rückfluß oder in Acetonitril bzw. THF bei 20 °C durchgeführt werden, wobei hier deutlich längere Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen. Die Disubstitutionsprodukte *fac*- $Et_4N[W(CO)_3(PR'_3)_2(SR)]$ können weder

durch die Verlängerung der Reaktionszeit noch durch die Verwendung eines größeren Überschusses an PR'_3 erhalten werden (Gleichung 22, Tabelle 8).

Gleichung 22: Reaktion der Komplexe **4a,b** mit Triarylphosphanen



R \ X	H	OMe	CF ₃
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	8a	9a	10a
C ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂	8b	9b	10b

Tabelle 8: Charakteristische spektroskopische Daten der Komplexe **8-10**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	³¹ P-MNR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-MNR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
8a (95)	1998 (w), 1877 (s,b), 1818 (m)	19.6 (222 Hz)	206.8 (8 Hz) ^{c} , 209.9 (4 Hz) ^{d} , 212.2 (35 Hz) ^{e}
8b (95)	1999 (w), 1880 (s,b), 1821 (m)	20.4 (222 Hz)	206.6 (7 Hz) ^{c} , 209.9 (5 Hz) ^{d} , 211.6 (35 Hz) ^{e}
9a (76)	1996 (w), 1876 (s,b), 1816 (m)	14.7 (224 Hz)	207.0 (8 Hz) ^{c} , 210.3 (4 Hz) ^{d} , 212.4 (35 Hz) ^{e}
9b (63)	1998 (w), 1879 (s,b), 1820 (m)	15.3 (224 Hz)	206.7 (8 Hz) ^{c} , 210.2 (4 Hz) ^{d} , 211.9 (34 Hz) ^{e}
10a (45)	2002 (w), 1880 (s,b), 1825 (w)	21.1 (225 Hz)	verdeckt ^{c} , 209.0 (4 Hz) ^{d} , 211.1 (37 Hz) ^{e}
10b (83)	2003 (w), 1880 (s,b), 1828 (m)	21.8 (226 Hz)	205.7 (7 Hz) ^{c} , 208.9 (4 Hz) ^{d} , 210.6 (37 Hz) ^{e}

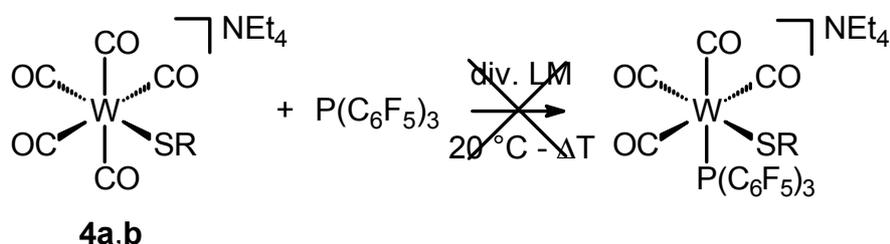
^{a} in CH₃CN; ^{b} in [D₆]-Aceton; ^{c} *cisS*, *cisP*; ^{d} *transS*, *cisP*; ^{e} *cisS*, *transP*

Einzig auffällig ist bei den monosubstituierten Komplexen nur die geringe Ausbeute von **10a** mit nur 45%. Der Komplex ist der einzige, der nicht analysenrein erhalten werden konnte. Gründe hierfür sind nicht ersichtlich, vor allem, da die Synthese von **10b** mit $P(C_6H_4p-CF_3)_3$ problemlos verläuft und dieser Komplex analysenrein in guten Ausbeuten isoliert werden konnte.

Alle Verbindungen fallen als gelbe, mäßig luftstabile Pulver an. Unter Inertgas und Lichtausschluß sind sie einige Wochen stabil. Die Löslichkeitseigenschaften unterscheiden sich nicht von den Edukten **4a** und **4b**, die phosphansubstituierten Vertreter sind in Acetonitril, Aceton und THF gut löslich, nicht aber in Diethylether oder Kohlenwasserstoffen. IR- und NMR-spektroskopische Daten belegen die *cis*-Stellung der Thiolat- und Phosphan-Liganden.

Als weiteres Triarylphosphan wurde das elektronenarme Tris(pentafluorphenyl)phosphan eingesetzt. Im Gegensatz zu PPh_3 und den beiden nur in *para*-Position substituierten Phosphanen kommt es zu keiner erfolgreichen Umsetzung. Weder **4a** noch **4b** reagieren mit $P(C_6F_5)_3$ zu einem definierten Produkt. Auch die Variation des Lösungsmittels (THF bzw. Aceton anstelle von Acetonitril) oder die Veränderung der Reaktionstemperatur (20 °C bzw. Rückfluß) führen nur zu einer Zersetzung der Ausgangsmaterialien, die IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist (Gleichung 23). Die Zersetzung ist auch rein optisch durch einen Farbumschlag der Reaktionslösungen von gelb nach rot feststellbar. Die Farbveränderung tritt bei 20 °C nur langsam, bei hohen Temperaturen binnen weniger Minuten auf und korreliert mit der Abnahme der Intensität der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum.

Gleichung 23: Umsetzung der Komplexe **4a,b** mit $P(C_6F_5)_3$

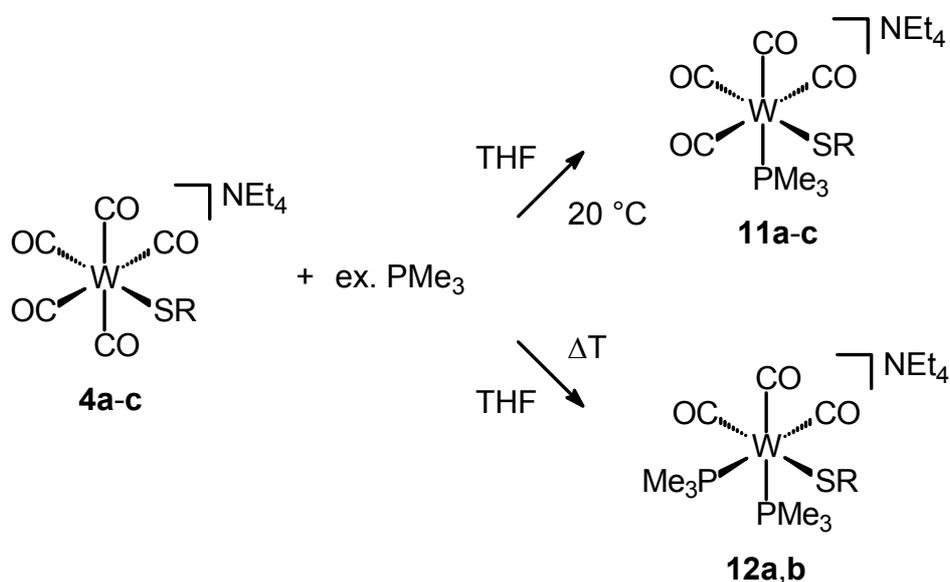


R	Nr
$C_6H_4p-CF_3$	4a
$C_6H_3m,m'-(CF_3)_2$	4b

4.3.2. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-c**) gegenüber PMe_3

Trimethylphosphan ist im Vergleich zu den Triarylphosphanen eine stärkere Lewis-Base und sterisch weniger anspruchsvoll. Mit diesem Phosphan lassen sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt die Monosubstitutionsprodukte *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SR})]$ (**11a-c**) und die Disubstitutionsprodukte *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SR})]$ (**12a,b**) darstellen. Problematisch ist bei diesen Reaktionen wieder der Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**), da auch hier, wie schon bei den Reaktionen mit Triarylphosphanen, eine Konkurrenz zwischen CO- und Thiolat-Abspaltung besteht. Zumindest der Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3)]$ (**11c**) ist spektroskopisch im Reaktionsgemisch detektierbar. Gleichung 24 zeigt die Reaktionen, Tabellen 9 und 10 fassen Ausbeuten und charakteristische spektroskopische Daten zusammen.

Gleichung 24: Reaktion der Komplexe **4a-c** mit PMe_3



R	Nr
$\text{C}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3$	11a, 12a
$\text{C}_6\text{H}_3\text{m},\text{m}'-(\text{CF}_3)_2$	11b, 12b
$\text{C}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3$	11c

Tabelle 9: Spektroskopische Daten für die Monosubstitutionsprodukte **11a-c**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	³¹ P-MNR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-MNR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
11a (98)	1993(w), 1874 (s,b), 1858 (sh), 1819 (m)	-34.4 (217 Hz)	206.6 (8 Hz) ^{c} , 211.2 (5 Hz) ^{d} , 214.2 (32 Hz) ^{e}
11b (91)	1995 (w), 1877 (s,b), 1861 (sh), 1823 (m)	-34.3 (217 Hz)	206.2 (8 Hz) ^{c} , 211.0 (5 Hz) ^{d} , 213.5 (32 Hz) ^{e}
11c ^{f}	1998 (w), 1879 (s,b), 1813 (m)	-30.3 (222 Hz)	
^{a} in THF; ^{b} in [D ₆]-Aceton; ^{c} <i>cisS</i> , <i>cisP</i> ; ^{d} <i>transS</i> , <i>cisP</i> ; ^{e} <i>cisS</i> , <i>transP</i> ; ^{f} im Reaktionsgemisch spektroskopisch analysiert			

Tabelle 10: Spektroskopische Daten für die Disubstitutionsprodukte **12a,b**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	³¹ P-MNR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-MNR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
12a (98)	1896 (s), 1790 (sh), 1777 (s)	-35.1 (205 Hz)	217.2 (6 Hz) ^{c} , 218.8-219.5 ^{d}
12b (94)	1897 (s), 1788 (s,b), 1758 (sh)	-35.0 (207 Hz)	217.1 (5 Hz) ^{c} , 218.1-218.8 ^{d}
^{a} in THF; ^{b} in [D ₆]-Aceton; ^{c} <i>transS</i> , <i>cis/cisP</i> ; ^{d} <i>cisS</i> , <i>cis/transP</i> , Multiplett			

Die Reaktionen lassen sich IR-spektroskopisch verfolgen, da sich die CO-Valenzschwingungen für die Komplexe mit [W(CO)₅]-, *cis*-[W(CO)₄]- und *fac*-[W(CO)₃]-Fragment deutlich unterscheiden. Die Chemoselektivität der Reaktionen macht eine gezielte Synthese möglich. Bei 20 °C und einem 4-6-fachen Überschuß an PMe₃ ist auch nach 12 Stunden nur das Monosubstitutionsprodukt detektierbar. Erst die Temperaturerhöhung führt zur Abspaltung der zweiten Carbonylgruppe unter Ausbildung der *fac*-Komplexe **12a,b**.

Obwohl die Ausbeuten für die Komplexe **11a,b** und **12a,b** nahezu quantitativ sind, gestaltet sich die Isolation schwierig. Neben einer deutlich gesteigerten Licht- und

Luftempfindlichkeit im Vergleich zu den Edukten, die eine längere Lagerung auch unter Schutzgas unmöglich macht, besitzen alle Komplexe in isolierter Form sehr niedrige Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. Dies führt dazu, daß die ionische Verbindung *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**11b**) nur als gelbgrünes Öl isoliert werden kann, welches aber spektroskopisch sauber ist. **11c** kann nur spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Der Versuch der Aufreinigung führt nur zu einem roten Öl, welches die Komplexe **11c**, [W(CO)₅(PMe₃)] sowie undefinierbare Zersetzungsprodukte enthält.

Die Komplexe **11a**, **12a** und **12b** hingegen sind gelbe Kristallpulver, die ein Löslichkeitsverhalten wie die triarylphosphansubstituierten Komplexe besitzen. Die spektroskopischen Daten für alle PMe₃-substituierten Komplexe sind nicht auffällig und liegen alle im erwarteten Bereich für Verbindungen des Typs *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)X] bzw. *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂X].

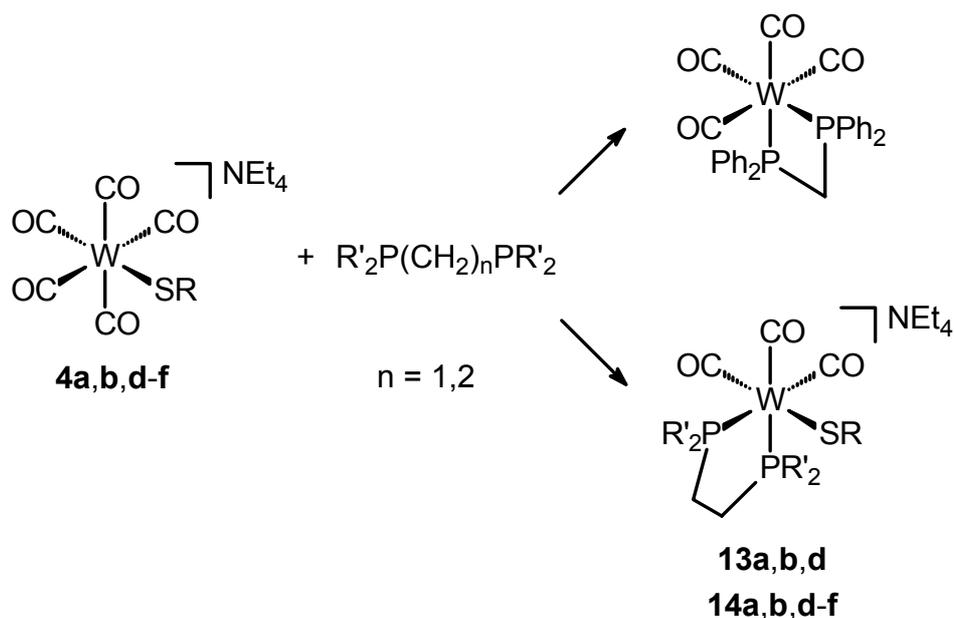
4.3.3. Reaktivität der Wolfram-Komplexe Et₄N[W(CO)₅(SR)] (**4a-f**) gegenüber Chelatphosphanen

Für die nachfolgenden Umsetzungen wurden die Chelatphosphane dppe, dppm und dmpe eingesetzt. Ziel war es, über die σ -Donoren mehr Elektronendichte am Zentralmetall zu erzeugen, um Folgereaktionen am Wolfram zu ermöglichen. Weiterhin sollte das starre Chelatgerüst die Komplexe stabilisieren.

Für Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₂O,*o',p*-(CF₃)₃)] (**4c**) kommt die schon zuvor bei den Reaktionen mit einzähnigen Phosphanen beschriebene Problematik zum Tragen. Mit keinem der Chelatphosphane konnte, auch durch Variation des Lösungsmittels, der Temperatur und der Reaktionsdauer, ein thiolathaltiger Wolframkomplex dargestellt werden.

Die Reaktion der Thiolat-Komplexe **4a,b** mit dppm führt nicht zu zweimaliger CO-Verdrängung unter Ausbildung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppm)(SR)], sondern immer zum Neutralkomplex [W(CO)₄(dppm)], der IR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnte. Dabei spielte weder der Thiolatrest noch das Lösungsmittel oder die Reaktionstemperatur eine Rolle. Warum die Umsetzung immer unter Thiolat- und CO-Abspaltung zu [W(CO)₄(dppm)] führt, ist unklar, vor allem, da die Reaktionen von **4a,b,d** mit dppe bzw. **4a,b,d-f** mit dmpe glatt in guten bis sehr guten Ausbeuten verlaufen (Gleichung 25, Tabelle 11 und 12).

Gleichung 25: Reaktion von **4a,b,d-f** mit Chelatphosphanen



R	R' = Ph	R' = Me
$C_6H_4p-CF_3$	13a	14a
$C_6H_3m,m'-(CF_3)_2$	13b	14b
Ph	13d	14d
<i>t</i> -Bu		14e
Mes		14f

Tabelle 11: Spektroskopische Daten der dppe-Komplexe **13a,b,d**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	³¹ P-MNR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-MNR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
13a (97)	1900 (s), 1803 (s), 1774 (s)	37.1 (212 Hz)	213.9 (5 Hz) ^{c} , 220.8 (38 Hz, 7 Hz) ^{d}
13b (97)	1901 (s), 1805 (s), 1777 (s)	37.9 (210 Hz)	214.0 (6 Hz) ^{c} , 220.3 (37 Hz, 7 Hz) ^{d}
13d (89)	1899 (s), 1801 (s), 1784 (s) ^{e}	35.7 (203 Hz) ^{e}	

^{a} in CH₃CN; ^{b} in [D₆]-Aceton; ^{c} *transS*, *cis/cisP*; ^{d} *cisS*, *cis/transP*; ^{e} in THF

Tabelle 12: Spektroskopische Daten der dmpe-Komplexe **14a,b,d-f**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	³¹ P-MNR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-MNR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
14a (100)	1895 (s), 1794 (s), 1775 (s)	8.9 (205 Hz)	215.8 (6 Hz) ^{c} , 220.1 (36 Hz, 7 Hz) ^{d}
14b (95)	1898 (s), 1799 (s), 1779 (s)	9.0 (205 Hz)	215.7 (7 Hz) ^{c} , 221.4 (35 Hz, 7 Hz) ^{d}
14d (82)	1893 (s), 1791 (s), 1770 (s)	8.3 (203 Hz)	215.9 (6 Hz) ^{c} , 222.5 (37 Hz, 7 Hz) ^{d}
14e (89)	1882 (s), 1783 (s), 1738 (s)	5.3 (202 Hz)	217.4 (6 Hz) ^{c} , 222.4 (39 Hz, 8 Hz) ^{d}
14f (89)	1887 (s), 1785 (s), 1757 (s)	8.5 (205 Hz)	216.2 (7 Hz) ^{c} , 223.7 (39 Hz, 8 Hz) ^{d}
^{a} in THF; ^{b} in [D ₆]-Aceton; ^{c} <i>trans</i> S, <i>cis/cis</i> P; ^{d} <i>cis</i> S, <i>cis/trans</i> P			

Alle dppe- und dmpe-Chelatkomplexe können als gelbe Pulver in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die Verbindungen sind kurzfristig am Luft handhabbar, die Lagerung muß jedoch, wie auch bei den zuvor besprochenen Komplexen, unter Schutzgas und Lichtausschluß erfolgen. Im Gegensatz zu den Wolframpentacarbonyl-Komplexen **4a-f** und den Komplexen mit einzähnigen Phosphan-Liganden sind die Verbindungen **13a,b,d** und **14a,b,d-f** jedoch in Lösung stabiler. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten belegen die *fac*-Anordnung der drei Carbonyl-Gruppen.

4.3.4. Umsetzung von Et₄N[W(CO)₅(SPh)] (**4d**) mit PTA

Frühere Ergebnisse der Elektrorotationsmessungen zeigten, daß der Austausch eines CO-Liganden gegen ein Phosphan mit dem völligen Verlust der in der Zellrotation zu beobachtenden Effekte einherging. Eine Zersetzung der Komplexe in Lösung kann als Grund hierfür ausgeschlossen werden, da die Vertreter ohne als auch die Komplexe mit Phosphanliganden eine ähnliche Stabilität aufweisen. Eine denkbare Erklärung für den nicht mehr meßbaren Einfluß der phosphansubstituierten

Komplexe auf die Elektrorotation ist eine Veränderung der Membrangängigkeit, eine schlechtere Löslichkeit im verwendeten Medium oder eine geringere Absorption in der Membran.

Das Phosphan PTA (1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan) ist als Lewis-Base ähnlich stark wie PMe_3 , besitzt aber den Vorteil, daß es luftstabil und wasserlöslich ist.^[62] Ein für die präparative Arbeit erfreulicher Nebeneffekt ist der exakte Einsatz des geruchslosen Feststoffs im Gegensatz zum unangenehm riechenden, flüssigen PMe_3 . Die Reaktion von **4d** mit PTA erfolgte zuerst, in Ahnlehnung an die Synthesen von **11a-c**, in THF. Nach kurzer Zeit fällt allerdings ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus, der aus freiem PTA, $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SPh})]$ (**4d**) sowie *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PTA})(\text{SPh})]$ (**15**) besteht. Erst der Ersatz des Lösungsmittels THF gegen Acetonitril ermöglicht den vollständigen Umsatz von **4d** (Gleichung 26, Tabelle 13).

Gleichung 26: Synthese von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PTA})(\text{SPh})]$ (**15**)

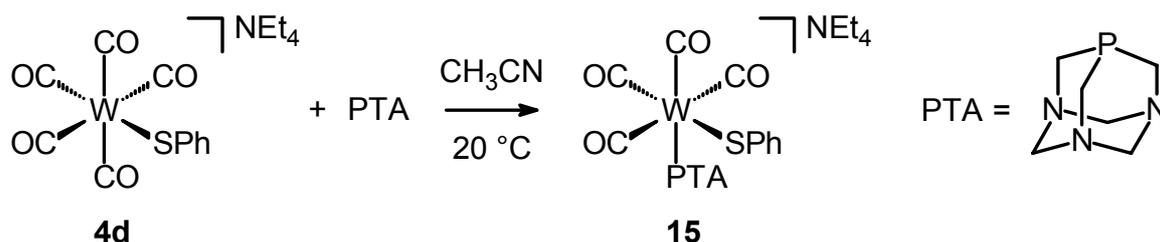


Tabelle 13: Charakteristische spektroskopische Daten für **15**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	³¹ P-NMR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-NMR [ppm] ^{b} (² J(P,C))
15 (81)	1996 (w), 1877 (s,b), 1812 (m)	-77.4 (210 Hz)	205.6 (8 Hz) ^{c} , 209.5 (5 Hz) ^{d} , 213.0 (33 Hz) ^{e}
{a} in CH_3CN ; {b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton; {c} <i>cisS</i> , <i>cisP</i> ; {d} <i>transS</i> , <i>cisP</i> ; {e} <i>cisS</i> , <i>transP</i>			

Der als gelber Feststoff isolierbare Komplex **15** unterscheidet sich von den PMe_3 -substituierten Verbindungen **11a-c** sowie vom literaturbekannten Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SPh})]$ ^[11] durch seine erstaunliche thermische Stabilität sowie durch sein stark verändertes Löslichkeitsverhalten. **15** zersetzt sich erst oberhalb 125 °C, und ist in THF wenig, in Aceton nur mäßig löslich. Durch den eingeführten

wasserlöslichen PTA-Liganden ist der Produktkomplex deutlich hydrophiler geworden, was für die Elektrorotationsmessungen eine bessere Löslichkeit des Komplexes sowie eine bessere Membrangängigkeit durch die Ionenkanäle erwarten läßt.

Von Verbindung **15** war es möglich, klare gelbe Kristalle für Röntgenbeugungsexperimente aus Aceton/Diethylether zu erhalten. Leider kristallisiert der Komplex als meroedrischer Zwilling aus, der eine orthorhombische Raumgruppe vortäuscht. Der β -Winkel liegt sehr nahe bei 90° , aber nicht nahe genug, so daß es sich vermutlich um eine monokline Elementarzelle handelt. Eine befriedigende Strukturlösung konnte nicht gefunden werden, Abbildung 8 zeigt die vorläufige Struktur von **15**.

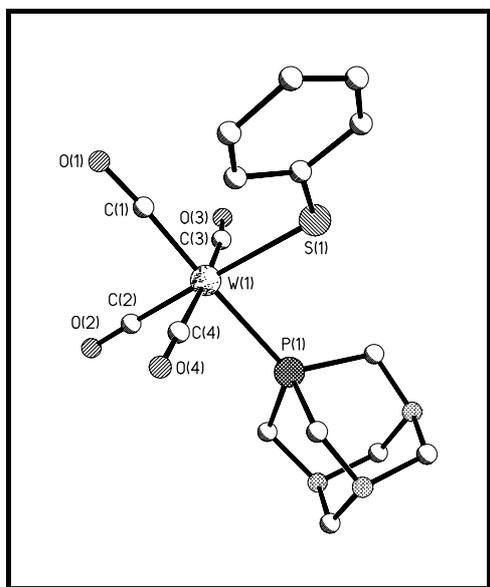


Abbildung 8: Vorläufige Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PTA)(SPh)] (**15**)

4.4. Reaktivität der Wolfram-Thiolat-Komplexe gegenüber verschiedenen Elektrophilen

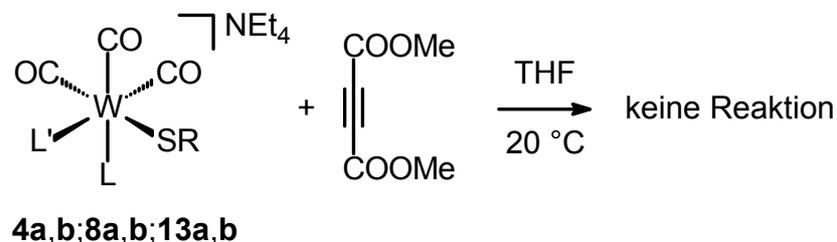
4.4.1. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Wie in Kapitel 2.1. beschrieben, sind einige Wolframcarbonylthiolat-Komplexe in der Lage, gegenüber elektronenarmen Alkinen als 1,3-Dipole zu wirken. Als Produkte der Cycloaddition werden Metallthiocyclopentenone erhalten.^[23,24]

Die Komplexe Et₄N[W(CO)_{5-x}L_x(SC₆H₄*p*-CF₃)] sowie Et₄N[W(CO)_{5-x}L_x(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (*x* = 0 **4a,b**; *x* = 1, L = PPh₃ **8a,b**; *x* = 2, L = dppe **13a,b**) wurden in Hinblick

auf diese Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt. Eine Reaktion konnte selbst nach 3-6 Tagen IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden (Gleichung 27).

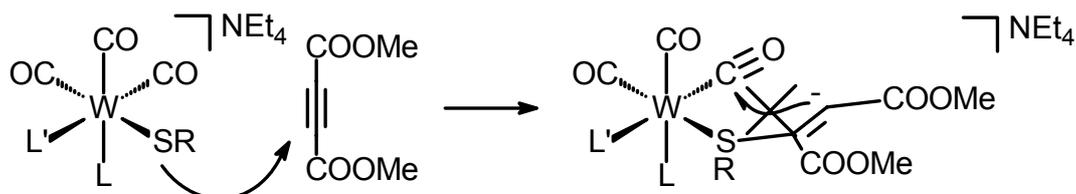
Gleichung 27: Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester



R \ L,L'	CO,CO	CO,PPh ₃	dppe
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	4a	8a	13a
C ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂	4b	8b	13b

Die fehlende Reaktivität kann auf die Komplexladung zurückgeführt werden. Die bisher erfolgreich durchgeführten Cycloadditionen erfolgten an neutralen Wolfram-Komplexen.^[23,24] Bei dem postulierten nicht-konzertierten Mechanismus erfolgt zuerst der nucleophile Angriff des Thiolat-Schwefels an die elektronenarme Dreifachbindung. Dadurch entsteht intermediär ein carbanionisches Kohlenstoffatom sowie ein positiv geladener Komplex, was zu einer schnellen Ringschlussreaktion führt. Im hier vorliegenden Fall entstünde ein neutraler Thioether-Komplex, wobei der Thioether-Ligand in β -Position eine negative Ladung tragen würde. Der notwendige nucleophile Angriff auf einen Carbonyl-Kohlenstoff ist durch die fehlende positive Komplexladung eher unwahrscheinlich (Schema 6).

Schema 6: Mögliche unreaktive Thioether-Zwischenstufe



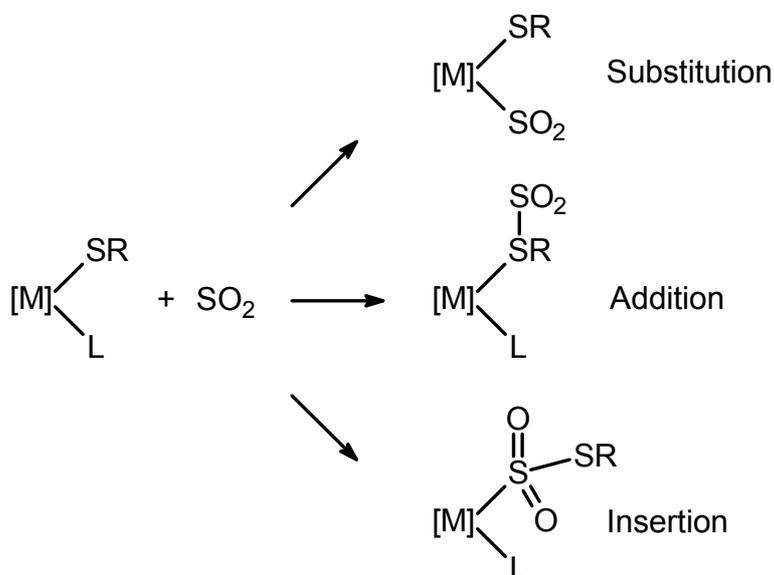
Die Substitution eines CO-Liganden gegen das isoelektronische NO⁺ könnte demnach zu einer Cycloreaktion führen, da dann ein neutraler Ausgangskomplex

vorliegen würde. Dieses Experiment wurde aber nicht durchgeführt.

4.4.2. Reaktivität gegenüber SO₂

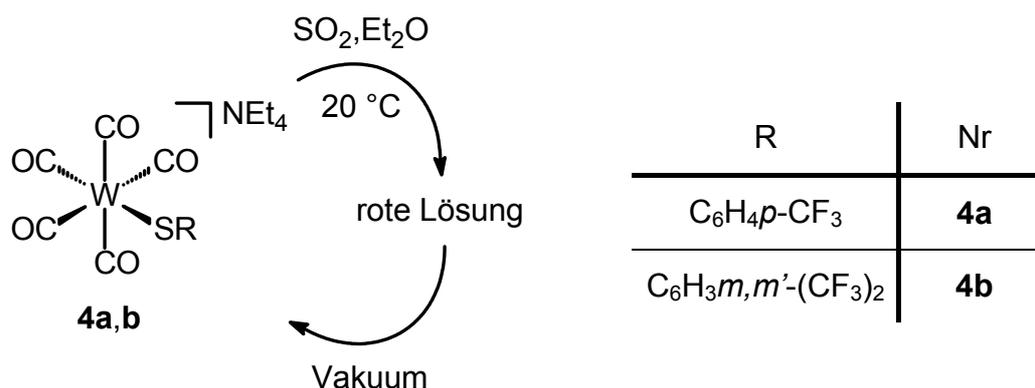
Sofern eine Reaktion mit SO₂ stattfindet, sind mehrere Produkte denkbar. Zum einen könnte SO₂ am Thiolat-Schwefel addieren^[63,64] oder unter Ausbildung eines Thiosulfonat-Liganden in die Metall-Schwefel-Bindung insertieren. Analoge Insertionen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind bekannt und gut untersucht.^[65] Außerdem ist auch die Substitution eines Neutralliganden (CO oder Phosphan) gegen SO₂ denkbar (Schema 7).^[63,64,66]

Schema 7: Mögliche Reaktionen mit SO₂



Wird in eine Suspension der Komplexe **4a, b** in Diethylether bei 20 °C SO₂ eingeleitet, so verändert die Reaktionsmischung ihr Aussehen, aus der gelben Suspension wird eine rote Lösung. Wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, verändert sich erneut die Farbe, und man gewinnt den unveränderten Ausgangskomplex quantitativ zurück (Gleichung 28).

Gleichung 28: Umsetzung der Komplexe **4a,b** mit SO₂



Wird THF als Lösungsmittel verwendet, so kann von der roten Lösung ein IR-Spektrum aufgenommen werden. Danach liegt in der Lösung weiterhin ein Pentacarbonyl-Komplex vor. Die CO-Valenzschwingungen sind aber im Vergleich zu den Eduktkomplexen zu höheren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 14).

Tabelle 14: IR-spektroskopische Daten für die Reaktion von **4a** mit SO₂

Komplex	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)
4a	2055 (w), 1913 (s), 1866 (m)
4a + SO ₂	2062 (w), 1924 (s), 1878 (m)
^{a} in THF	

Die resultierende Verschiebung der CO-Valenzschwingung kann zwei Gründe haben. Zum einen verändert das eingeleitete SO₂ die Polarität der Lösung, was zu einer Verschiebung der Bandenlage führt, da die IR-Spektren lösungsmittelabhängig sind. Zum anderen wäre aber auch eine labile Bindung des SO₂ am Thiolat-Schwefel denkbar. Die Bindung wäre dann allerdings sehr schwach, da das Anlegen von Vakuum bereits das SO₂ wieder abtrennen würde. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß bei der Reaktion in Diethylether aus der roten Lösung durch Zugabe von Petrolether 50/70 ein rotes Öl ausgefällt werden kann. Wird dieses Öl im Vakuum getrocknet, so wird es langsam fest und ändert seine Farbe von rot nach gelb. Zum Schluß können die eingesetzten Edukte-Komplexe wieder unverändert isoliert werden.

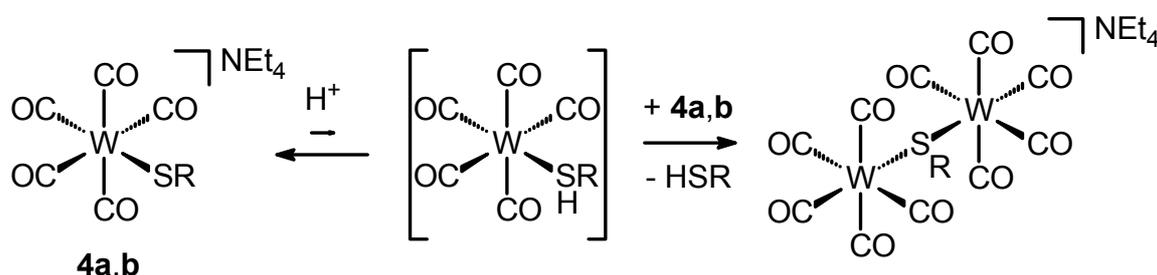
Werden als Ausgangsmaterialien PPh₃-substituierte Komplexe (**8a,b**) verwendet, so

kommt es unter teilweiser Zersetzung neben der Reisolation von **8a,b** auch zur Bildung der Pentacarbonyl-Komplexe **4a,b**.

4.4.3. Reaktionen mit schwachen Säuren

Für die Elektrorotationsmessungen ist die Information über das Verhalten der verwendeten Komplexe in Lösung bei physiologischem pH-Wert wichtig. Sollten die Komplexe protoniert werden und Folgereaktionen eingehen, wären die Meßwerte nicht reproduzierbar und die Effekte nicht auf die eingesetzten anionischen Wolfram-Komplexe zurückzuführen. Zur Überprüfung wurden die Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)]$ (**4a**) sowie $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3\textit{m,m}'\text{-}(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) in THF-Lösung mit conc. Essigsäure sowie mit Benzoesäure versetzt und IR-spektroskopisch über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontrolliert. Dabei zeigte sich, daß die Komplexe für mehrere Stunden stabil sind. Bei der Verwendung von conc. Essigsäure können nach einigen Stunden die zweikernigen Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\textit{m,m}'\text{-}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_{10}]$ im IR-Spektrum detektiert werden. Sie resultieren vermutlich aus der Reaktion von protoniertem Komplex mit unprotoniertem Komplex unter Thiol-Abspaltung (Gleichung 29).^[8] Nach einigen Tagen sind die zweikernigen Komplexe die einzigen im IR-Spektrum nachweisbaren Verbindungen.

Gleichung 29: Vermutete Reaktion der Komplexe **4a,b** unter schwach sauren Bedingungen



R	Nr
$\text{C}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3$	4a
$\text{C}_6\text{H}_3\textit{m,m}'\text{-}(\text{CF}_3)_2$	4b

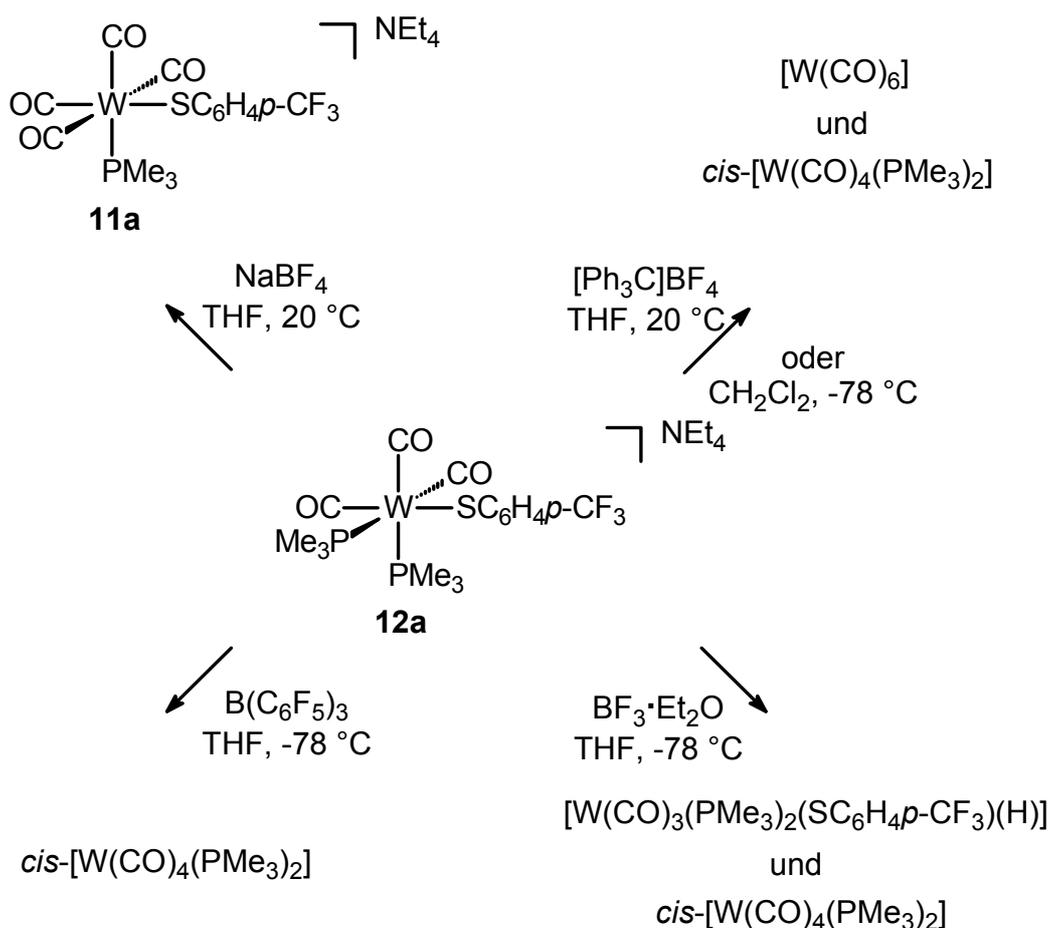
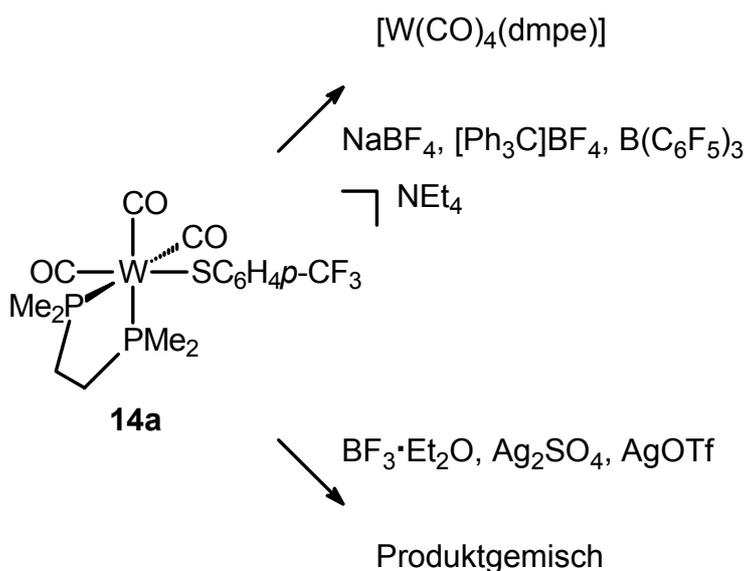
Für den Zeitraum der Messung der Elektrorotation sind die Komplexe hinreichend stabil, da die verwendeten Lösungen direkt vor den Messungen frisch angesetzt werden. Für diesen Zeitraum ist keine Veränderung der Komplexe durch Zersetzung zu befürchten.

4.4.4. Versuche zur Fluorid-Abstraktion

Die Fluorid-Abstraktion aus den Komplexen *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PR₃)₂(SC₆H₄*p*-CF₃)] ((PR₃)₂ = (PMe₃)₂ (**12a**), dmpe (**14a**)) könnte einen eleganten und einfachen Zugang zu Thiochinon-Methiden eröffnen, einer Substanzklasse, die bisher noch kaum untersucht ist. Eines der wenigen Beispiele stammt aus der Arbeitsgruppe um D. Milstein, der auf einem unerwarteten Reaktionsweg Chinon-Methide an Rhodium-Komplexen stabilisieren konnte. Die Umsetzung mit dem Lawesson-Reganz lieferte das Thiochinon-Methid.^[40] Das so dargestellte Thiochinon-Methid ist Bestandteil eines „Pincer“-Liganden, also kein rein metallstabilisiertes Molekül.

Die Arbeitsgruppen um H. Fischer^[19] und W. A. Schenk^[67] konnten zeigen, daß C=S-Doppelbindungen durch Koordination an ein Wolframcarbonylfragment stabilisiert werden. Sofern ein F⁻-Ion aus den Komplexen *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PR₃)₂(SC₆H₄*p*-CF₃)] ((PR₃)₂ = (PMe₃)₂ (**12a**), dmpe (**14a**)) abstrahiert werden könnte, würden durch formale Et₄NF-Salzelimination Thiochinon-Methide gebildet werden. Daß aus CF₃-Gruppen F⁻ entfernt werden kann, wurde bereits durch verschiedene Arbeitsgruppen gezeigt.^[68-70] Für diese Reaktionen wurden sowohl die Lewisäuren BF₃ und TiCl₄ als auch Trityliumsalze verwendet.

Neben den Lewisäuren BF₃ und B(C₆F₅)₃ wurden auch Alkalimetallsalze mit nicht koordinierenden Anionen wie NaBF₄ sowie Silbersalze eingesetzt. Die Reaktionen verliefen uneinheitlich, je nach eingesetztem Komplex und dem verwendeten Fluorid-Abstraktionsmittel. Die Schemata 8 und 9 geben einen Überblick über die Reaktionen. Die angegebenen Produkte zeigen die spektroskopisch gesicherten Verbindungen.

Schema 8: Reaktion von **12a** mit verschiedenen Fluorid-Abstraktionsmitteln**Schema 9:** Reaktion von **14a** mit verschiedenen Fluorid-Abstraktionsmitteln

In allen Fällen treten Produktgemische auf, deren Bestandteile mittels IR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie zumindest teilweise aufgeklärt werden konnten. In Analogie zu den erst kürzlich veröffentlichten Ergebnissen von W. A. Schenk bezüglich der

Koordinationsweise der C=S-Doppelbindung an $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexfragmenten^[67] sollte die Thiochinon-Methid-C=S-Doppelbindung *side-on* als η^2 -Ligand koordinieren. Bei keiner der untersuchten Reaktionen konnte jedoch ein spektroskopischer Hinweis auf das Vorhandensein einer Thiochinon-Methid-Spezies gefunden werden.

Ein überraschendes Ergebnis liefert die Reaktion von **12a** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Das Hauptprodukt der Reaktion ist der Hydrido-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)(\text{H})]$. Vermutlich war das eingesetzte $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mit Feuchtigkeit verunreinigt, so daß die in der Lösung ebenfalls vorliegenden Säuren (HBF_4 , $\text{HB}(\text{OH})_4$ oder HF) als Protonenquelle dienen. Der Hydrido-Komplex konnte eindeutig durch sein IR-Spektrum sowie das hochfeldverschobene Hydrid-Signal bei -4.5 ppm nachgewiesen werden. Durch das nun siebenfach koordinierte Wolfram besitzen die PMe_3 -Gruppen eine gewisse Mobilität, so daß im ^{31}P -NMR-Spektrum nur sehr breite Signale detektiert werden. Die strukturell identischen Komplexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{X})]$ (Cy = Cyclohexyl, X = BF_4 , Cl , OTf) zeigen bei 20 °C im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls nur breite Signale für die Phosphorkerne. Für $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H})(\text{BF}_4)]$ läßt sich bei tiefen Temperaturen die Dynamik einfrieren, was zum erwarteten AB-System führt.^[71] Der Hochfeldshift des Wasserstoffs, seine Wolfram-Satelliten sowie die breiten Phosphor-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum belegen, daß es sich um einen Hydrido-Thiolat-Komplex, und nicht um einen Thiol-Komplex, handelt. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Spektroskopische Daten des Hydrido-Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)(\text{H})]$

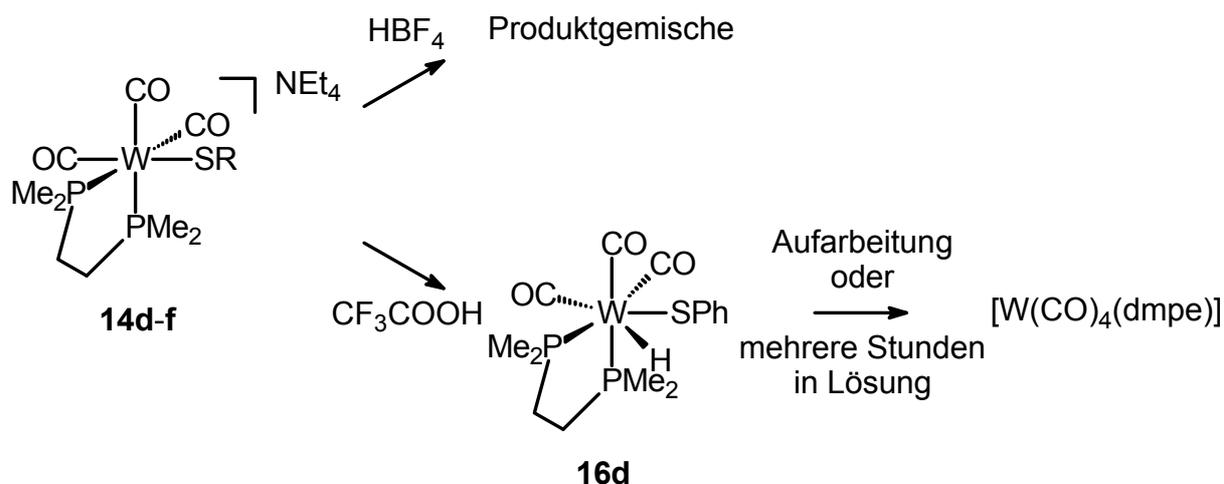
	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	^1H -NMR [ppm] ^{b}	^{31}P -NMR [ppm] ^{b}
$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{pCF}_3)(\text{H})]$	2008 (w), 1913 (m), 1893 (s)	(-5.01)-(-4.69) ^{c}	-37.3, -34.3 ^{d}
^{a} in THF; ^{b} in C_6D_6 ; ^{c} Multiplett; ^{d} breite Singuletts			

Durch die Verunreinigung mit *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ ist der Hydrido-Komplex nicht analysenrein zu erhalten. Ausgehend von diesem Ergebnis wurde aber versucht, einige Hydrido-Komplexe durch Protonierung darzustellen.

4.4.5. Reaktionen mit starken Säuren

In Kapitel 4.4.3. wurde bereits das Verhalten einiger Wolfram-Thiolat-Komplexe gegenüber schwachen Säuren untersucht. Es zeigte sich, daß schwache Säuren wie conc. Essigsäure oder Benzoesäure nicht in der Lage sind, die Komplexe **4a,b** in einem spektroskopisch meßbarem Maße zu protonieren. Aus diesem Grund wurden die deutlich stärkeren Säuren HBF_4 und CF_3COOH als Protonenquelle eingesetzt. Als Edukte dienten die dmpe-Thiolat-Komplexe **14d-f**. Durch den rigiden Chelatring steht neben der IR-Spektroskopie zur Reaktionskontrolle auch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zur Verfügung. Während mit HBF_4 nur nicht identifizierbare Produktgemische erhalten wurden, kann bei der Verwendung von CF_3COOH die Bildung der entsprechenden Hydrido-Komplexe beobachtet werden (Gleichung 30, Tabelle 16).

Gleichung 30: Reaktion von **14d-f** mit starken Säuren



R	Ph	<i>t</i> -Bu	Mes
Nr	14d	14e	14f

Tabelle 16: IR- und NMR-spektroskopische Daten des Hydrido-Komplexes **16d**

Verb.	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	¹ H-NMR [ppm] ^{b}	³¹ P-NMR [ppm] ^{b}
16d	2026 (w), 1956 (w), 1888 (s), 1873 (s)	-5.63 ^{c}	8.2 ^{d,e} , 17.8 ^{d,f}
^{a} in Toluol; ^{b} in C ₆ D ₆ ; ^{c} dd, ² J(P,H) = 15.0 Hz, ² J(P,H) = 76.0 Hz; ^{d} AB-System, J(P,P) = 12 Hz; ^{e} ¹ J(W,P) = 192 Hz; ^{f} ¹ J(W,P) = 163 Hz			

Die Phosphorkerne in den Verbindungen **16d** sind diastereotop und erscheinen als AB-Systeme im ³¹P-NMR-Spektrum. Die Kopplungskonstanten von 12 Hz sind vergleichbar mit denen der strukturell identischen Hydrido-Silyl-Komplexe [W(CO)₃(dppe)(H)(SiR₃)] (SiR₃ = SiCl₃, SiCl₂Me, SiCl₂Ph) (16 Hz). Auch hier wird ein AB-System für die Phosphorkerne detektiert. Dies und die vergleichbaren CO-Valenzschwingungen lassen vermuten, daß es sich bei **16d** um einen überkappt-oktaedrischen Komplex handelt, in dem der Hydrid-Ligand die überkappende Position einnimmt. Weiterhin sind die drei CO-Liganden wahrscheinlich meridional angeordnet.^[72] Durch die Ethylenbrücke ist keine Dynamik möglich, die zu einer Linienverbreiterung im ³¹P-NMR-Spektrum führt. Außerdem wird so die Umlagerung der Phosphan-Liganden in eine *trans*-Anordnung unterdrückt, wie bei einigen Vertretern der Komplexe [W(CO)₃(PR₃)₂(H)(X)] (R = Cyclohexyl, X = BF₄; R = *i*-Pr, X = I) mittels Kristallstrukturanalyse gefunden wird.^[48,71]

Weiterhin zeigt der hydridische Wasserstoff zwei deutlich unterschiedliche Phosphorkopplungen, was nur durch eine Anordnung des Wasserstoffs erklärt werden kann, in der ein Phosphorkern nahezu *cis*, der andere fast *trans* steht. Die stark divergierenden Kopplungskonstanten von 15 und 76 Hz werden auch bei dem Komplex [W(CO)₃(PCy₃)₂(H)(BF₄)] gefunden (17 bzw. 68 Hz). All diese Ergebnisse deuten auf eine Struktur mit sieben Liganden um das Zentralmetall.^[71]

Eine vollständige Analyse der Produkte ist nicht möglich, da sowohl beim Versuch der Aufarbeitung als auch bei längerer Lagerung in Lösung Zersetzung unter reduktiver Thiolabspaltung eintritt. Das am Ende identifizierbare Produkt ist [W(CO)₄(dmpe)]. Die Zersetzung von siebenfach koordinierten W(II)-Komplexen des Typs [W(CO)₃(PR₃)₂(H)(X)] in die stabilen Tetracarbonyl-Komplexe *cis*-[W(CO)₄(PR₃)₂] ist ein bekanntes Phänomen und kann dazu führen, daß der Hydrido-Komplex, wie auch hier, nicht analysenrein erhalten werden kann.^[71,72]

4.5. Darstellung der Wolfram-Komplexe *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCR)]

4.5.1. Reaktion von Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) mit Dithiocarboxylaten

Ausgehend von Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) wurde versucht, durch Halogen-Liganden-Austausch und anschließender thermischer CO-Verdrängung die Komplexe *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCR)] (R = H (**17a**), Ph (**17b**)) zu synthetisieren. Die Reaktion von **3** mit KSSCH führt auch nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen bei 20 °C nur zu dem literaturbekannten Komplex Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)].^[28] Rühren unter Rückfluß in THF oder Acetonitril führt nur zur Zersetzung des intermediär gebildeten Pentacarbonyl-Komplexes (Gleichung 31).

Die Reaktion von **3** mit Pb(SSCPh)₂ führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wird anstelle von Pb(SSCPh)₂ das Tetraethylammoniumsalz der Dithiobenzoessäure eingesetzt, so erhält man nach kurzem Rühren in siedendem THF den Komplex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**) in mäßigen Ausbeuten als rotviolettes Pulver (Gleichung 31, Tabelle 17).

Gleichung 31: Reaktion des Chloro-Komplexes **3** mit Dithiocarboxylaten

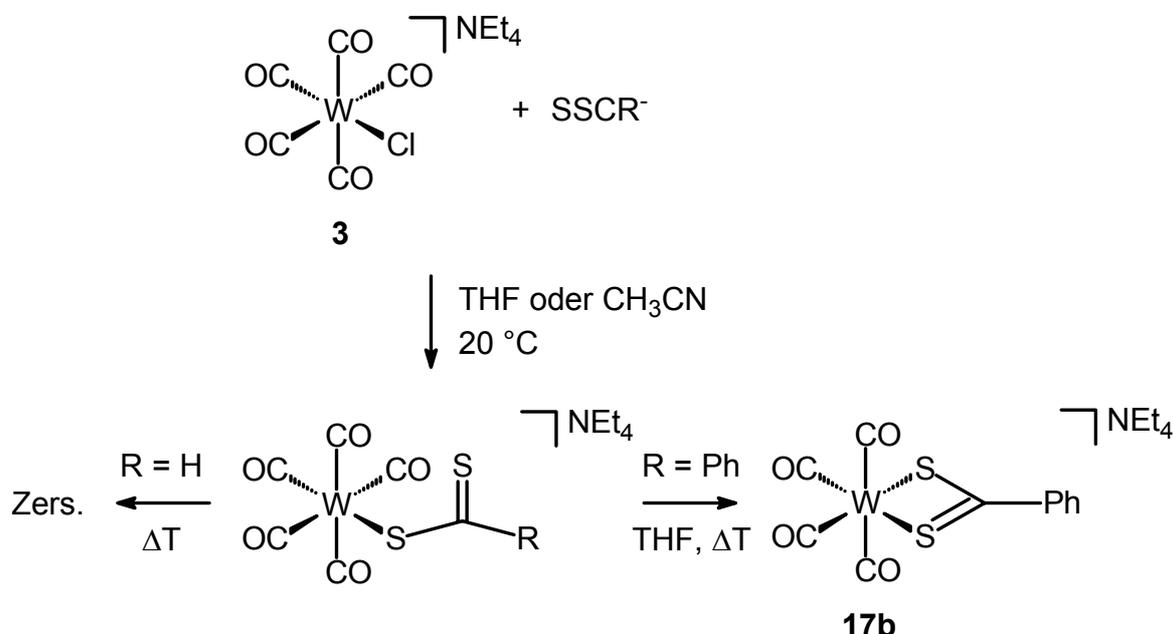


Tabelle 17: IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten für **17b**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	^{13}C -NMR [ppm] ^{b} ($^1J(\text{W,C})$)		
		<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	SSCPh
17b (47)	1994 (w), 1877 (s), 1859 (sh), 1822 (m)	203.1 (128 Hz)	213.5 (168 Hz)	248.1
{a} in THF; {b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton				

Die CO-Valenzschwingungen sind typisch für Komplexe des Typs $\text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]^-$, auch die Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen keine Besonderheit auf. Das noch weiter Tieffeld verschobene Signal gehört zum Dithiocarboxylat-Kohlenstoff. Zu erwähnen ist, daß der Komplex **17b** als einziger anionischer Wolfram-Komplex dieser Untersuchung nicht die typisch gelbe Farbe hat, sondern tiefrotviolett gefärbt ist.

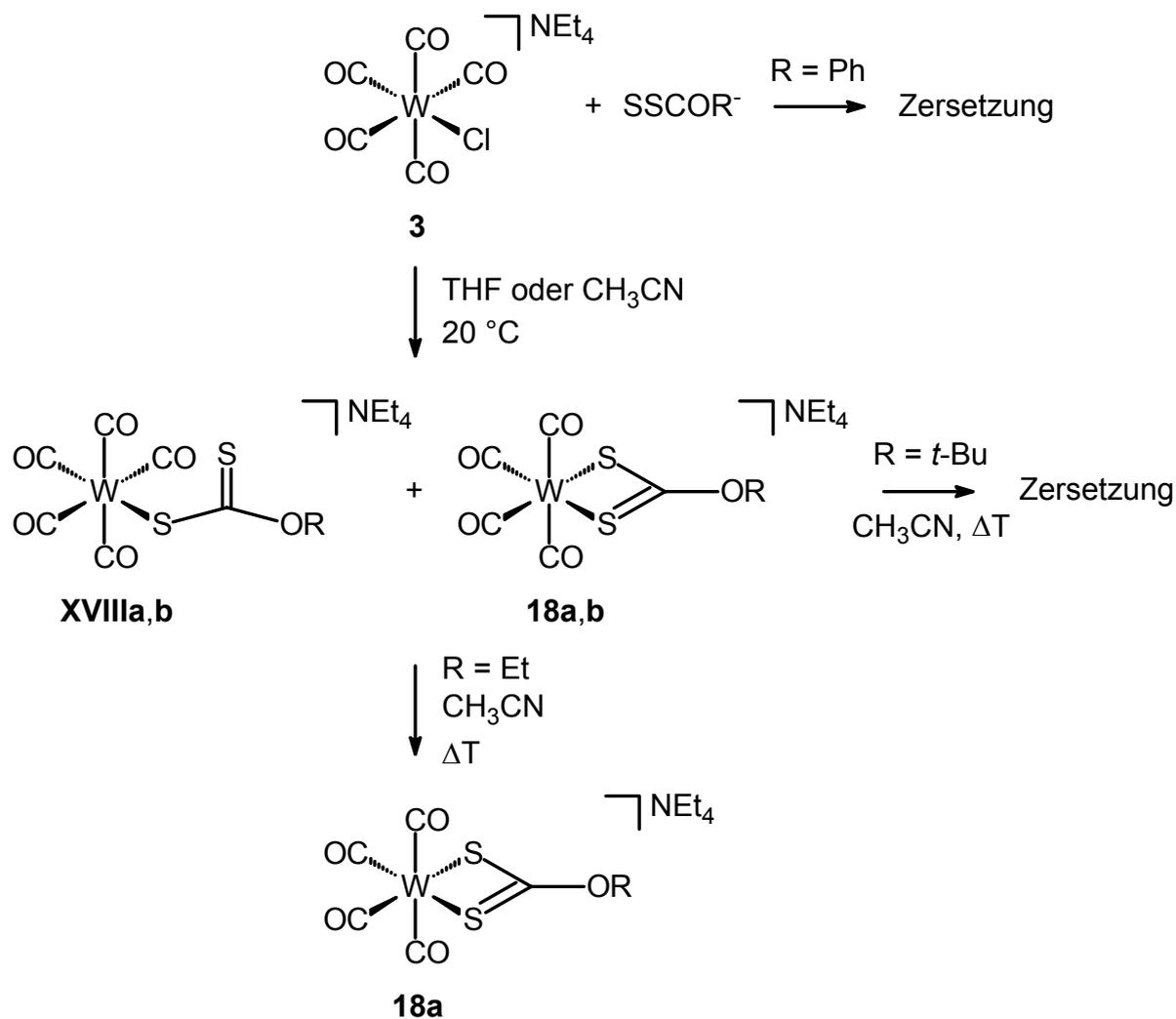
Untersuchungen von D. J. Darensbourg am Dithioacetato-Komplex $\text{cis-}[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCCH}_3)]$ zeigten, daß die Bildung des Chelat-Vierringes unter CO-Abspaltung keine glatt verlaufende Reaktion darstellt. Vielmehr muß der intermediär gebildete und auch isolierte Komplex $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{CH}_3)]$ photochemisch zur Reaktion gebracht werden. Über eine erfolgreiche thermische Reaktionsführung wird nicht berichtet.^[29] Da der Komplex $[\text{PPN}][\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{CH}_3)]$ auch nach 3 Tagen in Lösung bei 20 °C nicht zur Bildung des Tetracarbonyl-Komplexes neigt, ist eine Aktivierung notwendig. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den oben beschriebenen Resultaten. Anders als in der Literatur ist zumindest für Komplex **17b** keine Bestrahlung notwendig, der Ringschluß verläuft auch thermisch, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute. IR-Spektroskopisch konnten in der Reaktionslösung neben **17b** keine weiteren Wolfram-Carbonyl-Komplexe detektiert werden, was eine Aussage über den Verbleib der Reaktanden und mögliche Zersetzungsprodukte nicht ermöglicht.

4.5.2. Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) mit Xanthogenaten

In Analogie zur Reaktion der Dithiocarboxylate wurden auch Natrium- oder Kalium-Xanthogenate mit $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) umgesetzt. Die Xanthogenate wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt^[25] und als isolierte Salze eingesetzt. Die

Reaktion mit *in situ* dargestellten Xanthogenaten führte nur zu Produktgemischen zu. Während mit NaSSCOPh immer nur die Zersetzung des Chloro-Komplexes **3** beobachtet werden konnte, führt die Reaktion mit KSSCO*t*-Bu und NaSSCOEt bei 20 °C zu einer Mischung der Penta- und Tetracarbonyl-Komplexe Et₄N[W(CO)₅(SC(S)OR)] (**XVIIIa,b**) und *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOR)] (**18a,b**). Für R = *t*-Bu führt eine Temperaturerhöhung zur Zersetzung der Komplexe, und eine Verlängerung der Reaktionszeit bei 20 °C hat auch nach 3 Tagen keinen Einfluß auf die Produktverteilung. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion von NaSSCOEt mit **3** in siedendem Acetonitril glatt, so daß *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (**18a**) nach säulenchromatographischer Reinigung in sehr guten Ausbeuten als gelbes Pulver erhalten werden kann. Alternativ dazu kann die Reaktionslösung auch mehrere Tage bei 20 °C gerührt werden. Anders als bei *tert*-Butylxanthogenat führt die Reaktionsverlängerung bei Ethylxanthogenat ebenfalls zur vollständigen Bildung von **18a**. Gleichung 32 zeigt die Reaktion, Tabelle 18 enthält wichtige spektroskopische Daten.

Gleichung 32: Reaktion des Chloro-Komplexes **3** mit Xanthogenaten



R	Et	t-Bu
Nr	18a	18b

Tabelle 18: IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten für die Komplexe **XVIIIa,b** und **18a,b**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	^{13}C -NMR [ppm] ^{b} ($^1J(\text{W,C})$)		
		<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	SSC
XVIIIa	2060 (w), 1914 (s), 1812 (m)			
XVIIIb	2066 (w), 1919 (s), 1811 (m)			
18a (93)	2002 (w), 1874 (s), 1854 (sh), 1812 (m)	203.3 (128 Hz)	212.7 (175 Hz)	229.9
18b	2000 (w), 1872 (s), 1851 (sh), 1811 (m)			

^{a} in CH_3CN außer **XVIIIa** in THF; ^{b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton

Durch die IR-spektroskopischen Daten der CO-Valenzschwingungen lassen sich die Komplexe mit $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment (lokale C_{4v} -Symmetrie) und $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Fragment (lokale C_{2v} -Symmetrie) unterscheiden und die Banden dem jeweiligen Komplex zuordnen. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten.

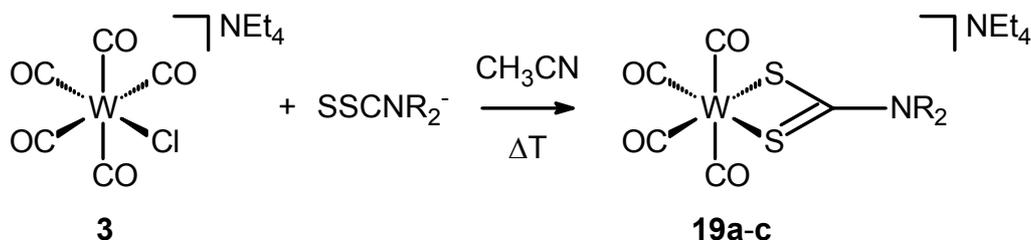
Die in der Literatur beschriebenen Pentacarbonyl-Komplexe sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Ein Grund hierfür ist nicht ersichtlich. Auch ist unklar, warum der Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCO}t\text{-Bu})]$ (**18b**) nur als Mischung mit $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{O}t\text{-Bu})]$ (**XVIIIb**) erhalten werden kann, und die Erhöhung der Reaktionstemperatur nur zur Zersetzung führt. Daß die Reaktion mit NaSSCOPh bereits bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nur zur Zersetzung führt, ist ebenfalls nicht zu begründen, vor allem, da der Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{OPh})]$ bereits von D. J. Darensbourg durch CS_2 -Insertion erfolgreich dargestellt werden konnte.^[22]

4.5.3. Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) mit Dithiocarbamaten

Die Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) mit den Dithiocarbamaten KSSCNEt_2 , $\text{KSSCN}(\text{H})t\text{-Bu}$ und NaSSCNPh_2 in siedendem Acetonitril führt in allen Fällen nach säulenchromatographischer Reinigung zu den Tetracarbonyl-Komplexen **19a-c**. Wie auch bei den Xanthogenaten müssen die Dithiocarbamate zuerst isoliert und

anschließend als Salz zugesetzt werden, da mit *in situ* dargestellten Dithiocarbamaten keine eindeutige Reaktion eintritt. Die Komplexe **19a-c** sind gelbe bis gelbbraune Pulver, die in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden können (Gleichung 33, Tabelle 19).

Gleichung 33: Synthese der Dithiocarbamat-Komplexe **19a-c**



R ₂	Et ₂	(H) <i>t</i> -Bu	Ph ₂
Nr	19a	19b	19c

Tabelle 19: IR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Dithiocarbamat-Komplexe **19a-c**

Verb. (%)	IR [cm ⁻¹] ^{a} ν (CO)	¹³ C-NMR [ppm] ^{b} (¹ J(W,C))		
		<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	SSC
19a (78)	1995 (w), 1865 (s), 1843 (w), 1801 (m)	204.6 (128 Hz)	214.0 (172 Hz)	214.5
19b (67)	1995 (w), 1866 (s), 1842 (sh), 1801 (m)	204.8 (128 Hz)	213.8- 214.5 ^{c}	217.8
19c (49)	1996 (w), 1868 (s), 1845 (sh), 1804 (m)	204.3 (127 Hz)	213.7 (173 Hz)	219.3

{a} in CH₃CN; {b} in [D₆]-Aceton; {c} Multipllett

Im Gegensatz zu den Reaktionen von **3** mit Xanthogenaten sind die Zwischenprodukte der Umsetzung von **3** mit Dithiocarbamaten, die Komplexe Et₄N[W(CO)₅(SC(S)NR₂)], IR-spektroskopisch nicht detektierbar. Auch in der Literatur wird bei der Umsetzung von Wolfram-Carbonyl-Komplexen mit Dithiocarbamaten^[32,34,35] oder beim CS₂-Einschub in die W-N-Bindung^[36] lediglich

das Produkt mit chelatisierendem Liganden gefunden. Nur bei der Reaktion von Isothiocyanaten mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH})]^-$ wird ein IR-spektroskopischer Hinweis auf die Bildung des Einschubproduktes $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R})]^-$ mit einzähnigem Dithiocarbamat-Liganden gefunden, die Isolation ist allerdings nicht möglich.^[21]

Die chelatisierende Koordinationsweise wird durch die CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum sowie durch die ^{13}C -NMR-Daten belegt. Darüber hinaus war es möglich, von **19b** und **19c** aus Aceton/Diethylether bei 0 °C für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Strukturen, die Tabellen 20 und 21 enthalten wichtige Bindungsparameter.

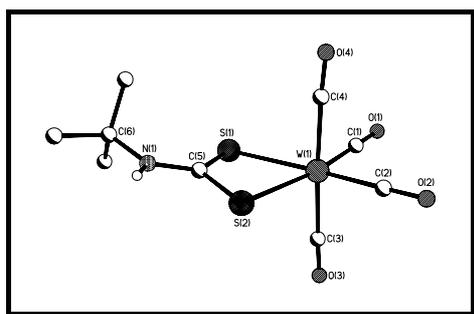


Abbildung 9: Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsparameter des Dithiocarbamat-Komplexes **19b**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	1.953(3)	C(1)-W(1)-C(2)	91.45(13)
W(1)-C(2)	1.940(3)	C(1)-W(1)-C(3)	89.86(15)
W(1)-C(3)	2.026(4)	C(1)-W(1)-C(4)	87.50(14)
W(1)-C(4)	2.026(3)	C(2)-W(1)-C(3)	90.98(13)
C(1)-O(1)	1.164(4)	C(2)-W(1)-C(4)	87.54(12)
C(2)-O(2)	1.173(4)	C(3)-W(1)-C(4)	176.94(13)
C(3)-O(3)	1.150(4)	S(1)-W(1)-C(1)	99.84(10)
C(4)-O(4)	1.153(4)	S(1)-W(1)-C(2)	167.86(9)
C(5)-S(1)	1.708(3)	S(1)-W(1)-C(3)	93.47(10)
C(5)-S(2)	1.723(3)	S(1)-W(1)-C(4)	88.51(9)
C(5)-N(1)	1.328(4)	S(2)-W(1)-C(1)	167.88(10)
W(1)-S(1)	2.5768(8)	S(2)-W(1)-C(2)	100.67(9)
W(1)-S(2)	2.5890(8)	S(2)-W(1)-C(3)	90.21(10)
		S(2)-W(1)-C(4)	92.70(9)
Eckpunkte	Torsionswinkel [°]	S(1)-W(1)-S(2)	68.06(2)
S(1)-C(5)-N(1)-C(6)	-4.5(5)	S(1)-C(5)-S(2)	114.77(17)
S(2)-C(5)-N(1)-C(6)	174.2(3)	W(1)-S(1)-C(5)	88.36(10)
		W(1)-S(2)-C(5)	87.64(10)
		N(1)-C(5)-S(1)	125.5(2)
		N(1)-C(5)-S(2)	119.7(2)

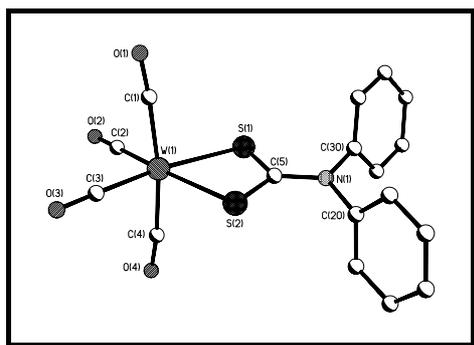


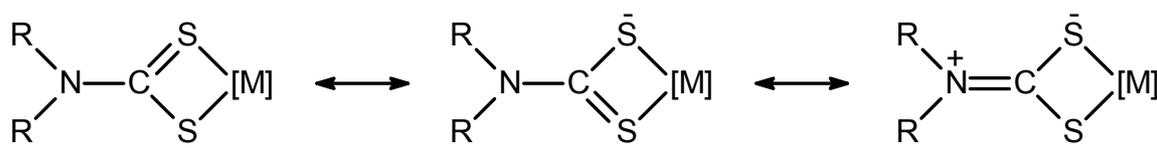
Abbildung 10: Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungsparameter des Dithiocarbamat-Komplexes **19c**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	2.006(3)	C(1)-W(1)-C(2)	86.40(12)
W(1)-C(2)	1.945(3)	C(1)-W(1)-C(3)	89.98(11)
W(1)-C(3)	1.956(3)	C(1)-W(1)-C(4)	171.11(11)
W(1)-C(4)	2.024(3)	C(2)-W(1)-C(3)	90.45(12)
C(1)-O(1)	1.160(3)	C(2)-W(1)-C(4)	86.05(12)
C(2)-O(2)	1.165(3)	C(3)-W(1)-C(4)	85.38(12)
C(3)-O(3)	1.159(4)	S(1)-W(1)-C(1)	91.63(8)
C(4)-O(4)	1.143(4)	S(1)-W(1)-C(2)	101.48(9)
C(5)-S(1)	1.703(3)	S(1)-W(1)-C(3)	168.04(9)
C(5)-S(2)	1.707(3)	S(1)-W(1)-C(4)	94.48(9)
C(5)-N(1)	1.347(3)	S(2)-W(1)-C(1)	99.48(8)
W(1)-S(1)	2.5759(7)	S(2)-W(1)-C(2)	167.72(9)
W(1)-S(2)	2.5959(7)	S(2)-W(1)-C(3)	100.26(9)
		S(2)-W(1)-C(4)	88.83(9)
Eckpunkte	Torsionswinkel [°]	S(1)-W(1)-S(2)	67.78(2)
S(1)-C(5)-N(1)-C(20)	-165.4(2)	S(1)-C(5)-S(2)	115.49(15)
S(2)-C(5)-N(1)-C(20)	15.6(4)	W(1)-S(1)-C(5)	88.73(9)
S(1)-C(5)-N(1)-C(30)	11.3(4)	W(1)-S(2)-C(5)	88.00(9)
S(2)-C(5)-N(1)-C(30)	-167.7(2)	N(1)-C(5)-S(1)	122.1(2)
		N(1)-C(5)-S(2)	122.41(19)

Das N-H-Wasserstoffatom in der Struktur von **19b** konnte gefunden werden. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Proton nicht detektierbar, vermutlich durch Austauschprozesse mit dem deuterierten Lösungsmittel. Die Kristallstrukturanalysen von **19b** und **19c** belegen die anhand der Spektren bereits vermutete zweizählige Koordinationsweise der Dithiocarbamate. Die Torsionswinkel zeigen eine nahezu planare Anordnung der R_2NCSS -Einheit. Die kurzen C(5)-N(1)-Bindungen von 1.328(4) pm (**19b**) bzw. 1.347(3) pm (**19c**) deuten auf eine partielle Doppelbindung hin. Gleichzeitig ist die negative Ladung in der CS_2 -Einheit delokalisiert, was aus den nahezu gleich langen Bindungen C(5)-S(1) und C(5)-S(2) hervorgeht. Die Bindungsverhältnisse lassen sich am besten durch mesomere Grenzstrukturen beschreiben (Schema 10), die so auch in der Literatur diskutiert werden.^[34,36]

Schema 10: Mesomere Grenzformeln für chelatisierende Dithiocarbamate



Bedingt durch den gespannten Chelat-Vierring ist die oktaedrische Geometrie der Komplexe **19b** und **19c** stark verzerrt. Die SWS-Winkel sind jeweils kleiner als 70° . Dennoch schließen die den Schwefel-Atomen *trans*-ständigen Carbonylgruppen am Wolfram-Atom einen Winkel von fast exakt 90° ein. Die zum anionischen Liganden *cis*-ständigen CO-Gruppen sind dagegen von diesem weggebogen, die Ursachen dafür sind eindeutig elektronischer Natur.^[73]

4.6. Reaktivität des Wolfram-Xanthogenat-Komplexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) und des Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**)

4.6.1. Reaktivität der Wolfram-Komplexe *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$ (**18a,19a**) gegenüber Phosphanen

Die Komplexe *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) und *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) wurden mit PPh_3 , PMe_3 und dppe umgesetzt. Dabei zeigte sich ein vollkommen

unterschiedliche Reaktivität in Abhängigkeit von den eingesetzten Phosphanen. Die Reaktion von **18a,19a** mit PPh_3 in Acetonitril unter Rückfluß führt unter CO-Substitution zu den Monosubstitutionsprodukten $\text{fac-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SSCR})]$ mit einer facialen Anordnung der drei Carbonylliganden. Nach Aufarbeitung erhält man die Komplexe **20a,b** in nahezu quantitativen Ausbeuten als orangefarbene bzw. gelbe Kristallpulver (Gleichung 34, Tabelle 22).

Gleichung 34: Reaktion der Komplexe **18a,19a** mit PPh_3

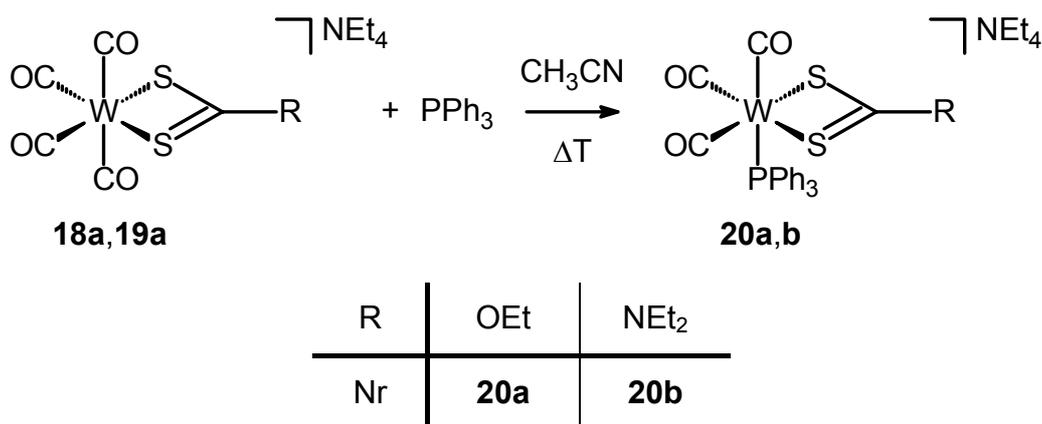


Tabelle 22: Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindungen **20a,b**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	³¹ P-NMR [ppm] ^{b} (¹ J(W,P))	¹³ C-NMR [ppm] ^{b} (J(P,C))		
			cisP-CO	transP-CO	SSC
20a (quant.)	1898 (s), 1784 (s), 1767 (s)	29.0 (205 Hz)	218.6 (6 Hz)	214.7 (43 Hz)	227.3 (6 Hz)
20b (90)	1889 (s), 1772 (s), 1757 (s)	24.8 (190 Hz)	219.8 (6 Hz)	217.3 (48 Hz)	213.4- 213.5 ^{c}
^{a} in CH_3CN ; ^{b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton; ^{c} Multiplett					

Beide Komplexe sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich und unter Schutzgasatmosphäre über Wochen stabil. Kurzzeitige Handhabung an der Luft ist ebenfalls möglich.

Die IR-spektroskopischen Daten wie auch die ¹³C-NMR-Daten belegen die faciale Geometrie der drei Carbonyl-Gruppen. Von beiden Komplexen konnten aus Aceton/Diethylether bei 0 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 11, Tabelle 23, sowie Abbildung 12, Tabelle 24).

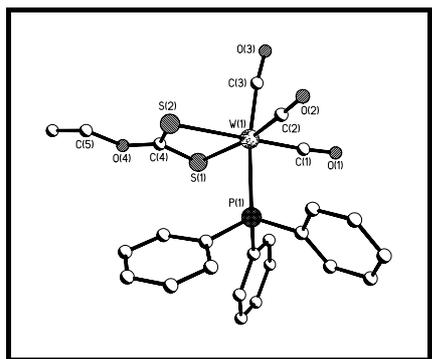


Abbildung 11: Struktur des Anions von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)] (**20a**)

Tabelle 23: Wichtige Bindungslängen und -winkel des Xanthogenat-Komplexes **20a**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	1.928(3)	C(1)-W(1)-C(2)	86.53(12)
W(1)-C(2)	1.931(3)	C(1)-W(1)-C(3)	84.24(13)
W(1)-C(3)	1.956(3)	C(2)-W(1)-C(3)	83.73(12)
C(1)-O(1)	1.174(4)	S(1)-W(1)-C(1)	105.16(9)
C(2)-O(2)	1.172(4)	S(1)-W(1)-C(2)	168.16(9)
C(3)-O(3)	1.166(4)	S(1)-W(1)-C(3)	95.36(9)
C(4)-S(1)	1.687(3)	S(2)-W(1)-C(1)	171.90(9)
C(4)-S(2)	1.686(3)	S(2)-W(1)-C(2)	100.61(9)
C(4)-O(4)	1.336(3)	S(2)-W(1)-C(3)	92.69(9)
W(1)-S(1)	2.6110(7)	P(1)-W(1)-C(1)	87.13(9)
W(1)-S(2)	2.5972(7)	P(1)-W(1)-C(2)	94.68(9)
W(1)-P(1)	2.5626(7)	P(1)-W(1)-C(3)	171.30(9)
		P(1)-W(1)-S(1)	87.94(2)
Eckpunkte	Torsionswinkel [°]	P(1)-W(1)-S(2)	96.01(2)
S(1)-C(4)-O(4)-C(5)	178.1(2)	S(1)-W(1)-S(2)	67.60(2)
S(2)-C(4)-O(4)-C(5)	171.7(3)	S(1)-C(4)-S(2)	118.39(17)
		W(1)-S(1)-C(4)	86.70(10)
		W(1)-S(2)-C(4)	87.19(10)
		O(4)-C(4)-S(1)	117.2(2)
		O(4)-C(4)-S(2)	124.4(2)

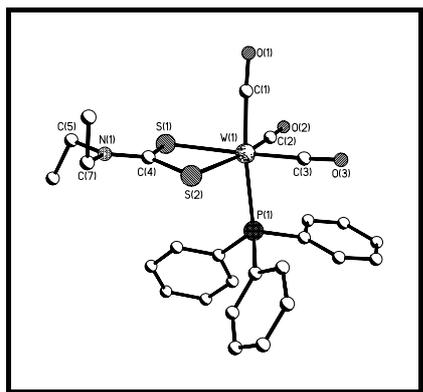


Abbildung 12: Struktur des Anions von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCNET₂)] (**20b**)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsparameter des Dithiocarbamat-Komplexes **20b**

Bindung	Abstand [pm]	Eckpunkte	Winkel[°]
W(1)-C(1)	1.965(5)	C(1)-W(1)-C(2)	87.90(2)
W(1)-C(2)	1.929(5)	C(1)-W(1)-C(3)	87.3(2)
W(1)-C(3)	1.941(5)	C(2)-W(1)-C(3)	90.5(2)
C(1)-O(1)	1.156(6)	S(1)-W(1)-C(1)	87.78(16)
C(2)-O(2)	1.178(7)	S(1)-W(1)-C(2)	99.52(18)
C(3)-O(3)	1.169(6)	S(1)-W(1)-C(3)	168.68(16)
C(4)-S(1)	1.716(4)	S(2)-W(1)-C(1)	92.78(16)
C(4)-S(2)	1.715(4)	S(2)-W(1)-C(2)	167.33(18)
C(4)-N(1)	1.334(5)	S(2)-W(1)-C(3)	102.21(16)
W(1)-S(1)	2.5895(11)	P(1)-W(1)-C(1)	173.33(6)
W(1)-S(2)	2.5817(10)	P(1)-W(1)-C(2)	90.62(14)
W(1)-P(1)	2.5412(10)	P(1)-W(1)-C(3)	86.23(14)
		S(1)-W(1)-S(2)	67.87(3)
Eckpunkte	Torsionswinkel [°]	P(1)-W(1)-S(1)	98.88(4)
S(1)-C(4)-N(1)-C(5)	2.9(6)	P(1)-W(1)-S(2)	90.11(3)
S(2)-C(4)-N(1)-C(5)	-177.8(3)	S(1)-C(4)-S(2)	114.6(2)
S(1)-C(4)-N(1)-C(7)	-174.5(3)	W(1)-S(1)-C(4)	88.32(14)
S(2)-C(4)-N(1)-C(7)	4.8(6)	W(1)-S(2)-C(4)	88.60(14)
		N(1)-C(4)-S(1)	122.4(3)
		N(1)-C(4)-S(2)	123.1(3)

Wie auch bei den Strukturen der Komplexe *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**) und *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**) liegt bei **20a** und **20b** eine verzerrt oktaedrische Geometrie vor. Sowohl der Xanthogenat- als auch der Dithiocarbamat-Ligand sind nahezu planar, was die Torsionswinkel belegen. Die in Schema 10 aufgezeigte Mesomerie gilt auch in den PPh₃-substituierten Komplexe **20a,b**. Die Carbonyl-Liganden sind, wie schon durch die IR- und ¹³C-NMR-Spektrendaten vermutet, facial angeordnet.

fac-[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)]⁻ wurde bereits als PPh₄⁺-Salz dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente der Neutralkomplex [W(CO)₃(py)₃] (py = Pyridin), die Reaktion wurde als Eintopfsynthese durchgeführt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den hier ermittelten Werten überein.^[74] Entgegen der beschriebenen geringen Labilisierung der CO-Liganden durch den Chelatliganden, was einen CO-Phosphan-Austausch in Aceton nicht möglich macht,^[74] verläuft die Reaktion in siedendem Acetonitril binnen zwei Stunden nahezu quantitativ.

Wird anstelle von PPh₃ das deutlich basischere Phosphan PMe₃ verwendet, so kann bereits in THF unter Rückfluß die Bildung von PMe₃-haltigen Komplexen beobachtet werden. Anders als bei PPh₃ kommt es aber nur bei der Umsetzung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)] (**19a**) mit PMe₃ zu dem erwarteten CO/Phosphan-Austausch. Wird hingegen *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (**18a**) als Edukt eingesetzt, kommt es zur Öffnung des Chelatringes. Eine Verlängerung der Reaktionszeit hat keinen Einfluß auf das Ergebnis. Gleichung 35 zeigt die Reaktion, Tabellen 25 und 26 enthalten wichtige spektroskopische Daten der neuen Komplexe.

Gleichung 35: Reaktion der Komplexe **18a,19a** mit PMe_3

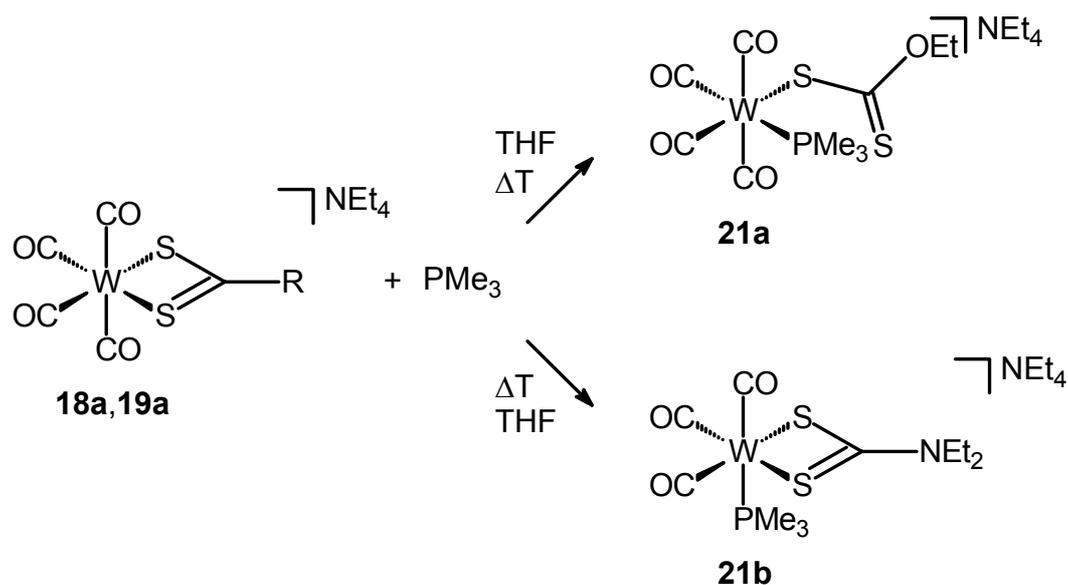


Tabelle 25: IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **21a,b**

Verb. (%)	IR [cm^{-1}] ^{a} ν (CO)	^{31}P -NMR [ppm] ^{b} ($^1J(\text{W,P})$)
21a (96)	1998 (m), 1882 (s), 1866 (s), 1824 (s)	-32.8 (220 Hz)
21b (76)	1883 (s), 1766 (s), 1746 (s)	-24.8 (190 Hz)
{a} in THF; {b} in $[\text{D}_6]$ -Aceton		

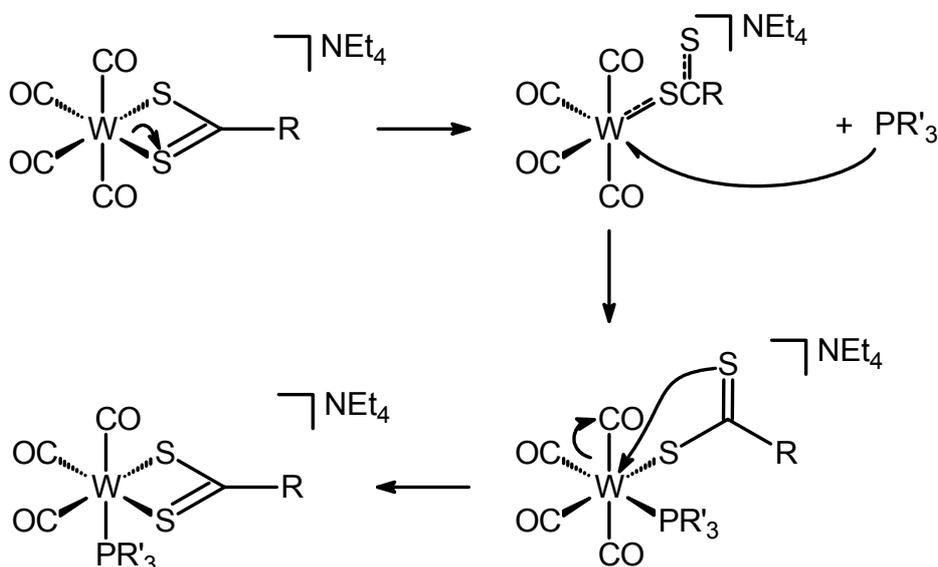
Tabelle 26: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **21a,b**

Verb.	^{13}C -NMR [ppm] ^{a}		
	<i>cisP</i> -CO ($^2J(\text{P,C})$)	<i>transP</i> -CO ($^2J(\text{P,C})$)	SSC ($^3J(\text{P,C})$)
21a	206.3 (9 Hz) ^{b} , 212.3 (5 Hz) ^{c}	212.3 (31 Hz)	227.2 (4 Hz)
21b	221.2 (6 Hz)	218.4 (49 Hz)	215.1 (4 Hz)
{a} in $[\text{D}_6]$ -Aceton; {b} <i>cisS</i> ; {c} <i>transS</i>			

Beide Komplexe können als gelbe Kristallpulver isoliert werden, die in polaren Lösungsmitteln wie THF, Aceton oder Acetonitril gut löslich sind. Unter Schutzgasatmosphäre sind sie über Wochen stabil, an Luft erfolgt jedoch rasche Zersetzung, was bei **21b** gut durch eine Farbänderung von gelb nach rot beobachtet werden kann. Vermutlich wird dabei der Komplex unter teilweiser Zersetzung von W(0) zu W(II) oxidiert. Bei der Reaktion von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**) mit PMe₃ und dem anschließenden Versuch der Kristallisation wurden rote Kristalle der Verbindung [W(CO)₂(PMe₃)(SSCNPh₂)₂] erhalten (s. Kapitel 9.10.). Die Struktur der Verbindung ist analog zu denen literaturbekannter Bis(dithiocarbamat)-Wolfram(II)-Komplexe.^[75] Auch hier zeigte sich die Oxidation durch eine Veränderung der Farbe von gelb nach rot, was zu dem Schluß führt, daß die PMe₃-substituierten Verbindungen deutlich luftempfindlicher sind als die PPh₃-Vertreter.

IR- und NMR-spektroskopische Daten sichern die *cis*-Anordnung des Phosphan- und η¹-Xanthogenat-Komplexes in **21a**, während **21b** als facialer Tricarbonyl-Komplex analog zu **20a,b** vorliegt. Wird die Reaktion von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)] (**19a**) mit PMe₃ bei 20 °C durchgeführt, so ist nach drei Stunden im Reaktionsgemisch neben dem Produkt *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)(SSCNEt₂)] (**21b**) auch der Tetracarbonylkomplex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC(S)NEt₂)] IR- als auch ³¹P-NMR-spektroskopisch detektierbar. Eine Isolation gelingt jedoch nicht. Mit diesen Daten kann jedoch eine Vermutung bezüglich des Reaktionsmechanismus der CO-Substitution angestellt werden (Schema 11).

Schema 11: Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der Komplexe *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCR)] mit Phosphanen

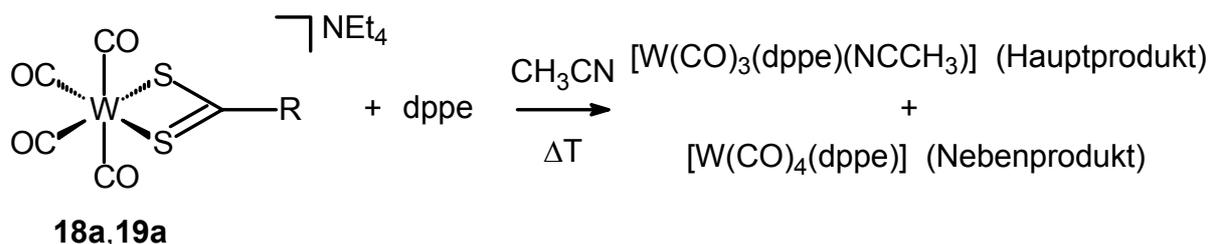


Im ersten Schritt der Reaktion kommt es vermutlich zu einer Öffnung des gespannten Chelatringes. Die intermediär auftretende 16-Valenzelektronen-Zwischenstufe wird durch Lösungsmittel oder π -Donierung vom noch gebundenem Schwefel stabilisiert. Der anschließende Angriff des Phosphans ist irreversibel und führt zu der Zwischenstufe $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)(\text{SC}(\text{S})\text{R})]$, die im Falle von $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}(\text{S})\text{OEt})]$ (**21a**) isoliert werden kann und bei der Reaktion von PMe_3 mit $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNET}_2)]$ spektroskopisch nachweisbar ist. Das freie Schwefelatom der Dithiocarboxylat-Gruppe kann anschließend wieder am Wolfram angreifen und unter Verdrängung einer Carbonyl-Gruppe den Chelatring wieder schließen.

Ist das Zentralmetall zu elektronenreich, wie wohl im Falle von **21a**, kann dieser Angriff nicht mehr stattfinden und die Reaktion bleibt auf der Tetracarbonyl-Zwischenstufe stehen. Insgesamt handelt es sich wohl um einen dissoziativen Reaktionsmechanismus.

Bei der Verwendung des Chelatphosphans dppe kommt es wieder zu einem anderen Reaktivitätsverhalten der Komplexe **18a** und **19a**. Unabhängig vom Lösungsmittel lassen sich IR-spektroskopisch nur neutrale Tri- und Tetracarbonyl-Komplexe aufgrund der CO-Valenzschwingungen detektieren. Bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel lassen sich die Produkte eindeutig identifizieren (Gleichung 36).

Gleichung 36: Reaktion von **18a,19a** mit dppe



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Die Produkte konnten durch Vergleich der IR- und NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten ($[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})]^{[76]}$, $fac\text{-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)]^{[77]}$) eindeutig charakterisiert werden. Spektroskopisch konnte kein Hinweis auf Xanthogenat- bzw.

Dithiocarbamat-haltige Produkte gefunden werden. Da der erste Schritt der Reaktion wohl dem der Umsetzung mit monodentaten Phosphanen gleicht, kann Schema 11 für die Erklärung der Produktbildung herangezogen werden. Auf der Zwischenstufe $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-dppe})(\text{SC}(\text{S})\text{R})]$ gibt es mehrere denkbare Folgereaktionen: dppe-Chelatringbildung unter Verdrängung des Schwefelliganden sowie Ausbildung von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})]$, Bildung von $fac\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{SC}(\text{S})\text{R})]$ und anschließender $\text{SC}(\text{S})\text{R}^-/\text{NCCH}_3$ -Austausch oder das Auftreten einer intermediären $fac\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-dppe})(\text{NCCH}_3)(\text{SC}(\text{S})\text{R})]$ -Stufe, die dann unter Verdrängung des Schwefelliganden zu $fac\text{-}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)]$ führt. Welche der denkbaren Zwischenstufen durchlaufen wird, ist nicht zu klären, da spektroskopisch keine Hinweise auf eines der Intermediate gefunden werden konnten.

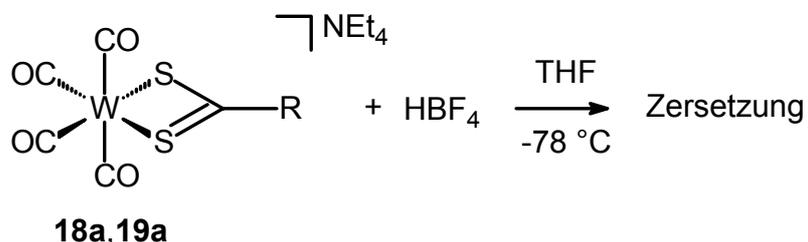
Daß der Xanthogenat- bzw. Dithiocarbamat-Chelatligand relativ leicht abspaltbar ist, zeigten schon frühere Ergebnisse,^[32,35] so daß die hier erzielten Resultate keineswegs überraschend sind. Grund für die für einen Chelatliganden ungewöhnliche einfache Substitution ist wohl der sehr gespannte Vierring, der einfach zu öffnen ist. Durch die Delokalisierung der negativen Ladung ist der dann nur noch einzähnig gebundene Ligand nicht mit einem anionischen Thiolat-Liganden vergleichbar. Vielmehr liegt durch Mesomerie eine Grenzform vor, die den Liganden als Intermediat zwischen Thiolat- und Thienon-Ligand ausweist. Dies erleichtert die vollständige Abspaltung des Xanthogenat- bzw. Dithiocarbamat-Chelatliganden.

4.6.2. Reaktivität der Wolfram-Komplexe $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$ (18a,19a) gegenüber Elektrophilen

Xanthogen- und Dithiocarbamidsäuren sind meist unbeständig, die Ester bedingt haltbar. Protonierung bzw. Alkylierung der Xanthogenat- bzw. Dithiocarbamat-Komplexe **18a,19a** könnte somit einen einfachen Weg zur Synthese dieser Substanzklassen darstellen. Aus diesem Grund wurden die Komplexe mit HBF_4 bzw. MeI oder $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ umgesetzt. Die Protonierung mit HBF_4 führt zu einem nicht identifizierbaren Produktgemisch, während die Alkylierungsversuche mit MeI hauptsächlich zu dem literaturbekannten Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{I}]$ führen.^[7] Wird die Methylierung mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ durchgeführt, so ist neben $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ein neutraler Komplex mit $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment IR-spektroskopisch zu detektieren. Gleichung 37 zeigt die Resultate der Protonierung, Gleichung 38 faßt die Ergebnisse der

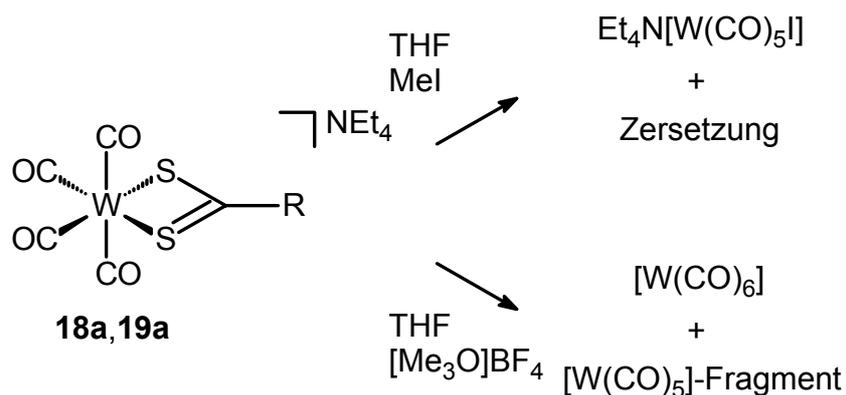
Methylierungsversuche zusammen.

Gleichung 37: Reaktion von **18a,19a** mit HBF_4



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Gleichung 38: Reaktion von **18a,19a** mit Methylierungsreagenzien



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Keine der Reaktionen führt zu den gewünschten Produkten. Bemerkenswert ist, daß sich bei den Methylierungsreaktionen nur Hinweise auf Komplexe des Typs $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ finden lassen, obwohl die Tetracarbonyl-Komplexe **18a,19a** als Edukte eingesetzt wurden. Die Tendenz zur Zersetzung ist bereits früher beschrieben worden,^[32] ein Grund hierfür ist nicht ersichtlich.

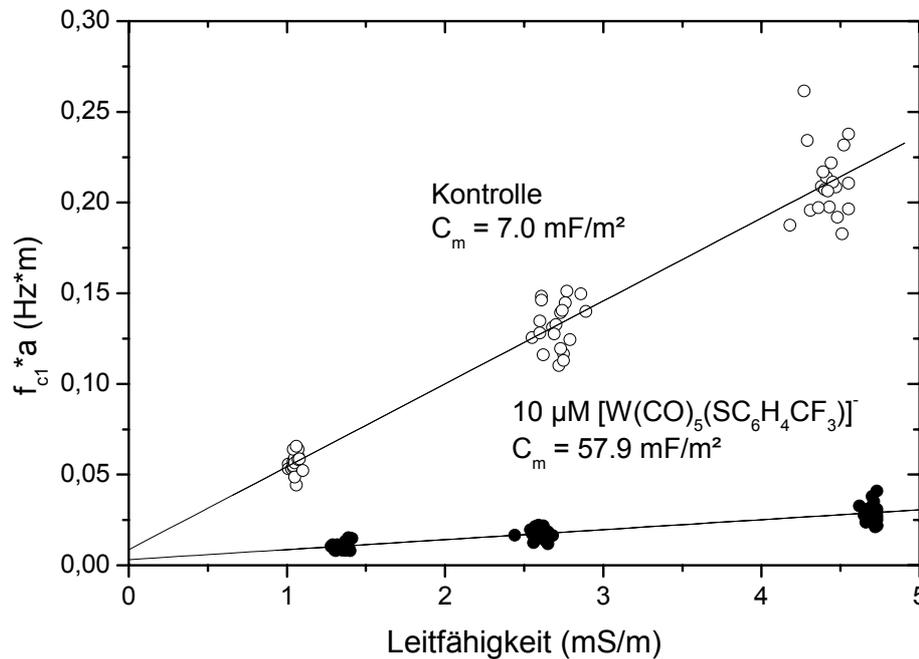
4.7. Ergebnisse der Elektrorotations-Messungen

Um den Einfluß der Carbonyl-Komplexe auf die Zellmembranen zu testen, wurden Maus-Myeloma-Zellen (Sp2-Zellen) und Jurkat-Zellen in einem hypoosmolaren Inositol-Medium (150 mOsm; 150 mmol/l Inosit) mit einer Lösung der entsprechenden Komplexe behandelt. Durch die Verwendung des hypotonischen Mediums, also einer geringeren Teilchenkonzentration außerhalb der Zelle im Vergleich zum inneren Zellmedium, kommt es zu einem Einfluß von Wasser in die Zelle, um den unterschiedlichen osmotischen Druck zu kompensieren. Infolgedessen schwellen die Zellen an, Membranfaltungen und Mikrovilli verschwinden.^[78] Durch diesen Effekt kann die Zelle als Kugel angenähert werden, wodurch z. B. die Schwankungen der flächenspezifischen Membrankapazität C_m deutlich verringert werden können.

Um die Effekte des Zellradius a auf die charakteristische Frequenz f_{c1} zu berücksichtigen, wurde das Produkt aus der Frequenz und dem Zellradius, $f_{c1} \cdot a$, gegen die Leitfähigkeit des verwendeten Mediums σ_e aufgetragen.^[79] Bei den untersuchten Komplexen **4a-c** zeigte sich bei der Bestimmung der mittleren Plasmamembraneigenschaften von Sp2-Zellen mit Hilfe der Kompensationsmethode eine qualitativ ähnliche lineare Abhängigkeit, während für den PMe_3 -substituierten Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**11a**) überhaupt keine Änderung gegenüber dem Kontrollexperiment zu erkennen war. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen mit $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**4a**) genauer beschrieben, da hier die deutlichsten Effekte zu sehen waren. $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3\text{m},\text{m}'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) und $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**) zeigten qualitativ ähnliche Ergebnisse, aber nicht so stark ausgeprägt. Graph 1 zeigt das Ergebnis der Kontrollmessung ohne Wolfram-Komplex sowie der Messung in Gegenwart von 10 μM **4a**.

Die Feldfrequenz, welche die schnellste Antifeldrotation (f_{c1}) induziert, der Zellradius (a) und die Leitfähigkeit des Mediums (σ_e) wurden für jede Zelle aufgezeichnet. Dargestellt sind Daten der Kontrollzellen (weiße Kreise, $n = 60$ Zellen, $\langle a \rangle = 8.3 \pm 0.7 \mu\text{m}$ (Mittelwert \pm SD)) und Daten der mit 10 μM $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]^-$ behandelten Zellen (schwarze Kreise, $n = 60$, $\langle a \rangle = 8.2 \pm 0.9 \mu\text{m}$). Die durchschnittliche Membrankapazität C_m und -leitfähigkeit G_m der Kontrollzellen betragen $C_m = 7.0 \pm 0.1 \text{ mF/m}^2$ bzw. $G_m = 46 \pm 21 \text{ S/m}^2$. Für die mit Komplex **4a** behandelten Zellen betragen $C_m = 58 \pm 4 \text{ mF/m}^2$ und $G_m = 140 \pm 49 \text{ S/m}^2$.

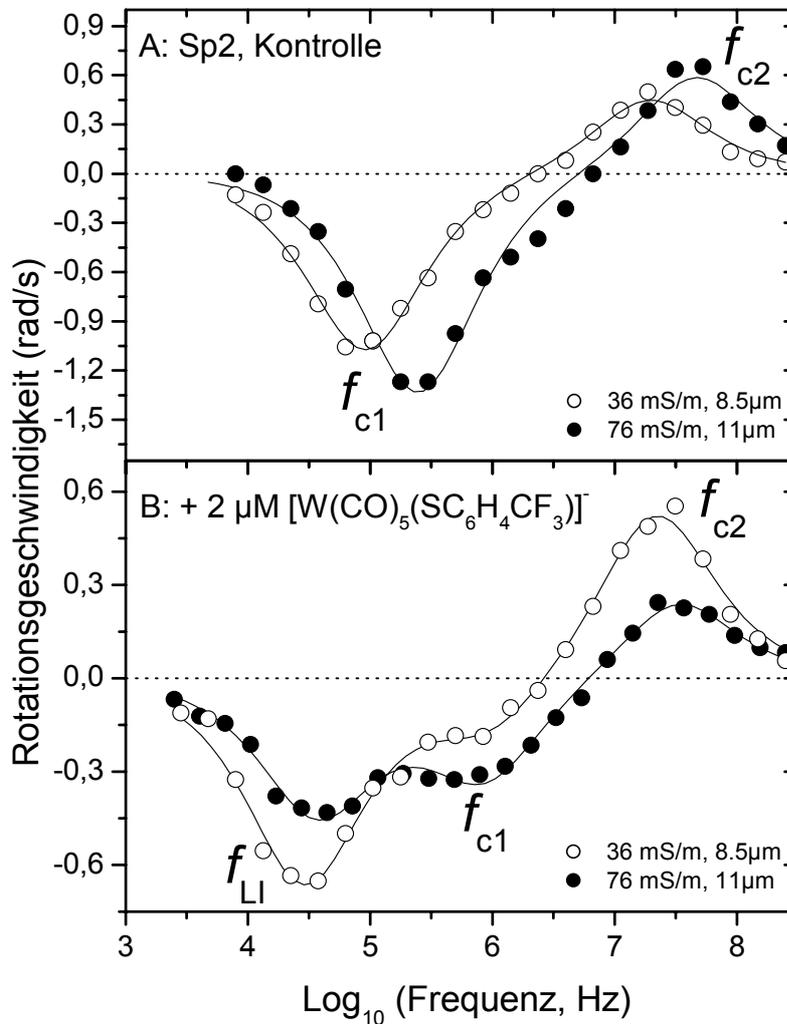
Graph 1: Ergebnis der Messung der Antifeld-Rotation f_{c1} mit unbehandelten (weiße Kreise) und mit **4a** behandelten (schwarze Kreise) Sp2-Zellen



Durch die Behandlung der Zellen mit einer Lösung von 10 μM **4a** erhält man einen sehr hohen Wert für die Membrankapazität ($C_m = 57.9 \text{ mF/m}^2$). Die Kapazitätserhöhung $\Delta C_m = 50.9 \text{ mF/m}^2$ im Vergleich mit unbehandelten Zellen ermöglicht eine Abschätzung der Oberflächendichte (N_t) der adsorbierten Ionen. Durch die Gleichung $N_t = 2\Delta C_m \cdot \text{RT}/Fz$ läßt sich eine Oberflächendichte von ca. 27 nmol mobiler Ladungen **4a** pro m^2 Plasmamembran errechnen.

Wird die Feldfrequenz nicht beim Maximum der Antifeldrotation gehalten, sondern von 1000 Hz bis einige MHz durchgestimmt, erhält man die typischen Rotationsspektren mit Antifeld-Peak f_{c1} und Cofeld-Peak f_{c2} in Abhängigkeit der unterschiedlichen Leitfähigkeit des Mediums. Aus den Kontrollexperiment können die cytosolische Dielektrizitätskonstante ϵ_i und die cytosolische Leitfähigkeit σ_i für die unbehandelten Zellen abgeleitet werden (Graph 2A). Wird dasselbe Experiment mit Sp2-Zellen durchgeführt, die mit $2\mu\text{M}$ $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**4a**) behandelt wurden, kommt es zu einer drastischen Änderung des Rotationsspektrums. Während für die Kontrollzellen bei einer Leitfähigkeit von 76 mS/m ein einzelner Antifeld-Peak bei ca. 250 kHz gefunden wird, zeigt das Rotationsspektrum für die behandelten Zellen zwei gut aufgelöste Antifeld-Peaks, einer bei im Vergleich zum Kontrollexperiment niedrigeren Frequenz von ca. 40 kHz, der zweite die höherer Frequenz von etwa 1 MHz (Graph 2B).

Graph 2A und 2B: Typische Rotationsspektren von Kontrollzellen (A) und von mit $2 \mu\text{M}$ $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**4a**) behandelten Zellen (B) bei Mediumsleitfähigkeiten von $36 \text{ mS}/\text{m}$ (weiße Kreise) und $76 \text{ mS}/\text{m}$ (schwarze Kreise)



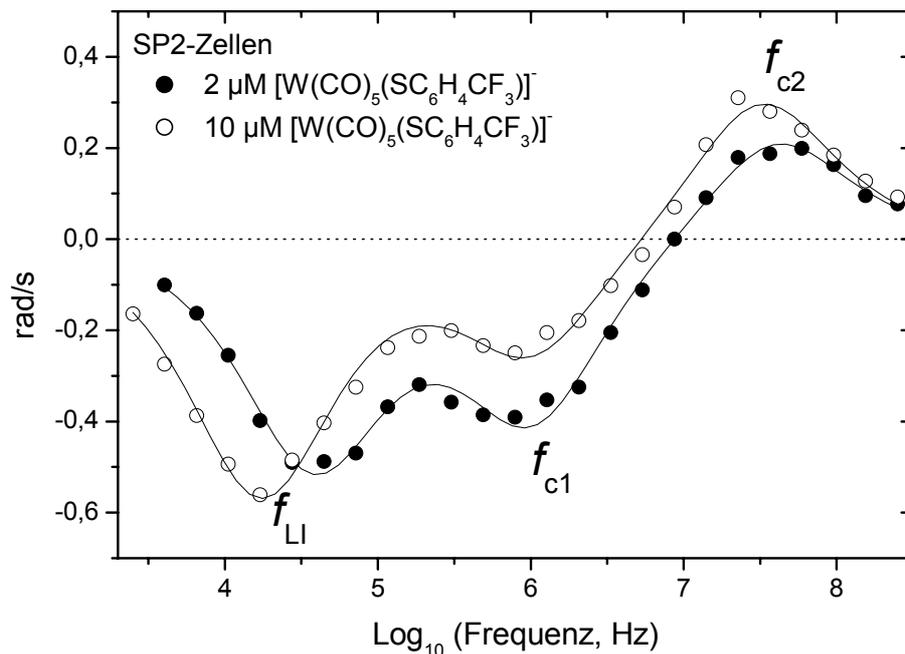
Die Kurven sind die besten Fits der experimentellen Daten, berechnet anhand des Single-Shell Model (Kontrolle, A) bzw. des Mobile-Charge Model (behandelte Zellen, B). Um die Anzahl unbekannter Parameter zu reduzieren, wurden $C_m = 7 \text{ mF}/\text{m}^2$ und $G_m = 46 \text{ S}/\text{m}^2$ angenommen. Beide Werte lieferte die Kompensationsmethode (Graph 1). Die Parameter für die lipophilen Ionen sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Wird bei einer niedrigeren Leitfähigkeit gemessen, so überwiegt der f_{LI} -Antifeld-Peak (LI = Lipophile Ionen), der f_{c1} -Antifeld-Peak ist nur noch als schwache Schulter zu erkennen. Die gemessenen f_c -Daten aus Graph 1 repräsentieren also nicht den wirklichen f_{c1} -Peak, sondern werden durch den f_{LI} -Peak bestimmt.

Werden Rotationsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen von **4a** bei gleicher

Leitfähigkeit des Mediums durchgeführt, so kommt es zu einer Verschiebung des f_{LI} -Peaks zu niedrigeren Frequenzen, während die weiteren charakteristischen Signale f_{c1} und f_{c2} bei ungefähr gleichen Frequenzen bleiben (Graph 3).

Graph 3: Rotationsspektren einzelner Sp2-Zellen in Gegenwart von $2 \mu\text{M}$ (schwarze Symbole) und $10 \mu\text{M}$ $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**4a**) (weiße Symbole). Beide Spektren wurden bei einer Leitfähigkeit von etwa 76 mS/m aufgenommen



Die aus den Messungen gewonnenen experimentellen Daten sind für die Komplexe **4a-c** in Tabelle 27 zusammengefasst. Wie zuvor schon erwähnt, zeigen die Komplexe alle ein qualitativ ähnliches Verhalten, wobei **4a** die stärksten Effekte zeigt. Im Gegensatz dazu ist für **11a** überhaupt kein Effekt zu beobachten.

Tabelle 27: Parameter unterschiedlicher Wolframcarbonylanionen in der Plasmamembran von Sp2-Zellen.

$\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$	$n^{(a)}$	$c \text{ (}\mu\text{M)}^{(b)}$	$N_t \text{ (nmol/m}^2)^{(c)}$	$\beta = N_t/2c \text{ (}\mu\text{m)}^{(c)}$	$k_i \text{ (10}^5 \text{ s}^{-1})^{(c)}$
$\text{C}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3$ (4a)	6	0.1	4.4 ± 1.8	22.1 ± 6.4	8.7 ± 0.9
	5	0.5	6.3 ± 1.7	6.3 ± 1.7	6.8 ± 1.4
	4	1	6.1 ± 0.7	3.0 ± 0.4	5.9 ± 1.2
	10	2	10.3 ± 1.1	2.6 ± 0.3	3.2 ± 0.3
	5	10	21.9 ± 4.3	1.1 ± 0.2	1.9 ± 0.4
$\text{C}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2$ (4b)	26	10	4.2 ± 0.5	0.2 ± 0.02	3.3 ± 0.4
$\text{C}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3$ (4c)	19	10	5.0 ± 0.4	0.3 ± 0.02	2.8 ± 0.4
^(a) n = Anzahl der Experimente; ^(b) c = äußere Konzentration der Anionen; ^(c) Mittelwerte \pm Standardabweichung von n unabhängigen Messungen; <i>cis</i> - $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (11a) zeigte bei Konzentrationen zwischen 10-500 μM keine detektierbaren Effekte					

Aus den Rotationsdaten einzelner Zellen konnten die spezifische Oberflächenkonzentration N_t , der Verteilungskoeffizient $\beta = N_t/2c^{-1}$ sowie die Translokationskonstante k_i der mobilen Ladungen der lipophilen Carbonylwolframate **4a-c** in der Plasmamembran von Sp2-Zellen berechnet werden. Daß im Gegensatz dazu der PMe_3 -substituierte Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**11a**) überhaupt keine meßbaren Effekte zeigt, kann darauf zurückgeführt werden, daß der Komplex nicht in der Plasmamembran adsorbiert wird und/oder daß er nicht schnell genug durch die Membran wandert, um mit der Elekrorotationsmethode detektiert zu werden.

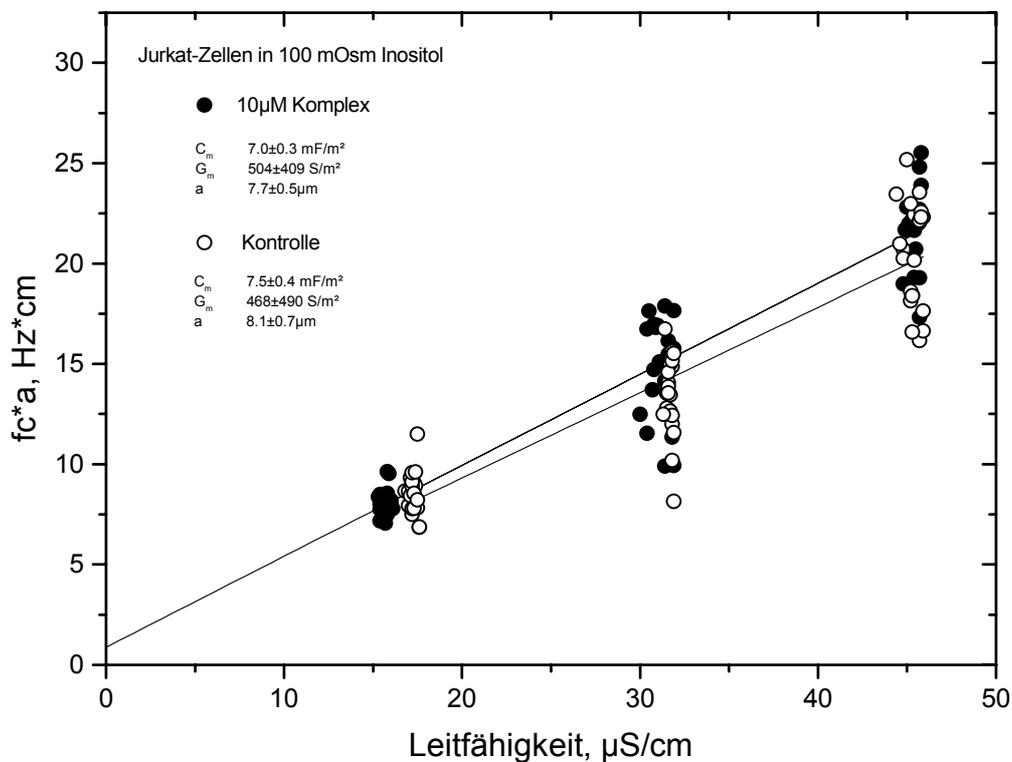
Die Adsorption der Komplexe **4a-c** zeigt ein eher unerwartetes Ergebnis. Durch die drei CF_3 -Gruppen in $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**) sollte eine höhere Lipophilie im Gegensatz zu $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**4a**) erwartet werden. Die Effekte auf die Elekrorotationsmessungen sollten also in der Reihenfolge **4c** > **4b** > **4a** abnehmen, wenn die Lipophilie und damit die Adsorption in die Membran der ausschlaggebende Faktor wäre. Überraschenderweise ist der Lipophilieabfall mit **4a** > **4b** \cong **4c** genau umgekehrt, weswegen für die Messungen mit

$\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) und $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**) deutlich höhere Konzentrationen benötigt wurden. Im Gegensatz dazu reichte bei $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p-\text{CF}_3)]$ (**4a**) bereits eine Konzentration von $0.1 \mu\text{M}$, um einen meßbaren Effekt zu erreichen (vergl. Tab. 28).

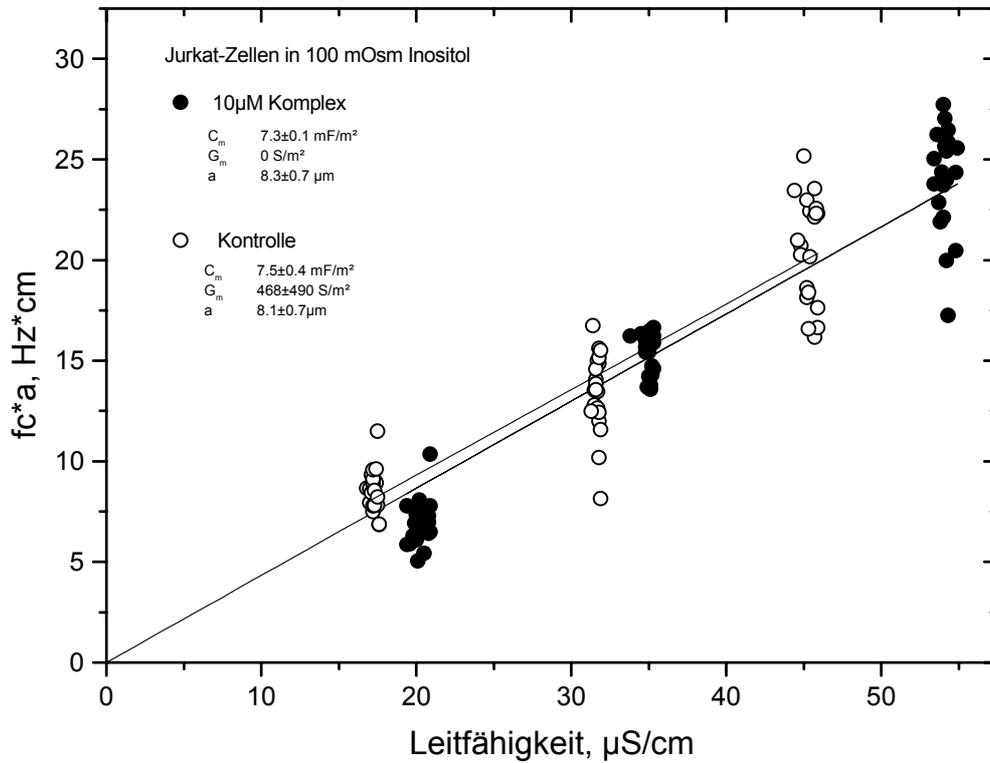
Dennoch translozieren die Komplexe **4a-c** alle um fast eine Größenordnung schneller ($k_i = (1.9-8.7) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) als das $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{F}_5)]^-$ -Anion ($k_i = (0.4-1.6) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).^[80] Dies ist im Einklang mit früheren Ergebnissen, wonach die Substitution von Fluor durch CF_3 -Gruppen in $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in einem merklichen Anstieg der Translokationsrate in einer künstlichen Membran resultierte.^[81]

Weiterhin wurden Jurkat-Zellen mit den Komplexen *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PTA})(\text{SPh})]$ (**15**) sowie *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$ (R = OEt **18a**, NEt_2 **19a**) behandelt. Die vorläufigen Resultate deuten darauf hin, daß diese Komplexe keine Effekte in Elektrorotationsmessungen zeigen (Graph 4 und 5).

Graph 4: Ergebnis der Messung der Antifeld-Rotation f_{c1} mit unbehandelten (weiße Kreise) und mit **18a** behandelten (schwarze Kreise) Jurkat-Zellen



Graph 5: Ergebnis der Messung der Antifeld-Rotation f_{c1} mit unbehandelten (weiße Kreise) und mit **19a** behandelten (schwarze Kreise) Jurkat-Zellen



5. Experimentaltteil

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 mit einem 9000 Thermo-Analyser und einem 910 Differential Scanning Calorimeter der Firma DuPont Instruments durch dynamische Differenzcalorimetrie nach DTA-Art im Labor für instrumentelle Analytik des Institutes für Anorganische Chemie. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg nach den üblichen Verbrennungsmethoden mit einem CHNS-932 der Firma Leco Instruments bestimmt. Durch unvollständige Verbrennung der CF₃-Gruppen werden z. T. deutlich niedrigere Kohlenstoffwerte erhalten. Die kursiv eingefügten Prozentangaben geben den berechneten Kohlenstoffgehalt abzüglich der CF₃-Gruppe(n) an.

5.3. Spektroskopische Methoden

Für Kernresonanzmessungen standen die Spektrometer Jeol JNM-LA 300 (¹H, Meßfrequenz 300.4 MHz, ¹³C, Meßfrequenz 75.45 MHz, ³¹P, Meßfrequenz 121.5 MHz) und Bruker AMX 400 (¹H, Meßfrequenz 400.1 MHz, ¹³C, Meßfrequenz 100.6 MHz, ³¹P, Meßfrequenz 162.0 MHz, ¹⁹F Meßfrequenz 376.5 MHz) zur Verfügung. Nicht immer konnten die Wolfram-Satelliten detektiert werden. Chemische Verschiebungen sind auf die üblichen Standards TMS (¹H, ¹³C), 85% H₃PO₄ (³¹P)

bzw. CFCl_3 (^{19}F) bezogen. Die IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 25 aufgenommen.

5.4. Röntgenstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturbestimmungen 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. Methoden zur Messung der Elektrorotation

Die Messungen wurden mit eigens dafür entwickelten Mikrostrukturen im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Zimmermann am Lehrstuhl für Biotechnologie der Universität Würzburg vorgenommen. Durchgeführt wurden die Messungen mit Maus-Myeloma Sp2/0-Ag 14 Zellen oder Jurkat-Zellen bei verschiedenen Konzentrationen in einem Frequenzbereich von 100 Hz bis 150 MHz.

5.6. Lösungsmittel

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

5.7. Ausgangsverbindungen

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

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol (**1c**)^[57]

Mesitylthiol (**1f**)^[58]

Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**)^[7]

Et₄N[SSCPh]^[82]

Alle Dithiocarbamate und Xanthogenate^[25]

5.8. Beschreibung der Versuche

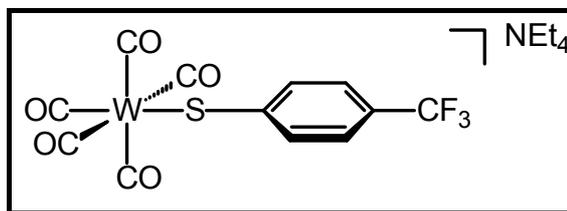
5.8.1. Darstellung der Wolframpentacarbonylthiolat-Komplexe (4a-c)

Versuch 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einer Mischung aus 10 ml THF und 3 ml Ethanol wurden 490 mg (1.00 mmol) Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) vorgelegt. Die gelbe Mischung wurde mit einer Lösung des entsprechenden Natriumthiolats, dargestellt aus 1.10 mmol Thiol und 27 mg (1.20 mmol) Natrium in 3 ml Ethanol, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei 20 °C gerührt, wobei die Lösung sich braun färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 12 ml Aceton/Diethylether (2:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Es wurde noch 2 mal mit je 9 ml Aceton/Diethylether (2:1) gewaschen, danach wurden die braunen Lösungen vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 mal mit je 8 ml Diethylether/Petrolether 50/70 (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 2: Darstellung von Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 1 unter Verwendung von 196 mg *p*-Trifluormethylthiophenol. Ausbeute: 530 mg (0.840 mmol, 84%) gelbes Kristallpulver, Smp. 64 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.38 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.48 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.20 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H arom.), 7.54 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 121.6 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *p*-C₆H₄), 124.1 (q, ³J(F,C) = 4 Hz; *m*-C₆H₄), 126.5 (q, ¹J(F,C) = 270 Hz; CF₃), 134.0 (s; *o*-C₆H₄), 160.1 (s; *i*-C₆H₄), 201.0 (s,

$^1J(W,C) = 127 \text{ Hz}$; *cis*-CO), 204.2 (s) , $^1J(W,C) = 157 \text{ Hz}$; *trans*-CO).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -61.6 \text{ (s)}$.

IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2055 \text{ cm}^{-1} \text{ (w)}$, $1961 \text{ cm}^{-1} \text{ (w, b)}$, $1913 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}$, $1866 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.

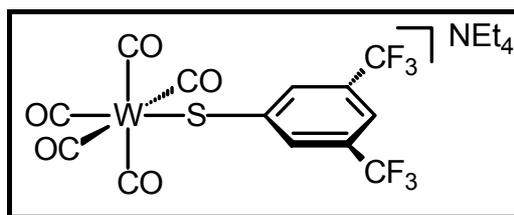
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_5\text{SW}$ (631.32)

ber. C 38.05, H 3.83, N 2.22, S 5.08; (C 36.15)

gef. C 37.43, H 3.90, N 2.22, S 5.00.

Versuch 3: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 1 unter Verwendung von 272 mg *m,m'*-Bis(trifluormethyl)thiophenol. Ausbeute 560 mg (0.800 mmol, 80%) gelbes Kristallpulver, Smp. $44 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.38 \text{ (tt)}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{N,H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 12 H; NCH_2CH_3), 3.48 (q) , $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, 8 H; NCH_2CH_3), $7.20\text{-}7.23 \text{ (m)}$, 1 H, *p*- C_6H_3), $7.90\text{-}7.93 \text{ (m)}$, 2 H, *o*- C_6H_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.6 \text{ (s)}$; NCH_2CH_3), 53.0 (t) , $^2J(\text{N,C}) = 3 \text{ Hz}$; NCH_2CH_3), 113.1 (m) ; *p*- C_6H_3), 125.0 (q) , $^1J(\text{F,C}) = 272 \text{ Hz}$; CF_3), 130.3 (q) , $^2J(\text{F,C}) = 32 \text{ Hz}$; *m*- C_6H_3), 133.5 (m) ; *o*- C_6H_3), 158.4 (s) ; *i*- C_6H_3), 200.7 (s) , $^1J(\text{W,C}) = 128 \text{ Hz}$; *cis*-CO), 203.9 (s) , $^1J(\text{W,C}) = 157 \text{ Hz}$; *trans*-CO).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -63.5 \text{ (s)}$.

IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2057 \text{ cm}^{-1} \text{ (w)}$, $1965 \text{ cm}^{-1} \text{ (w, b)}$, $1916 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}$, $1867 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$.

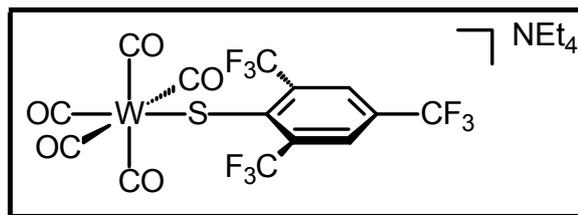
$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{NO}_5\text{SW}$ (699.32)

ber. C 36.07, H 3.32, N 2.00, S 4.59; (C 32.63)

gef. C 35.81, H 3.56, N 2.02, S 4.59.

Versuch 4: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 1 unter Verwendung von 346 mg *o,o',p*-Tris(trifluormethyl)thiophenol. Ausbeute 737 mg (0.960 mmol, 96%) dunkelgelbes Kristallpulver, Smp. $59 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, $20 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.39 \text{ (tt)}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{N,H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 12 H; NCH_2CH_3), 3.49 (q) , $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 8 H; NCH_2CH_3), 7.94 (s) , 2 H; *m*-

C₆H₂).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 123.8 (q, ²J(F,C) = 34 Hz; *p*-C₆H₂), 124.6 (q, ¹J(F,C) = 274 Hz; *o,o'*-CF₃), 124.8 (q, ¹J(F,C) = 271 Hz; *p*-CF₃), 126.5 (m; *m*-C₆H₂), 139.0 (q, ²J(F,C) = 28 Hz; *o*-C₆H₂), 165.6 (s; *i*-C₆H₂), 201.1 (s, ¹J(W,C) = 128 Hz; *cis*-CO), 204.0 (s, ¹J(W,C) = 161 Hz; *trans*-CO).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -60.6 (s; *o,o'*-CF₃), -62.9 (s; *p*-CF₃).

IR (THF): ν (CO) = 2059 cm⁻¹ (w), 1964 cm⁻¹ (w, b), 1919 cm⁻¹ (s), 1861 cm⁻¹ (m).

C₂₂H₂₂F₉NO₅SW (767.32)

ber. C 34.44, H 2.89, N 1.83, S 4.18; (C 29.74)

gef. C 33.35, H 3.07, N 1.82, S 4.31.

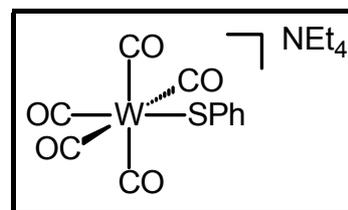
5.8.2. Darstellung der Wolframpentacarbonylthiolat-Komplexe (4d-f)

Versuch 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 3 ml Ethanol wurden 1.30 mmol des entsprechenden Thiols vorgelegt und 30 mg (1.30 mmol) Natrium zugegeben. Nachdem das Natrium aufgelöst war, wurde eine Lösung von 490 mg (1.00 mmol) Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) in 10 ml THF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 20 °C gerührt, wobei die Lösung sich braun färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml THF aufgenommen und über Kieselgel/Celite filtriert. Es wurde noch 2 mal mit je 5 ml THF gewaschen, danach wurden die braunen Lösungen vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 6: Darstellung von Et₄N[W(CO)₅(SPh)] (**4d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 5 unter Verwendung von 150 µl (161 mg) Thiophenol. Ausbeute 400 mg (0.710 mmol, 71%) dunkelgelbes Kristallpulver. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[11]

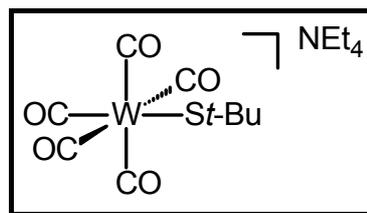


IR (THF): ν (CO) = 2054 cm⁻¹ (w), 1911 cm⁻¹ (s), 1862 cm⁻¹ (m).

C₁₉H₂₅NO₅SW (563.31)

Versuch 7: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{St-Bu})]$ (**4e**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 5 unter Verwendung von 150 μl (120 mg) *t*-Butylthiol. Ausbeute 345 mg (0.635 mmol, 64%) gelbes Kristallpulver, Smp. 52 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.32$ (s, 9 H;

$\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 1.40 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.50 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.7$ (s; NCH_2CH_3), 37.3 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 38.3 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 202.9 (s, $^1J(\text{W,C}) = 126$ Hz; *cis*-CO), *trans*-CO durch Lösungsmittel verdeckt.

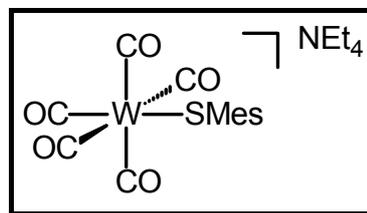
IR (THF): ν (CO) = 2049 cm^{-1} (w), 1947 cm^{-1} (w, b), 1917 cm^{-1} (sh), 1900 cm^{-1} (s), 1855 cm^{-1} (m).

C₁₇H₂₉NO₅SW (543.32)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 8: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SMes})]$ (**4f**)

Die Darstellung erfolgt analog Versuch 5 unter Verwendung von 200 mg Mesitylthiol. Ausbeute 305 mg (0.504 mmol, 50%) rotbraunes Kristallpulver, Smp. 44 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.37$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 2.11 (s, 3 H; *p*-CH₃), 2.49 (s, 6 H; *o*-CH₃), 3.46 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 6.69 (s, b, 2 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 20.9 (s; *p*-CH₃), 23.6 (s; *o*-CH₃), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 127.9 (s; *m*-C₆H₂(CH₃)₃), 130.7 (s; *p*-C₆H₂(CH₃)₃), 142.0 (s; *o*-C₆H₂(CH₃)₃), 148.0 (s; *i*-C₆H₂(CH₃)₃), 201.7 (s; $^1J(\text{W,C}) = 127$ Hz; *cis*-CO), 204.4 (s; $^1J(\text{W,C}) = 158$ Hz; *trans*-CO).

IR (THF): ν (CO) = 2051 cm^{-1} (w), 1951 cm^{-1} (w, b), 1910 cm^{-1} (s), 1855 cm^{-1} (m).

C₂₂H₃₁NO₅SW (605.39)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

5.8.3. Versuch der Darstellung der Bis(thiolat)-Komplexe *cis*- $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SR})_2]$

Versuch 9: Darstellungsversuche ausgehend von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**)

In 3 ml Ethanol wurde eine Thiolat-Lösung aus 50 mg (2.17 mmol) Natrium und 2.20 mmol Thiol (400 mg *p*-Trifluormethylthiophenol (**1a**) bzw. 520 mg *m,m'*-Bis(trifluormethyl)thiophenol (**1b**)) dargestellt. Die Lösung wurde zu einer Lösung aus 490 mg (1.00 mmol) $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) in 6 ml THF gegeben und die Reaktionsmischung 24 Stunden bei 20 °C und anschließend 6 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionen wurden IR-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde eine Mischung aus $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a** bzw. **4b**) und $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8]$ (**5a** bzw. **5b**) detektiert. Verlängerung der Reaktionszeiten sowie Erhöhungen der Konzentrationen an Thiolat führten zu keiner weiteren Umsetzung. Die Gemische sind nicht zu trennen, anhand der CO-Schwingungen konnten die dimeren Tetracarbonylkomplex (**5a,b**) aber identifiziert werden.

IR (5a) (THF): $\nu(\text{CO}) = 1990 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1888 cm^{-1} (s, b), 1846 cm^{-1} (m), 1806 cm^{-1} (m).

IR (5b) (THF): $\nu(\text{CO}) = 1993 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1893 cm^{-1} (s, b), 1850 cm^{-1} (m), 1811 cm^{-1} (m).

Versuch 10: Darstellungsversuche ausgehend von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a,b**)

Eine Lösung der entsprechenden Wolfram-Komplexes **4a,b** in 10 ml Acetonitril wurde mit einem 10%igen Überschuß an Thiol **1a,b** versetzt. Anschließend wurden 1.0 Äquivalente wäßrige $\text{Et}_4\text{N}[\text{OH}]$ zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionen wurden IR-spektroskopisch verfolgt. In beiden Fällen liessen die CO-Valenzschwingungen vermuten, daß es sich bei den gebildeten Komplexen um Tricarbonylkomplexe (**7a,b**) handelte.

IR (7a) (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 1863 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1741 cm^{-1} (m, b).

IR (7b) (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 1868 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1750 cm^{-1} (s, b).

5.8.4. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-c**) mit Triarylphosphanen

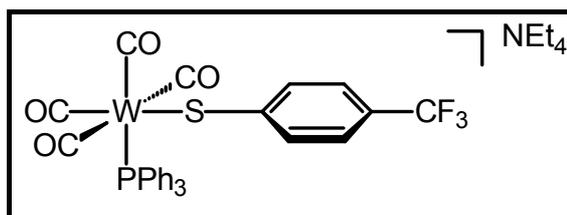
Versuch 11: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung aus 0.300 mmol $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-c**) und 0.450 mmol Triarylphosphan in 12 ml Acetonitril wurde für mehrere Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei der Fortgang der Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt wurde. Sobald keine Edukt-Signale mehr detektiert werden konnten, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit Diethylether und Petrolether 50/70 gewaschen. Der resultierende Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

5.8.4.1. Umsetzung mit PPh_3

Versuch 12: Darstellung von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)]$ (**8a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 190 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)]$ (**4a**). Ausbeute 247 mg (0.285 mmol, 95%) gelbes Kristallpulver, Smp. 73 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 1.36 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 2.0$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.45 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H; C_6H_4), 7.27-7.40 (m, 10 H; H arom.), 7.53-7.60 (m, 7 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH_2CH_3), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 120.6 (q, $^2J(\text{F,C}) = 32$ Hz; *p*- C_6H_4), 123.7 (q, $^3J(\text{F,C}) = 4$ Hz; *m*- C_6H_4), 126.7 (q, $^1J(\text{F,C}) = 270$ Hz; CF_3), 128.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 9$ Hz; *m*- PC_6H_5), 129.8 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; *p*- PC_6H_5), 134.2 (s; *o*- C_6H_4), 134.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 11$ Hz; *o*- PC_6H_5), 137.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 35$ Hz; *i*- PC_6H_5), 160.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz; *i*- C_6H_4), 206.8 (d, $^1J(\text{W,C}) = 127$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; *cisS*, *cisP-CO*), 209.9 (d, $^1J(\text{W,C}) = 159$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz; *transS*, *cisP-CO*), 212.2 (d, $^1J(\text{W,C}) = 154$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 35$ Hz; *cisS*, *transP-CO*).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 19.6 (s, $^1J(\text{W,P}) = 222$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = -61.3 (s).

IR (CH_3CN): ν (CO) = 1998 cm^{-1} (w), 1877 cm^{-1} (s, b), 1818 cm^{-1} (m).

C₃₇H₃₉F₃NO₄PSW (865.58)

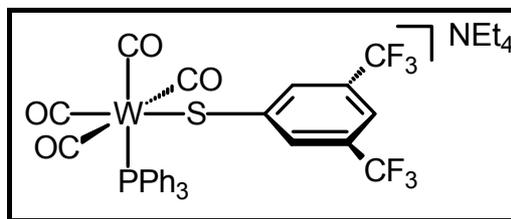
ber. C 51.34, H 4.54, N 1.62, S 3.70; (C 49.95)

gef. C 50.15, H 4.76, N 1.62, S 3.60.

Versuch 13: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**8b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 210 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**).

Ausbeute 266 mg (0.285 mmol, 95%) gelbes Kristallpulver, Smp. 53 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.38 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.48 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.11 (s, 1 H; *p*-C₆H₃), 7.28-7.39 (m, 9 H; PC₆H₅), 7.51-7.58 (m, 6 H; PC₆H₅), 7.91 (s, 2 H; *o*-C₆H₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 112.1 (m, *p*-C₆H₃), 125.2 (q, ¹J(F,C) = 273 Hz; CF₃), 128.5 (d, ³J(P,C) = 9 Hz; *m*-PC₆H₅), 129.9 (d, ⁴J(P,C) = 2 Hz; *p*-PC₆H₅), 129.8 (q, ²J(F,C) = 31 Hz; *m*-C₆H₃), 133.8 (m, *o*-C₆H₃), 137.6 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; *i*-PC₆H₅), 159.8 (d, ³J(P,C) = 6 Hz; *i*-C₆H₃), 206.6 (d, ¹J(W,C) = 127 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *cis*S, *cis*P-CO), 209.9 (d, ²J(P,C) = 5 Hz; *trans*S, *cis*P-CO), 211.6 (d, ²J(P,C) = 35 Hz; *cis*S, *trans*P-CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 20.4 (s, ¹J(W,P) = 222 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -63.3 (s).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1999 cm⁻¹ (w), 1880 cm⁻¹ (s, b), 1821 cm⁻¹ (m).

C₃₈H₃₈F₆NO₄PSW (933.58)

ber. C 48.89, H 4.10, N 1.50, S 3.43; (C 46.32)

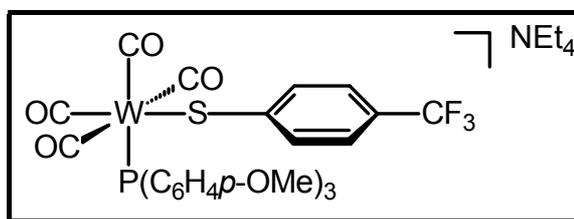
gef. C 45.92, H 4.10, N 1.66, S 3.50.

Versuch 14: Versuch zur Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)]

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 230 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)] (**4c**). IR-spektroskopisch war ausschließlich Thiolat-Phosphan-Austausch zum Neutralkomplex [W(CO)₅(PPh₃)] detektierbar.

5.8.4.2. Umsetzung mit $P(C_6H_4p\text{-OMe})_3$ **Versuch 15:** Darstellung von $cis\text{-Et}_4N[(CO)_4W(P(C_6H_4p\text{-OMe})_3)(SC_6H_4p\text{-CF}_3)]$ (**9a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 190 mg $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_4p\text{-CF}_3)]$ (**4a**). Ausbeute 218 mg (0.228 mmol, 76%) gelbes Kristallpulver, Smp. 38 °C (Zers.).



$^1H\text{-NMR}$ (400 MHz, $[D_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 1.35 (tt, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $^3J(N,H) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.44 (q, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 3.79 (s, 9 H; OCH_3), 6.84-6.88 (m, 6 H; H arom.), 7.10 (d, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz, 2 H; SC_6H_4), 7.44-7.50 (m, 6 H; H arom.), 7.56 (d, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz, 2 H; SC_6H_4).

$^{13}C\text{-NMR}$ (100 MHz, $[D_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH_2CH_3), 53.0 (t, $^2J(N,C) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 55.4 (s; OCH_3), 113.9 (d, $^3J(P,C) = 9$ Hz; $m\text{-PC}_6H_4$) 120.5 (q, $^2J(F,C) = 32$ Hz; $p\text{-SC}_6H_4$), 123.6 (q, $^3J(F,C) = 4$ Hz; $m\text{-SC}_6H_4$), 126.8 (q, $^1J(F,C) = 270$ Hz; CF_3), 129.6 (d, $^1J(P,C) = 39$ Hz; $i\text{-PC}_6H_4$), 134.2 (s; $o\text{-SC}_6H_4$), 136.2 (d, $^2J(P,C) = 12$ Hz; $o\text{-PC}_6H_4$), 161.2 (d, $^4J(P,C) = 2$ Hz; $p\text{-PC}_6H_4$), 161.9 (d, $^3J(P,C) = 4$ Hz; $i\text{-SC}_6H_4$), 207.0 (d, $^1J(W,C) = 127$ Hz, $^2J(P,C) = 8$ Hz; $cisS, cisP\text{-CO}$), 210.3 (d, $^2J(P,C) = 4$ Hz; $transS, cisP\text{-CO}$), 212.4 (d, $^2J(P,C) = 35$ Hz; $cisS, transP\text{-CO}$).

$^{31}P\text{-NMR}$ (162 MHz, $[D_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 14.7 (s, $^1J(W,P) = 224$ Hz).

$^{19}F\text{-NMR}$ (376.5 MHz, $[D_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = -61.3 (s).

IR (CH_3CN): ν (CO) = 1996 cm^{-1} (w), 1876 cm^{-1} (s, b), 1816 cm^{-1} (m).

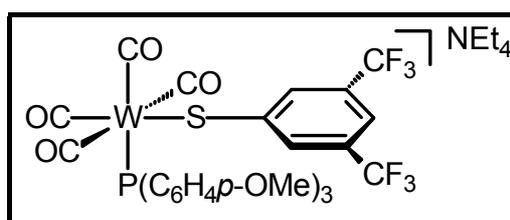
 $C_{40}H_{45}F_3NO_7PSW$ (955.66)

ber. C 50.27, H 4.75, N 1.47, S 3.36; (C 49.01)

gef. C 50.87, H 5.09, N 1.35, S 2.95.

Versuch 16: Darstellung von $cis\text{-Et}_4N[W(CO)_4(P(C_6H_4p\text{-OMe})_3)(SC_6H_3m,m'\text{-(CF}_3)_2)]$ (**9b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 210 mg $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_3m,m'\text{-(CF}_3)_2)]$ (**4b**). Ausbeute 193 mg (0.189 mmol, 63%) gelbes Kristallpulver, Smp. 72 °C (Zers.).



$^1H\text{-NMR}$ (400 MHz, $[D_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 1.36 (tt, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $^3J(N,H) = 1.8$

Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.46 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 3.79 (s, 9 H; OCH_3), 6.85-6.88 (m, 6 H; H arom.), 7.11 (s, b, 1 H; $p\text{-SC}_6\text{H}_3$), 7.42-7.47 (m, 6 H; H arom.), 7.94 (s, b, 2 H; $o\text{-SC}_6\text{H}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 55.4 (s; OCH_3), 111.9-112.1 (m; $p\text{-SC}_6\text{H}_3$), 113.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 9$ Hz; $m\text{-PC}_6\text{H}_4$), 125.2 (q, $^1J(\text{F,C}) = 272$ Hz; CF_3), 129.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 39$ Hz; $i\text{-PC}_6\text{H}_4$), 129.8 (q, $^2J(\text{F,C}) = 33$ Hz; $m\text{-SC}_6\text{H}_3$), 133.7 (m; $o\text{-SC}_6\text{H}_3$), 136.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12$ Hz; $o\text{-PC}_6\text{H}_3$), 160.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 5$ Hz; $i\text{-SC}_6\text{H}_3$), 161.2 (s; $p\text{-PC}_6\text{H}_4$), 206.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; $cisS$, $cisP\text{-CO}$), 210.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz; $transS$, $cisP\text{-CO}$), 211.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 34$ Hz; $cisS$, $transP\text{-CO}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 15.3$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 224$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -63.2$ (s).

IR (CH_3CN): ν (CO) = 1998 cm^{-1} (w), 1879 cm^{-1} (s, b), 1820 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{NO}_7\text{PSW}$ (1023.66)

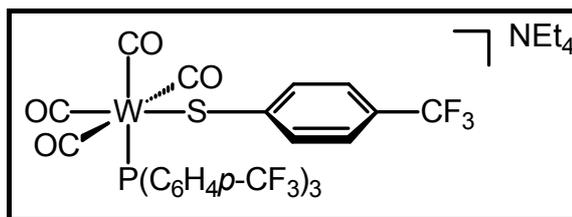
ber. C 48.11, H 4.33, N 1.37, S 3.13; (C 45.76)

gef. C 45.40, H 4.22, N 1.50, S 3.07.

5.8.4.3. Umsetzung mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_3$

Versuch 17: Darstellung von $cis\text{-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_3)(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**10a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 190 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**4a**). Ausbeute 144 mg (0.135 mmol, 45%) gelbes Kristallpulver.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.36$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.46 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.12 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2 H; SC_6H_4), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2 H; SC_6H_4), 7.71-7.84 (m, 12 H, H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 121.4 (q, $^2J(\text{F,C}) = 31$ Hz; $p\text{-SC}_6\text{H}_4$), 123.9 (q, $^3J(\text{F,C}) = 4$ Hz; $m\text{-SC}_6\text{H}_4$), 125.0 (q, $^1J(\text{F,C}) = 272$ Hz; CF_3), 125.5-125.7 (m, $m\text{-PC}_6\text{H}_4$), 131.6 (dq, $^2J(\text{F,C}) = 32$ Hz, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; $p\text{-PC}_6\text{H}_4$), 134.2 (s; $o\text{-SC}_6\text{H}_4$), 135.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12$ Hz; $o\text{-PC}_6\text{H}_4$), 141.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 32$ Hz; $i\text{-PC}_6\text{H}_4$), 160.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz; $i\text{-SC}_6\text{H}_4$),

209.0 (d, $^2J(P,C) = 4$ Hz; *transS, cisP-CO*), 211.1 (d, $^2J(P,C) = 37$ Hz; *cisS, transP-CO*), Signal für *cisS, cisP-CO* durch d_6 -Aceton verdeckt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 21.1$ (s, $^1J(W,P) = 225$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -61.6$ (s; $\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3$), -63.2 (s; $\text{PC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3$).

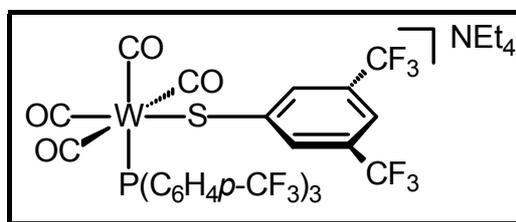
IR (CH_3CN): ν (CO) = 2002 cm^{-1} (w), 1880 cm^{-1} (s, b), 1825 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{NO}_4\text{PSW}$ (1069.58)

Es konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Versuch 18: Darstellung von $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_3)(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (10b)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 210 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (4b). Ausbeute 283 mg (0.249 mmol, 83%) gelbes Kristallpulver, Smp. 78 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.38$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.48 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.17 (s, b, 1 H; $p\text{-SC}_6\text{H}_3$), $7.72\text{-}7.85$ (m, 14 H, H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 52.9 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), $112.8\text{-}112.9$ (m; $p\text{-SC}_6\text{H}_3$), 125.0 (q, $^1J(\text{F,C}) = 272$ Hz; $\text{PC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 125.0 (q, $^1J(\text{F,C}) = 272$ Hz; $\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$), $125.6\text{-}125.8$ (m; $m\text{-PC}_6\text{H}_4$), 130.1 (q, $^2J(\text{F,C}) = 31$ Hz; $m\text{-SC}_6\text{H}_3$), 131.7 (dq, $^2J(\text{F,C}) = 33$ Hz, $^4J(\text{P,C}) = 2$ Hz; $p\text{-PC}_6\text{H}_4$), 133.7 (m; $o\text{-SC}_6\text{H}_3$), 135.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12$ Hz; $o\text{-PC}_6\text{H}_4$), 141.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 32$ Hz; $i\text{-PC}_6\text{H}_4$), 158.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3$ Hz; $i\text{-SC}_6\text{H}_3$), 205.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; *cisS, cisP-CO*), 208.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4$ Hz; *transS, cisP-CO*), 210.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 37$ Hz; *cisS, transP-CO*).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 21.8$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 226$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -63.3$ (s; $\text{PC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3$), -63.4 (s; $\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2$).

IR (CH_3CN): ν (CO) = 2003 cm^{-1} (w), 1880 cm^{-1} (s, b), 1828 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{F}_{15}\text{NO}_4\text{PSW}$ (1137.58)

ber. C 43.29, H 3.10, N 1.23, S 2.82; (C 40.13)

gef. C 42.28, H 3.35, N 1.38, S 2.79.

5.8.4.4. Umsetzung mit $P(C_6F_5)_3$

Versuch 19: Versuch zur Darstellung von $cis-Et_4N[W(CO)_4(P(C_6F_5)_3)(SC_6H_4p-CF_3)]$
Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 190 mg $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_4p-CF_3)]$ (**4a**). Weder IR- noch ^{31}P -NMR-spektroskopisch war die Bildung des gewünschten Komplexes detektierbar. Vielmehr änderte die Reaktionslösung bereits nach kurzer Zeit unter Rückfluß bzw. etwas längerer Zeit bei 20 °C ihre Farbe von gelb nach rot. Gleichzeitig nahm die Intensität der Edukt-Carbonylbanden im IR-Spektrum ab, ohne daß ein definiertes neues Produkt gebildet wurde. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte kein Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung gefunden werden.

Versuch 20: Versuch zur Darstellung von $cis-Et_4N[W(CO)_4(P(C_6F_5)_3)(SC_6H_3m,m'-(CF_3)_2)]$

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 11 unter Verwendung von 210 mg $Et_4N[W(CO)_5(SC_6H_3m,m'-(CF_3)_2)]$ (**4b**). Weder IR- noch ^{31}P -NMR-spektroskopisch war die Bildung des gewünschten Komplexes detektierbar. Vielmehr änderte die Reaktionslösung bereits nach kurzer Zeit unter Rückfluß bzw. etwas längerer Zeit bei 20 °C ihre Farbe von gelb nach rot. Gleichzeitig nahm die Intensität der Edukt-Carbonylbanden im IR-Spektrum ab, ohne daß ein definiertes neues Produkt gebildet wurde. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte kein Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung gefunden werden.

5.8.5. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe $Et_4N[W(CO)_5(SR)]$ (**4a-c**) mit PMe_3

5.8.5.1. Darstellung von $cis-Et_4N[W(CO)_4(PMe_3)(SR)]$ (**11a-c**)

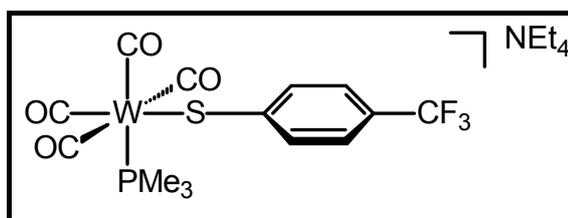
Versuch 21: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 7 ml THF wurden 0.250 mmol $Et_4N[W(CO)_5(SR)]$ (**4a-c**) vorgelegt. Anschließend wurden 44 mg (0.578 mmol, 60 μ l) PMe_3 zugegeben und die gelbe Reaktionsmischung mehrere Stunden bei 20 °C gerührt, wobei der Fortgang der Reaktion mittels IR-Spektroskopie kontrolliert wurde. Gegebenenfalls mußte mehr PMe_3 zugesetzt werden. Sobald keine Edukt-Signale mehr detektiert werden

konnten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 6 ml Diethylether/Petrolether 50/70 1:1 suspendiert, das Lösungsmittel mittels einer Spritze abgehoben und der Rückstand nochmals mit Petrolether 50/70 gewaschen. Der resultierende Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Versuch 22: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**11a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 21 unter Verwendung von 158 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**). Ausbeute 166 mg (0.244 mmol, 98%) gelbes Kristallpulver, Smp. 63 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.37 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 2.0 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.49 (d, ²J(P,H) = 7.3 Hz, 9 H; P(CH₃)₃), 3.44 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.11 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H; SC₆H₄), 7.63 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H; SC₆H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 18.6 (d, ¹J(P,C) = 25 Hz; P(CH₃)₃), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 120.4 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *p*-C₆H₄), 123.7 (q, ³J(F,C) = 4 Hz; *m*-C₆H₄), 126.7 (q, ¹J(F,C) = 270 Hz; C₆H₄*p*-CF₃), 133.9 (s; *o*-C₆H₄), 162.1 (d, ³J(P,C) = 4 Hz; *i*-C₆H₄), 206.6 (d, ¹J(W,C) = 126 Hz, ²J(P,C) = 8 Hz; *cis*S, *cis*P-CO), 211.2 (d, ¹J(W,C) = 159 Hz, ²J(P,C) = 5 Hz; *trans*S, *cis*P-CO), 214.1 (d, ¹J(W,C) = 154 Hz, ²J(P,C) = 32 Hz; *cis*S, *trans*P-CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -34.4 (s, ¹J(W,P) = 217 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -61.3 (s).

IR (THF): ν (CO) = 1993 cm⁻¹ (w), 1874 cm⁻¹ (s, b), 1858 cm⁻¹ (sh), 1819 cm⁻¹ (m).

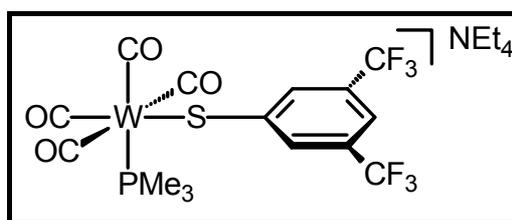
C₂₂H₃₃F₃NO₄PSW (679.38)

ber. C 38.89, H 4.90, N 2.06, S 4.72; (C 37.12)

gef. C 37.37, H 4.60, N 2.09, S 4.58.

Versuch 23: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**11b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 21 unter Verwendung von 175 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**). Ausbeute 170 mg (0.227 mmol, 91%) gelbgrünes Öl, niedrig schmelzendes Salz.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.34$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 2.0$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 1.50 (d, $^2J(\text{P,H}) = 7.6$ Hz, 9 H; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 3.43 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.12 (s, b, 1 H; *p*- C_6H_3), 8.03 (s, b, 2 H; *o,o'*- C_6H_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 18.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 25$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 52.9 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 111.8 (septett, $^3J(\text{F,C}) = 4$ Hz; *p*- C_6H_3), 125.1 (q, $^1J(\text{F,C}) = 273$ Hz; $\text{C}_6\text{H}_3m,m'\text{-CF}_3$), 129.9 (q, $^2J(\text{F,C}) = 32$ Hz; *m,m'*- C_6H_3), 133.4 (q, $^3J(\text{F,C}) = 3$ Hz; *o*- C_6H_3), 159.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 5$ Hz; *i*- C_6H_3), 206.2 (d, $^1J(\text{W,C}) = 126$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; *cisS*, *cisP-CO*), 211.0 (d, $^1J(\text{W,C}) = 160$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 5$ Hz; *transS*, *cisP-CO*), 213.5 (d, $^1J(\text{W,C}) = 154$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 32$ Hz; *cisS*, *transP-CO*).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -34.3$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 217$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -63.3$ (s).

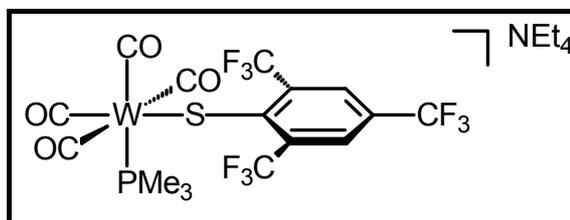
IR (THF): ν (CO) = 1995 cm^{-1} (w), 1877 cm^{-1} (s; b), 1861 cm^{-1} (sh), 1823 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{NO}_4\text{PSW}$ (747.37)

Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 24: Versuch zur Darstellung von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3)]$ (**11c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 21 unter Verwendung von 192 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o},\text{o}',\text{p}-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**). Da bereits bei dieser Reaktionsführung teilweise ein Phosphan-Thiolat-Austausch



erfolgte, ließ sich Komplex **11c** nur spektroskopisch charakterisieren.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.35$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 1.58 (d, $^2J(\text{P,H}) = 7.3$ Hz, 9 H; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 3.44 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.85 (s, b, 2 H; *m,m'*- C_6H_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -30.3$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 222$ Hz).

IR (THF): ν (CO) = 1998 cm^{-1} (w), 1879 cm^{-1} (s, b), 1813 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{F}_9\text{NO}_4\text{PSW}$ (815.37)

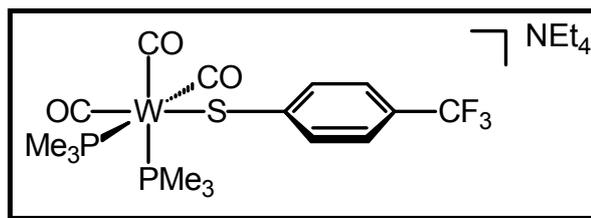
Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

5.8.5.2. Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SR)] (**12a,b**)Versuch 25: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung aus 0.250 mmol Et₄N[W(CO)₅(SR)] (**4a-c**) und 88 mg (1.16 mmol, 120 μl) PMe₃ in 10 ml THF wurde 2 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei der Fortgang der Reaktion mittels IR-Spektroskopie kontrolliert wurde. Gegebenenfalls mußte mehr PMe₃ zugesetzt werden. Nachdem keine Edukt- bzw. Monosubstitutionsprodukt-Signale mehr detektiert werden konnten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 6 ml Diethylether/Petrolether 1:1 suspendiert, das Lösungsmittel mittels einer Spritze abgehoben und der Rückstand nochmals mit Petrolether gewaschen. Der resultierende Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Versuch 26: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**12a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 25 unter Verwendung von 158 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**). Ausbeute 177 mg (0.244 mmol, 98%) gelbes Kristallpulver, Smp. 44 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.35 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 2.0 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.40-1.42 (m, 18 H; 2 P(CH₃)₃), 3.44 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.04 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; C₆H₄), 7.72 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H; C₆H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 19.6-20.1 (m, P(CH₃)₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 119.4 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *p*-C₆H₄), 123.4 (q, ³J(F,C) = 4 Hz; *m*-C₆H₄), 127.0 (q, ¹J(F,C) = 269 Hz; C₆H₄*p*-CF₃), 133.9 (s; *o*-C₆H₄), 163.9-164.0 (m, *i*-C₆H₄), 217.2 (t, ²J(P,C) = 6 Hz; *trans*S, *cis/cis*P CO), 218.8-219.5 (m; *cis*S, *cis/trans*P CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -35.1 (s, ¹J(W,P) = 205 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -61.1 (s).

IR (THF): ν (CO) = 1896 cm⁻¹ (s), 1790 cm⁻¹ (sh), 1777 cm⁻¹ (s).

C₂₄H₄₂F₃NO₃P₂SW (727.44)

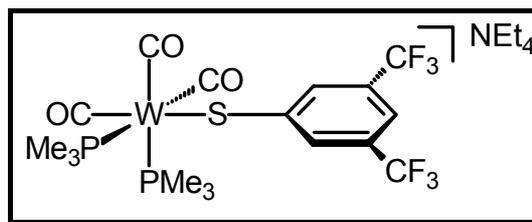
ber. C 39.63, H 5.82, N 1.93, S 4.41; (C 37.98)

gef. C 38.65, H 5.77, N 1.90, S 4.37.

Versuch 27: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**12b**)

Die Darstellung erfolgt analog Versuch 25 unter Verwendung von 175 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**).

Ausbeute 187 mg (0.235 mmol, 94%) gelbes Kristallpulver, Smp. 50 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.36 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.41-1.43 (m, 18 H; 2 P(CH₃)₃), 3.45 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.01 (s, b, 1 H; *p*-C₆H₃), 8.13 (s, b, 2 H; *o,o'*-C₆H₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 19.6-20.1 (m; 2 P(CH₃)₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 111.7 (septett, ³J(F,C) = 4 Hz; *p*-C₆H₃), 125.3 (q, ¹J(F,C) = 272 Hz; C₆H₃*m,m'*-CF₃), 129.6 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *m,m'*-C₆H₃), 133.4 (m; *o*-C₆H₃), 161.8-161.9 (m; *i*-C₆H₃), 217.1 (t, ²J(P,C) = 5 Hz; *trans*S, *cis/cis*P CO), 218.1-218.8 (m; *cis*S, *cis/trans*P CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -35.0 (s, ¹J(W,P) = 207 Hz)

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -63.1 (s).

IR (THF): ν (CO) = 1897 cm⁻¹ (s), 1788 cm⁻¹ (s, b), 1758 cm⁻¹ (sh).

C₂₅H₄₁F₆NO₃P₂SW (796.44)

ber. C 37.75, H 5.20, N 1.76, S 4.03; (C 34.73)

gef. C 35.21, H 4.98, N 1.80, S 3.94.

Versuch 28: Versuch zur Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)]

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 25 unter Verwendung von 192 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₂*o,o',p*-(CF₃)₃)] (**4c**). IR-Spektroskopisch war nach der Monosubstitution ausschließlich Thiolat-Phosphan-Austausch zum Neutralkomplex [W(CO)₄(PMe₃)₂] detektierbar.

5.8.6. Umsetzung der Wolfram-Thiolat-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a,b,d-f**) mit Chelatphosphanen

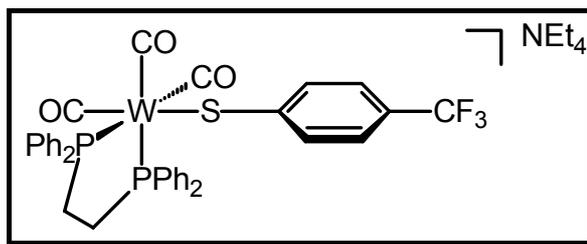
5.8.6.1. Darstellung der Komplexe *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{SR})]$ (**13a,b,d**)

Versuch 29: Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.300 mmol $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a,b,d**) wurden in 12 ml Acetonitril vorgelegt. Die gelbbraune Lösung wurde mit 150 mg (0.385 mmol) dppe versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nachdem keine Edukt-Signale mehr detektiert werden konnten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1 ml THF aufgenommen und durch Zugabe von 10 ml Petrolether das Produkt ausgefällt. Anschließend wurde das ausgefällte Produkt mit 10 ml Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Versuch 30: Darstellung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**13a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 29 unter Verwendung von 190 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**4a**). Ausbeute 283 mg (0.291 mmol, 97%) gelbes Kristallpulver, Smp. 44 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 1.31 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 2.42-2.58 (m, 2 H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.73-2.88 (m, 2 H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.39 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H; C_6H_4), 7.09-7.13 (m, 6 H; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.19-7.29 (m, 6 H; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H; C_6H_4), 7.95-8.00 (m, 3 H; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 8.04-8.09 (m, 3 H; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH_2CH_3), 27.7-28.3 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$) 52.9 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 119.5 (q, $^2J(\text{F,C}) = 32$ Hz; *p*- C_6H_4), 123.0 (q, $^3J(\text{F,C}) = 4$ Hz; *m*- C_6H_4), 127.0 (q, $^1J(\text{F,C}) = 270$ Hz; $\text{C}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3$), 128.0-128.6 (m; *m*- PC_6H_5), 129.0 (s; *p*- PC_6H_5), 129.4 (s; *p*- PC_6H_5), 133.5-133.8 (m; *o*- PC_6H_5), 134.2 (s; *o*- C_6H_4), 137.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 30$ Hz; *i*- PC_6H_5), 139.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 35$ Hz; *i*- PC_6H_5), 163.3 (m, *i*- C_6H_4), 213.9 (t, $^2J(\text{P,C}) = 5$ Hz; *transS*, *cis/cisP* CO), 220.8 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 38$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; *cisS*, *cis/transP* CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = 37.1 (s, $^1J(\text{W,P}) = 212$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): δ = -61.1 (s).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1900 cm⁻¹ (s), 1803 cm⁻¹ (s), 1774 cm⁻¹ (s).

C₄₄H₄₈F₃NO₃P₂SW (973.71)

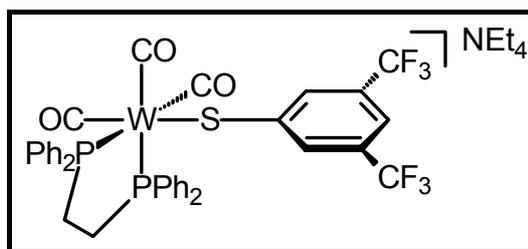
ber. C 54.27, H 4.97, N 1.44, S 3.29; (C 53.04)

gef. C 53.67, H 5.42, N 1.38, S 3.03.

Versuch 31: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**13b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 29 unter Verwendung von 210 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**).

Ausbeute 303 mg (0.291 mmol, 97%) gelbes Kristallpulver, Smp. 72 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.33 (tt, ³J(H,H) = 7.2 Hz; ³J(N,H) = 2.0 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 2.41-2.56 (m, 2 H; PCH₂CH₂P), 2.78-2.93 (m, 2 H; PCH₂CH₂P), 3.41 (q, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 6.91 (s, 1 H; *p*-C₆H₃), 7.06-7.12 (m, 6 H; H arom.), 7.21-7.30 (m, 6 H; H arom.), 7.65-7.69 (m, 6 H; H arom.), 7.79-7.84 (m, 4 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 27.8-28.2 (m; PCH₂CH₂P), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 111.1 (quintett, ³J(F,C) = 4 Hz; *p*-C₆H₃), 125.3 (q, ¹J(F,C) = 272 Hz; C₆H₃*m,m'*-CF₃), 128.0-128.1 (m; *m*-PC₆H₅), 128.5-128.6 (m; *m*-PC₆H₅), 129.0 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *m,m'*-SC₆H₃), 129.1 (s; *p*-PC₆H₅), 129.5 (s; *p*-PC₆H₅), 133.3-133.4 (m; *o*-PC₆H₅), 133.6-133.7 (m; *o*-PC₆H₅), 133.8 (s; *o,o'*-C₆H₃) 137.5 (dd, ¹J(P,C) = 30 Hz, J(P,C) = 2 Hz; *i*-PC₆H₅), 139.6 (d, ¹J(P,C) = 35 Hz; *i*-PC₆H₅), 161.0 (t, ³J(P,C) = 6 Hz; *i*-SC₆H₃), 214.0 (t, ²J(P,C) = 6 Hz; *cis/cisP* CO), 220.3 (dd, ²J(P,C) = 37 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *cisS, cis/transP* CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 37.9 (s, ¹J(W,P) = 210 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -63.0 (s).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1901 cm⁻¹ (s), 1805 cm⁻¹ (s), 1777 cm⁻¹ (s).

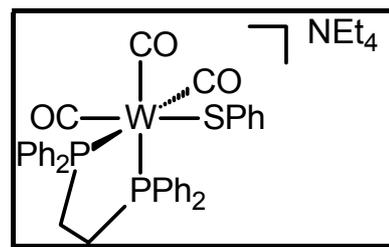
C₄₅H₄₇F₆NO₃P₂SW (1041.70)

ber. C 51.88, H 4.55, N 1.34, S 3.08; (C 49.57)

gef. C 50.50, H 4.58, N 1.41, S 3.06.

Versuch 32: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SPh)] (**13d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 29 unter Verwendung 169 mg Et₄N[W(CO)₅(SPh)] (**4d**). Ausbeute 242 mg (0.267 mmol, 89%) gelbes Kristallpulver. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit literaturbekannten Werten überein.^[11]



IR (THF): ν (CO) = 1899 cm⁻¹ (s), 1801 cm⁻¹ (s), 1784 cm⁻¹ (s).

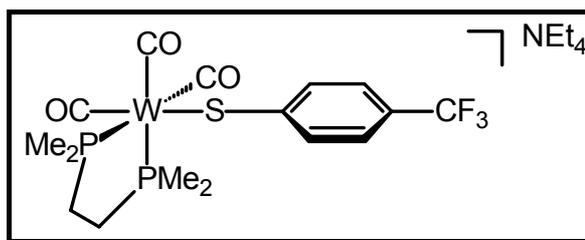
C₄₃H₄₉NO₃P₂SW (905.73)

5.8.6.2. Darstellung der Komplexe *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SR)] (**14a,b,d-f**)**Versuch 33:** Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung aus 0.250 mmol Et₄N[W(CO)₅(SR)] (**4a,b,d-f**) und 45 mg (0.300 mmol, 50 μ l) dmpe in 10 ml THF wurde 2 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei der Fortgang der Reaktion mittels IR-Spektroskopie kontrolliert wurde. Nachdem keine Edukt-Signale mehr detektiert werden konnten, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand 2 mal mit je 5 ml Diethylether und 1 mal mit 10 ml Petrolether 50/70 gewaschen.

Versuch 34: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**14a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 33 unter Verwendung von 158 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**). Ausbeute 181 mg (0.250 mmol, quant.) gelbes Kristallpulver, Smp. 40 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.32 (d, ²J(P,H) = 7.0 Hz, 6 H; PCH₃), 1.33 (tt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.40-1.77 (m, 4 H; PCH₂CH₂P), 1.49 (d, ²J(P,H) = 7.0 Hz, 6 H; PCH₃), 3.40 (q, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.03 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; C₆H₄), 7.70 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H; C₆H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 13.0 (dd, ¹J(P,C) = 17 Hz, J(P,C) = 2 Hz; PCH₃), 18.4 (dd, ¹J(P,C) = 25 Hz, J(P,C) = 2 Hz; PCH₃), 31.3-31.8 (m; PCH₂CH₂P), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 119.4 (q, ²J(F,C) = 31 Hz; *p*-C₆H₄), 123.3 (q, ³J(F,C) = 3 Hz; *m*-C₆H₄), 127.0 (q, ¹J(F,C) = 270 Hz; C₆H₄*p*-CF₃),

133.8 (s; *o*-C₆H₄), 163.8 (t, ³J(P,C) = 6 Hz; *i*-C₆H₄), 215.8 (t, ²J(P,C) = 6 Hz; *transS*, *cis/cisP* CO), 220.1 (dd, ²J(P,C) = 36 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *cisS*, *cis/transP* CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 8.9 (s, ¹J(W,P) = 205 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -61.1 (s).

IR (THF): ν (CO) = 1895 cm⁻¹ (s), 1794 cm⁻¹ (s), 1775 cm⁻¹ (s).

C₂₄H₄₀F₃NO₃P₂SW (725.43)

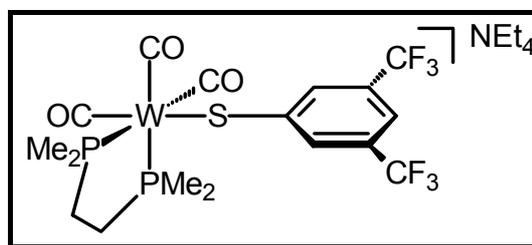
ber. C 39.74, H 5.56, N 1.93, S 4.42; (C 38.08)

gef. C 38.00, H 5.26, N 2.00, S 4.51.

Versuch 35: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**14b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 33 unter Verwendung von 175 mg Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**).

Ausbeute 188 mg (0.237 mmol, 95%) gelbes Kristallpulver, Smp. 53 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.31 (d, ²J(P,H) = 7.8 Hz, 6 H; PCH₃), 1.36 (tt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.41-1.72 (m, 4 H; PCH₂CH₂P), 1.51 (d, ²J(P,H) = 7.0 Hz, 6 H; PCH₃), 3.45 (q, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 6.99 (s, b, 1 H; *p*-C₆H₃), 8.11 (s, b, 2 H; *o,o'*-C₆H₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 13.1 (dd, ¹J(P,C) = 17 Hz, J(P,C) = 2 Hz; PCH₃), 18.4 (dd, ¹J(P,C) = 25 Hz, J(P,C) = 2 Hz; PCH₃), 31.4-31.8 (m; PCH₂CH₂P), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 110.6 (quintett, ³J(F,C) = 4 Hz; *p*-C₆H₃), 125.4 (q, ¹J(F,C) = 272 Hz; C₆H₃*m,m'*-CF₃), 129.5 (q, ²J(F,C) = 32 Hz; *m,m'*-C₆H₃), 133.5 (q, ³J(F,C) = 4 Hz; *o,o'*-C₆H₃), 161.8 (t, ³J(P,C) = 7 Hz; *i*-C₆H₃), 215.7 (dd, ²J(P,C) = 7 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *transS*, *cis/cisP* CO), 221.4 (dd, ²J(P,C) = 35 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *cisS*, *cis/transP* CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 9.0 (s, ¹J(W,P) = 205 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -63.2 (s).

IR (THF): ν (CO) = 1898 cm⁻¹ (s), 1799 cm⁻¹ (s), 1779 cm⁻¹ (s).

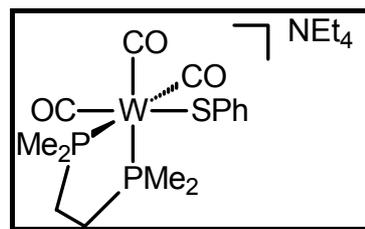
C₂₅H₃₉F₆NO₃P₂SW (793.43)

ber. C 37.84, H 4.95, N 1.77, S 4.04; (C 34.81)

gef. C 36.86, H 4.92, N 1.85, S 4.14.

Versuch 36: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SPh)] (**14d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 33 unter Verwendung von 141 mg Et₄N[W(CO)₅(SPh)] (**4d**). Ausbeute 135 mg (0.205 mmol, 82%) gelbes Kristallpulver, Smp. 33 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.29 (tt,

³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.31 (d, ²J(P,H) = 7.6 Hz, 6 H; PCH₃), 1.38-1.75 (m, 4 H; PCH₂CH₂P), 1.48 (d, ²J(P,H) = 6.8 Hz, 6 H; PCH₃), 3.35 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 6.48-6.55 (m, 1 H; H arom.), 6.74-6.81 (m, 2 H; H arom.), 7.51-7.59 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.7 (s; NCH₂CH₃), 12.9-13.1 (m, PCH₃), 18.3-18.6 (m, PCH₃), 31.4-31.8 (m, PCH₂CH₂P), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 118.6 (s; *p*-C₆H₅), 126.9 (s; CH arom.), 134.1 (s; CH arom.), 155.9 (t, ³J(P,C) = 6 Hz *i*-C₆H₅), 215.9 (t, ¹J(W,C) = 168 Hz, ²J(P,C) = 6 Hz, ²J(P,C) = 6 Hz; *trans*S, *cis/cis*P CO), 222.5 (dd, ²J(P,C) = 37 Hz, ²J(P,C) = 7 Hz; *cis*S, *cis/trans*P CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 8.3 (s, ¹J(W,P) = 203 Hz).

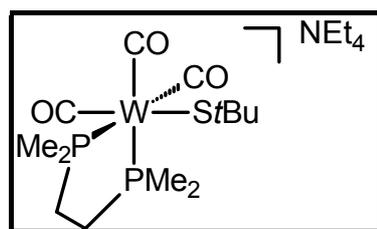
IR (THF): ν (CO) = 1893 cm⁻¹ (s), 1791 cm⁻¹ (s), 1770 cm⁻¹ (s).

C₂₃H₄₁NO₃P₂SW (657.43)

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Versuch 37: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(St-Bu)] (**14e**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 33 unter Verwendung von 136 mg Et₄N[W(CO)₅(St-Bu)] (**4e**). Ausbeute: 113 mg (0.177 mmol, 89%) gelbes Kristallpulver, Smp. 77 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.33 (s, 9 H;

SC(CH₃)₃), 1.39 (tt, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.39 (d, ²J(P,H) = 7.6 Hz, 6 H; PCH₃), 1.34-1.62 (m, 4 H; PCH₂CH₂P), 1.42 (d, ²J(P,H) = 7.4 Hz, 6 H; PCH₃), 3.49 (q, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 8 H; NCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.7 (s; NCH₂CH₃), 12.7-12.9 (m; PCH₃), 18.4-18.7 (m; PCH₃), 31.1-31.6 (m; PCH₂CH₂P), 37.8 (s; SC(CH₃)₃), 39.2 (t, ³J(P,C) = 6 Hz; SC(CH₃)₃), 53.0 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 217.4 (t, ²J(P,C) = 6 Hz, ²J(P,C) = 6 Hz; *trans*S, *cis/cis*P CO), 222.4 (dd, ²J(P,C) = 39 Hz, ²J(P,C) = 8 Hz; *cis*S, *cis/trans*P CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 5.3$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 202$ Hz).

IR (THF): ν (CO) = 1882 cm^{-1} (s), 1783 cm^{-1} (s), 1738 cm^{-1} (s).

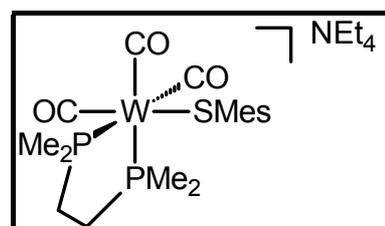
$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NO}_3\text{P}_2\text{SW}$ (637.44)

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Versuch 38: Darstellung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SMes})]$ (**14f**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 33 unter Verwendung von 151 mg $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SMes})]$ (**4f**).

Ausbeute 124 mg (0.177 mmol, 89%) gelbbraunes Kristallpulver, Smp. 58 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.31$ (tt,

$^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 1.47 (d, $^2J(\text{P,H}) = 6.8$ Hz, 6 H; PCH_3), 1.39-1.71 (m, 4 H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.58 (d, $^2J(\text{P,H}) = 7.1$ Hz, 6 H; PCH_3), 2.08 (s 3 H; *p*- CH_3), 2.46 (s, 6 H; *o,o'*- CH_3), 3.37 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 6.56-6.60 (m, 2 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 12.7-13.0 (m; PCH_3), 18.4-18.7 (m; PCH_3), 21.0 (s; *p*- CH_3), 24.3 (s; *o,o'*- CH_3), 31.4-31.8 (m; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 52.9 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 127.4 (s; CH arom.), 128.5 (s; C arom.), 142.0 (s; C arom.), 151.5 (t, $^3J(\text{P,C}) = 6$ Hz; *i*- C_6H_2), 216.2 (t, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 7$ Hz; *transS*, *cis/cisP* CO), 223.7 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 39$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 8$ Hz; *cisS*, *cis/transP* CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 8.5$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 205$ Hz).

IR (THF): ν (CO) = 1887 cm^{-1} (s), 1785 cm^{-1} (s), 1757 cm^{-1} (s).

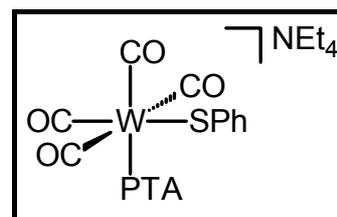
$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NO}_3\text{P}_2\text{SW}$ (699.51)

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.7. Darstellung von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PTA})(\text{SPh})]$ (15**)**

Versuch 39:

In 15 ml Acetonitril wurden 180 mg (0.320 mmol) $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SPh})]$ (**4d**) und 70 mg (0.443 mmol) PTA vereinigt und bei 20 °C gerührt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch auf Vollständigkeit geprüft. Nach 2 Stunden waren keine Edukt-Banden mehr zu detektieren.



Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 mal mit 5 ml THF

und 1 mal mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 180 mg (0.260 mmol, 81%) gelbes Kristallpulver, Smp. 80 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.35 (tt, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.43 (q, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 4.03 (s, b, 6 H; NCH₂N), 4.38-4.53 (m, 6 H; PCH₂N), 6.58-6.67 (m, 1 H; H arom.), 6.81-6.92 (m, 2 H; H arom.), 7.45-7.49 (m, 2 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 54.6 (d, ¹J(P,C) = 13 Hz; PCH₂N), 73.7 (d, ³J(P,C) = 6 Hz; NCH₂N), 119.9 (s; *p*-C₆H₅), 127.3 (s; CH arom.), 134.3 (s; CH arom.), 154.2 (d, ³J(P,C) = 5 Hz *i*-C₆H₅), 205.6 (d, ¹J(W,C) = 126 Hz, ²J(P,C) = 8 Hz; *cis*S, *cis*P CO), 209.5 (d, ²J(P,C) = 5 Hz; *trans*S, *cis*P CO), 213.0 (d, ²J(P,C) = 33 Hz; *trans*S, *trans*P CO).

³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = -77.4 (s, ¹J(W,P) = 210 Hz).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1996 cm⁻¹ (w), 1877 cm⁻¹ (s), 1812 cm⁻¹ (m).

C₂₄H₃₇N₄O₄PSW (692.45)

ber. C 41.63, H 5.39, N 8.09, S 4.63;

gef. C 41.44, H 5.31, N 7.83, S 4.83.

5.8.8. Reaktionen mit Elektrophilen

5.8.8.1. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Versuch 40:

Eine Lösung der entsprechenden Komplexe (je 0.050 mmol Et₄N[W(CO)₅(SR)] (**4a,b**), *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SR)] (**8a,b**) und *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dppe)(SR)] (**13a,b**)) in 5 ml THF wurde mit einem ca. 50fachen Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und bei 20 °C gerührt. Die Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Auch nach 3 Tagen bei 20 °C konnte IR-spektroskopisch kein Umsatz beobachtet werden.

5.8.8.2. Umsetzung mit SO₂

Versuch 41:

In 5 ml Diethylether wurden 104 mg (0.165 mmol) Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) bzw. 135 mg (0.193 mmol) Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**) suspendiert. Bei

20 °C wurde für 2 Minuten SO₂ eingeleitet, wobei aus der gelben Suspension eine rote Lösung wurde. Nach 30 Minuten wurden 5 ml Petrolether zugesetzt, das entstandene rote Öl abgetrennt und im Vakuum getrocknet, wobei das Öl langsam gelb und fest wurde. IR-spektroskopisch konnten nur die Edukt-Komplex nachgewiesen werden. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel für die Umsetzung mit **4a** war eine Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen im IR-Spektrum zu beobachten.

Versuch 42:

In 5 ml THF wurden 30 mg (0.043 mmol) *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PPh₃)(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**8b**) vorgelegt und bei 20 °C für 30 Sekunden SO₂ eingeleitet. Anschließend wurde die Lösung eine Stunde gerührt. Im IR-Spektrum war neben dem Edukt auch Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**) zu detektieren.

5.8.8.3. Reaktivität gegenüber schwachen Säuren

Versuch 43: Stabilitätsuntersuchung

Eine Lösung von 92 mg (0.146 mmol) Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) bzw. 100 mg (0.143 mmol) Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**) in 5 ml THF wurde bei 20 °C mit 100 µl Essigsäure versetzt. Die Lösung wurde in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch untersucht. Nach 48 Stunden war nur noch der zweikernige Komplex Et₄N[W₂(µ-SC₆H₄*p*-CF₃)(CO)₁₀] bzw. Et₄N[W₂(µ-SC₆H₄*m,m'*-(CF₃)₂)(CO)₁₀] IR-spektroskopisch nachweisbar.

5.8.9. Versuche zur Fluorid-Abstraktion

5.8.9.1. Versuch der Fluorid-Abstraktion mit Salzen

Versuch 44: Reaktion von **12a** bzw. **14a** mit NaBF₄

Eine Lösung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**12a**) bzw. *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**14a**) in 8 ml THF wurde bei 20 °C mit 3 Äquivalenten NaBF₄ versetzt und bei 20 °C gerührt. Die Suspension wurde in regelmäßigen Abständen spektroskopisch analysiert. Nach 2 Wochen war im Falle von **12a** IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PMe₃)(SC₆H₄*p*-CF₃)]

(**11a**) als Hauptprodukt neben Zersetzungsprodukten detektierbar, im Falle von **14a** $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$.

Versuch 45: Reaktion von **12a** bzw. **14a** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$

Eine Lösung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**12a**) bzw. *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**14a**) in 5 ml Dichlormethan wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 1.1 Äquivalenten $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ gelöst in 3 ml Dichlormethan, versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und in regelmäßigen Abständen spektroskopisch analysiert. Nach 24 Stunden waren im Falle von **12a** IR-spektroskopisch *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (**2**) sowie Zersetzungsprodukte, im Falle von **14a** $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$ sowie Zersetzungsprodukte, detektierbar. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur $20\text{ }^\circ\text{C}$, Lösungsmittel THF) führte zum gleichen Ergebnis.

Versuch 46: Reaktion von **14a** mit Ag_2SO_4

Eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 100 mg (0.137 mmol) *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**14a**) in 5 ml THF wurde mit 25 mg (0.080 mmol) Ag_2SO_4 versetzt. Die Suspension wurde langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und in regelmäßigen Abständen IR-spektroskopisch analysiert. Nach 3 Tagen konnte IR-spektroskopisch nur ein Peak bei 1857 cm^{-1} detektiert werden.

Versuch 47: Reaktion von **14a** mit AgO_3SCF_3

Eine Lösung von 100 mg (0.137 mmol) *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**14a**) in 5 ml THF wurde bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 38 mg (0.148 mmol) Silbertriflat versetzt. Die Reaktionsmischung änderte sofort die Farbe von gelb nach blutrot. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert, über Kieselgel/Celite filtriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. IR- und NMR-spektroskopisch wurde ein nicht identifizierbares Produktgemisch detektiert.

5.8.9.2. Versuch der Fluorid-Abstraktion mit Lewis-Säuren

Versuch 48: Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Eine Lösung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**12a**) bzw. *fac*-

$\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**14a**) in THF wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1 eq. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ versetzt und langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im nicht auftrennbaren Produktgemisch konnte im Falle von **12a** nur $\text{cis}-[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$, im Falle von **14a** nur $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$ eindeutig identifiziert werden.

Versuch 49: Reaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Eine Lösung von $\text{fac}-\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**12a**) in THF wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1 eq. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im nicht auftrennbaren Produktgemisch konnte neben $\text{cis}-[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ der Hydrido-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)(\text{H})]$ identifiziert werden.

Versuch 50: Reaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Eine Lösung von $\text{fac}-\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**14a**) in THF wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1 eq. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt und langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurde ein nicht auftrennbares Produktgemisch erhalten.

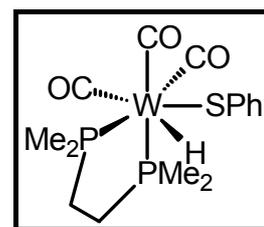
5.8.10. Reaktionen mit starken Säuren

Versuch 51: Reaktion von **14d-f** mit HBF_4

Eine Lösung von $\text{fac}-\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SR})]$ (**14d-f**) in THF wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2 eq. HBF_4 versetzt und langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Reaktion wurde IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurde ein nicht auftrennbares Produktgemisch erhalten.

Versuch 52: Reaktion von **14d** mit CF_3COOH

Eine Lösung von $\text{fac}-\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SPh})]$ (**14d**) in THF wurde bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1 Äquivalenten CF_3COOH versetzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag beobachtet werden konnte. IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch war der gewünschte Komplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SPh})(\text{H})]$ (**16d**) detektierbar, beim Versuch der Aufarbeitung kam es zur Zersetzung unter Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dmpe})]$. Komplex



16d ist daher nur spektroskopisch charakterisiert. Die Variation des Lösungsmittels sowie der Temperatur hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -5.63 (dd, ²J(P,H) = 76.0 Hz, ²J(P,H) = 15.0 Hz, 1 H; WH), 1.02 (d, ²J(P,H) = 9.3 Hz, 12 H; PCH₃), 1.20-1.31 (m, 4 H; PCH₂CH₂P), 6.87-7.95 (m, 5 H; H arom.).

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 8.2, 17.8 (AB-System, ¹J(W,P) = 192 Hz, ¹J(W,P) = 163 Hz, J(P,P) = 12 Hz)

IR (Toluol): ν (CO) = 2026 cm⁻¹ (w), 1956 cm⁻¹ (w), 1888 cm⁻¹ (s), 1873 cm⁻¹ (s).

C₁₅H₂₂O₃P₂SW (528.20)

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

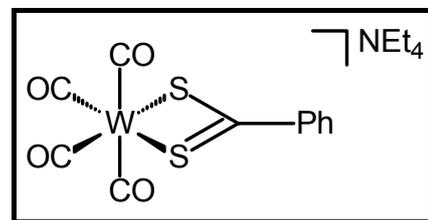
5.8.11. Darstellung der Wolfram-Dithiocarboxylat-Komplexe *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCR)]

Versuch 53: Versuch zur Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCH)] (**17a**)

Eine Lösung aus 490 mg (1.00 mmol) Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) und 120 mg (1.03 mmol) KSSCH in 15 ml THF wurde 2 Stunden bei 20 °C gerührt. IR-spektroskopisch war als einziges Produkt der literaturbekannte Pentacarbonyl-Komplex Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)] detektierbar. Auch bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wurde nur Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)] detektiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte sowohl in THF als auch in Acetonitril zur Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten Komplexes Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)].

Versuch 54: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**)

Eine Lösung aus 490 mg (1.00 mmol) Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) und 290 mg (1.02 mmol) Et₄N[SSCPh] in 15 ml THF wurde 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurden 20 ml THF zugesetzt, über Kieselgel/Celite filtriert und das



Lösungsmittel der klaren, dunkelvioletten Lösung im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 270 mg (0.466 mmol, 47%) dunkelviolett Pulver, Smp. 52 °C (Zers.).

Wurde anstelle von Et₄N[SSCPh] das Bleisalz Pb(SSCPh)₂ verwendet, kam es zu

keiner Reaktion.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.33$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.39 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 7.31-7.38 (m, 2 H; H arom.), 7.47-7.52 (m, 1 H; H arom.), 8.02-8.09 (m, 2 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.6$ (s; NCH_2CH_3), 52.9 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 123.1 (s; CH arom.), 128.3 (s; CH arom.), 132.0 (s; *p*- C_6H_5), 147.7 (s; *i*- C_6H_5), 203.1 (s, $^1J(\text{W,C}) = 128$ Hz; *cis*-CO), 123.5 (s, $^1J(\text{W,C}) = 168$ Hz; *trans*-CO), 248.1 (s; SSCPh).

IR (THF): ν (CO) = 1994 cm^{-1} (w), 1877 cm^{-1} (s), 1859 cm^{-1} (sh), 1822 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}_2\text{W}$ (579.38)

ber. C 39.39, H 4.35, N 2.42, S 11.07;

gef. C 38.89, H 4.38, N 2.32, S 12.50.

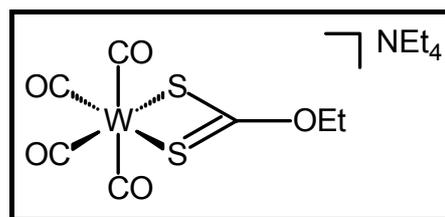
5.8.12. Darstellung der Wolfram-Xanthogenat-Komplexe *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOR})]$ und der Wolfram-Dithiocarbamat-Komplexe *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNR}_2)]$

Versuch 55: Allgemeine Arbeitsvorschrift

980 mg (2.00 mmol) $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) und 2.05 mmol des entsprechenden Salzes wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß gerührt. Unter CO-Entwicklung färbte sich die Reaktionsmischung dunkelbraun. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 1 cm, Celite 5 cm, Eluens THF/Aceton 10:1 v:v). Das Lösungsmittel der klaren, gelbbraunen Lösung wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand noch 2 mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Versuch 56: Darstellung von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 295 mg NaSSCOEt , Ausbeute 1.01 g (1.85 mmol, 93%) gelbes Kristallpulver, Smp. 74 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.34$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H; OCH_2CH_3) 1.38 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 3.47 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 4.43 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2 H;

OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 14.0 (s; OCH₂CH₃) 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 66.7 (s; OCH₂CH₃) , 203.3 (s, ¹J(W,C) = 128 Hz; *cis*-CO), 212.7 (s, ¹J(W,C) = 175 Hz; *trans*-CO), 229.9 (s; SSCO).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 2002 cm⁻¹ (w), 1874 cm⁻¹ (s), 1854 cm⁻¹ (sh), 1812 cm⁻¹ (m).

C₁₅H₂₅NO₅S₂W (547.33)

ber. C 32.92, H 4.60, N 2.56, S 11.72;

gef. C 32.64, H 4.47, N 2.44, S 11.72.

Versuch 57: Versuch der Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCO*t*-Bu)] (**18b**)

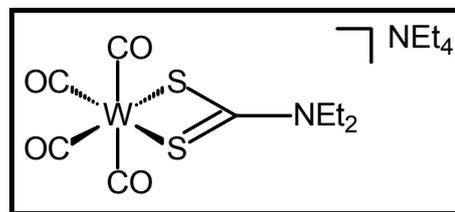
Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 385 mg KSSCO*t*-Bu. IR-spektroskopisch konnte nur die Zersetzung des Komplexes detektiert werden. Wurde die Reaktion bei 20 °C durchgeführt, so kam es binnen 2 Stunden zur Bildung eines Gemisches aus Et₄N[W(CO)₅(SC(S)O*t*-Bu)] und *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCO*t*-Bu)] (**18b**). Auch nach 3 Tagen bei 20 °C änderte sich laut IR-Spektrum am Verhältnis der Produkt-Komplexe nichts. Erhöhung der Temperatur führte wieder zur Zersetzung der Komplexe.

Versuch 58: Versuch der Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOPh)] (**18c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 395 mg NaSSCOPh. IR-spektroskopisch konnte nur die Zersetzung des Komplexes detektiert werden. Wurde die Reaktion bei 20 °C durchgeführt, konnte ebenfalls nur die Zersetzung des Edukt-Komplexes **3** detektiert werden.

Versuch 59: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)] (**19a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 380 mg KSSCNEt₂. Ausbeute 890 mg (1.55 mmol, 78%) gelbes Kristallpulver, Smp. 68 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.19 (t,

³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H; SSCNCH₂CH₃) 1.38 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.47 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 3.67 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 4 H; SSCNCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 12.6 (s;

SSCNCH₂CH₃), 44.2 (s; SSCNCH₂CH₃), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 204.6 (s ¹J(W,C) = 128 Hz; *cis*-CO), 214.0 (s, ¹J(W,C) = 172 Hz; *trans*-CO), 214.5 (s; SSCN).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1995 cm⁻¹ (w), 1865 cm⁻¹ (s), 1843 cm⁻¹ (w), 1801 cm⁻¹ (m).

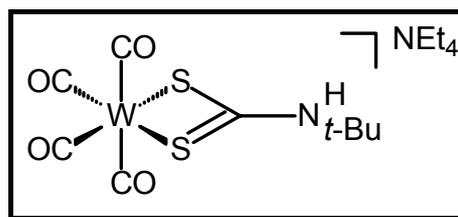
C₁₇H₃₀N₂O₄S₂W (574.40)

ber. C 35.55, H 5.26, N 4.88, S 11.16;

gef. C 35.35, H 5.29, N 4.95, S 11.05.

Versuch 60: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 380 mg KSSCN(H)*t*-Bu. Ausbeute 770 mg (1.34 mmol, 67%) braunes Pulver, Smp. 55 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.38

(tt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ³J(N,H) = 2.0 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 1.50 (s, 9 H; NC(CH₃)₃), 3.46 (q, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), NH nicht detektiert.

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 28.8 (s; NC(CH₃)₃), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 55.3 (s; NC(CH₃)), 204.8 (s, ¹J(W,C) = 128 Hz; *cis*-CO), 213.8-214.5 (m; *trans*-CO), 217.8 (s; SSCN).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1995 cm⁻¹ (w), 1866 cm⁻¹ (s), 1842 cm⁻¹ (sh), 1801 cm⁻¹ (m).

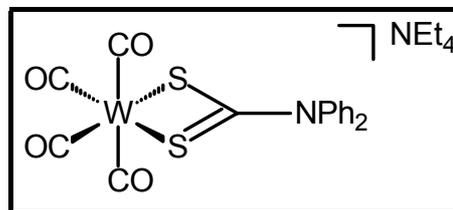
C₁₇H₃₀N₂O₄S₂W (574.40)

ber. C 35.55, H 5.26, N 4.88, S 11.16;

gef. C 35.24, H 4.86, N 4.31, S 11.52.

Versuch 61: Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 55 unter Verwendung von 540 mg NaSSCNPh₂. Ausbeute 660 mg (0.985 mmol, 49%) gelbbraunes Kristallpulver, Smp. 52 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.36 (tt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ³J(N,H) = 1.9 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.44 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 7.23-7.44 (m, 10 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.6 (s; NCH₂CH₃), 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 127.8 (s; CH arom.), 129.1 (s; CH arom.), 129.8 (s; CH arom.), 144.9 (s; C arom.), 204.3 (s, ¹J(W,C) = 127 Hz; *cis*-CO), 213.7 (s, ¹J(W,C) = 173 Hz; *trans*-

CO), 219.3 (s; SSCN).

IR (CH₃CN): ν (CO) = 1996 cm⁻¹ (w), 1868 cm⁻¹ (s), 1845 cm⁻¹ (sh), 1804 cm⁻¹ (m).

C₂₅H₃₀N₂O₄S₂W (574.40)

ber. C 44.78, H 4.51, N 4.18, S 9.56;

gef. C 43.95, H 4.78, N 3.98, S 9.52.

5.8.13. Reaktionen des Xanthogenat-Komplexes *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (18a) und des Dithiocarbamat-Komplexes *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNEt₂)] (19a) mit Phosphanen

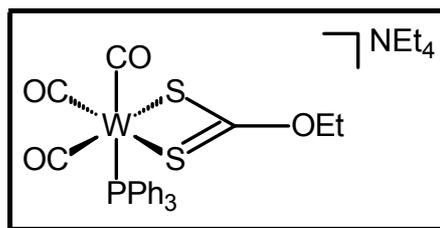
5.8.13.1. Reaktion mit PPh₃

Versuch 62: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 10 ml Acetonitril wurden 0.250 mmol *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCR)] (**18a, 19a**) und 100 mg (0.381 mmol) PPh₃ unter Rückfluß gerührt, wobei eine Gasentwicklung beobachtbar war. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 4 Stunden waren keine Edukt-Signale mehr detektierbar, woraufhin das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 mal mit je 5 ml Diethylether und Petrolether 50/70 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde.

Versuch 63: Darstellung von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)] (**20a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 62 unter Verwendung von 138 mg *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (**18a**). Ausbeute 195 mg (0.249 mmol, quant.) orangefarbenes Kristallpulver, Smp. 66 °C (Zers.).



¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 1.11 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 3 H; OCH₂CH₃) 1.37 (tt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ³J(N,H) = 1.8 Hz, 12 H; NCH₂CH₃), 3.46 (q, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8 H; NCH₂CH₃), 3.96 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂CH₃), 7.26-7.31 (m, 8 H; Harom.), 7.36-7.40 (m, 2 H; H arom.), 7.62-7.68 (m, 5 H; H arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]-Aceton, 20 °C): δ = 7.7 (s; NCH₂CH₃), 14.0 (s; OCH₂CH₃) 52.9 (t, ²J(N,C) = 3 Hz; NCH₂CH₃), 65.5 (s; OCH₂CH₃), 128.0 (d, J(P,C) = 9 Hz; CH arom.), 129.3 (d, J(P,C) = 26 Hz; CH arom.), 129.5 (d, J(P,C) = 20 Hz; CH arom.), 134.3 (d, J(P,C) = 20 Hz; CH arom.), 135.2 (d, J(P,C) = 11 Hz; CH arom.), 137.7 (d,

$^1J(\text{P},\text{C}) = 30 \text{ Hz}$; C arom.), 214.7 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 43 \text{ Hz}$; *transP*-CO), 218.6 (d, $^1J(\text{W},\text{C}) = 182 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6 \text{ Hz}$; *cisP*-CO), 227.3 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 6 \text{ Hz}$; SSCO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 29.0$ (s, $^1J(\text{W},\text{P}) = 205 \text{ Hz}$).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 1898 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1784 cm^{-1} (s), 1767 cm^{-1} (s).

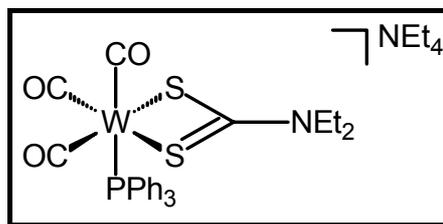
$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{PS}_2\text{W}$ (781.61)

ber. C 49.17, H 5.16, N 1.79, S 8.21;

gef. C 48.96, H 5.13, N 1.63, S 7.79.

Versuch 64: Darstellung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SSCNET}_2)]$ (**20b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 62 unter Verwendung von 144 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNET}_2)]$ (**19a**). Ausbeute 182 mg (0.225 mmol, 90%) gelbes Kristallpulver, Smp. 34 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 0.94$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$), 1.36 (tt, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{N},\text{H}) = 1.9 \text{ Hz}$, 12 H; NCH_2CH_3), 3.34 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 4 H; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$), 3.45 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 8 H; NCH_2CH_3), 7.22-7.30 (m, 8 H; H arom.), 7.35-7.40 (m, 2 H; H arom.), 7.61-7.68 (m, 5 H; H arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.7$ (s; NCH_2CH_3), 12.6 (s; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$), 44.0 (s; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$), 52.9 (t, $^2J(\text{N},\text{C}) = 3 \text{ Hz}$; NCH_2CH_3), 127.8 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$; *m*- PC_6H_5), 128.8 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 1 \text{ Hz}$; *p*- PC_6H_5), 135.4 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 11 \text{ Hz}$; *o*- PC_6H_5), 137.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 28 \text{ Hz}$; *i*- PC_6H_5), 213.4-213.5 (m; SSCN), 217.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 48 \text{ Hz}$; *transP*-CO), 219.8 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6 \text{ Hz}$; *cisP*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 24.8$ (s, $^1J(\text{W},\text{P}) = 190 \text{ Hz}$).

IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO}) = 1889 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1772 cm^{-1} (s), 1757 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}_2\text{W}$ (808.68)

ber. C 50.50, H 5.61, N 3.46, S 7.93;

gef. C 47.31, H 5.52, N 3.22, S 8.13.

5.8.13.2. Reaktion mit PMe_3

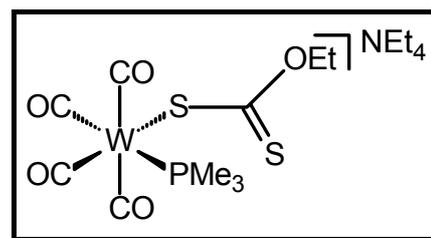
Versuch 65: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 10 ml THF wurden 0.250 mmol $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$ (**18a**, **19a**) und 80 μl (0.773

mmol) PMe_3 unter Rückfluß gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 Stunden waren keine Edukt-Signale mehr detektierbar, woraufhin das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand 2 mal mit je 5 ml Diethylether und Petrolether 50/70 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurde.

Versuch 66: Darstellung von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}(\text{S})\text{OEt})]$ (**21a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 65 unter Verwendung von 138 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**). Ausbeute 150 mg (0.241 mmol, 96%) gelbes Kristallpulver, Smp. 62 °C (Smp.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.34$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H; OCH_2CH_3) 1.38 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{N,H}) = 1.8$ Hz, 12 H; NCH_2CH_3), 1.48 (d, $^2J(\text{P,H}) = 7.4$ Hz, 9 H; PCH_3) 3.48 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 8 H; NCH_2CH_3), 4.46 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2 H; OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.7$ (s; NCH_2CH_3), 14.4 (s; OCH_2CH_3), 19.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 25$ Hz; PCH_3), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3$ Hz; NCH_2CH_3), 68.6 (s; OCH_2CH_3), 206.3 (d, $^1J(\text{W,C}) = 127$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 9$ Hz; *cis*S, *cis*P-CO), 212.3 (d, $^1J(\text{W,C}) = 153$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 31$ Hz; *cis*S, *trans*P-CO), 212.3 (d, $^1J(\text{W,C}) = 160$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 5$ Hz; *trans*S, *cis*P-CO), 227.2 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz; SSCO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -32.8$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 220$ Hz).

IR (THF): ν (CO) = 1998 cm^{-1} (m), 1882 cm^{-1} (s), 1866 cm^{-1} (s), 1824 cm^{-1} (s).

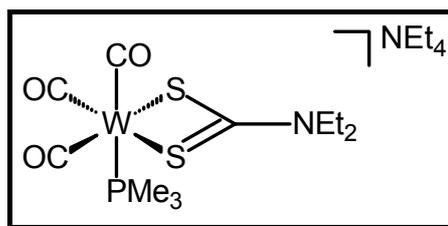
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_5\text{PS}_2\text{W}$ (623.41)

ber. C 34.68, H 5.50, N 2.25, S 10.29;

gef. C 34.08, H 5.31, N 2.01, S 10.16.

Versuch 67: Darstellung von *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{OC})_3(\text{PMe}_3)(\text{SSCNET}_2)]$ (**21b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 65 unter Verwendung von 144 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNET}_2)]$ (**19a**). Ausbeute 118 mg (0.190 mmol, 76%) gelbes Kristallpulver, Smp. 24 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.17$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$), 1.36 (d, $^2J(\text{P,H}) = 6.2$ Hz, 9 H; PCH_3), 1.38 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz,

$^3J(\text{N,H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 12 H; NCH_2CH_3), 3.47 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 8 H; NCH_2CH_3), 3.55-3.73 (m, 4 H; $\text{SSCNCH}_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = 7.7$ (s; NCH_2CH_3), 12.8 (s; NCH_2CH_3), 16.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 19 \text{ Hz}$; PCH_3), 44.2 (s; NCH_2CH_3), 53.0 (t, $^2J(\text{N,C}) = 3 \text{ Hz}$; NCH_2CH_3), 215.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4 \text{ Hz}$; SSCN), 218.4 (d, $^1J(\text{W,C}) = 165 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P,C}) = 49 \text{ Hz}$; *transP*-CO), 221.2 (d, $^1J(\text{W,C}) = 179 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P,C}) = 6 \text{ Hz}$; *cisP*-CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 20 °C): $\delta = -27.9$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 193 \text{ Hz}$).

IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1883 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1766 cm^{-1} (s), 1746 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}_2\text{W}$ (622.47)

ber. C 36.66, H 6.32, N 4.50, S 10.30;

gef. C 35.41, H 5.91, N 4.22, S 10.05.

5.8.13.3. Reaktion mit dppe

Versuch 68: Umsetzung von **18a,19a** mit dppe

Eine Lösung aus 0.250 mmol *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCR})]$ (**18a,19a**) und 140 mg (0.351 mmol) dppe in 10 ml Acetonitril wurde 4 Stunden unter Rückfluß gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. In beiden Fällen wurde *fac*- $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)]$ als Hauptprodukt spektroskopisch identifiziert. Bei der Reaktion von **18a** konnte daneben noch *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppe})]$ als Nebenprodukt detektiert werden.

5.8.14. Reaktionen des Xanthogenat-Komplexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) und des Dithiocarbamat-Komplexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) mit Elektrophilen

Versuch 69: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In 10 ml THF wurden 0.500 mmol der Komplexe **18a,19a** vorgelegt und bei der angegebenen Temperatur mit einem Überschuß des entsprechenden Elektrophils versetzt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt.

5.8.14.1. Umsetzung mit HBF_4 Versuch 70:

Die Reaktion erfolgte analog zu Versuch 69 unter Verwendung von 270 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) bzw. 285 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) und 100 μl 54%ige HBF_4 (\cong 1.00 mmol) bei -78 °C. Nach dem auftauen war IR-spektroskopisch nur ein nicht identifizierbares Produktgemisch zu detektieren.

5.8.14.2. Reaktion mit Mel

Versuch 71:

Die Reaktion erfolgte analog zu Versuch 69 unter Verwendung von 270 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) bzw. 285 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) und 50 μl (114 mg, 0.803 mmol) Mel bei 20 °C. Nach einer Stunde war IR-spektroskopisch neben dem Edukt auch der Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{I}]$ zu detektieren, woraufhin die Reaktion abgebrochen wurde.

5.8.14.3. Reaktion mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ Versuch 72:

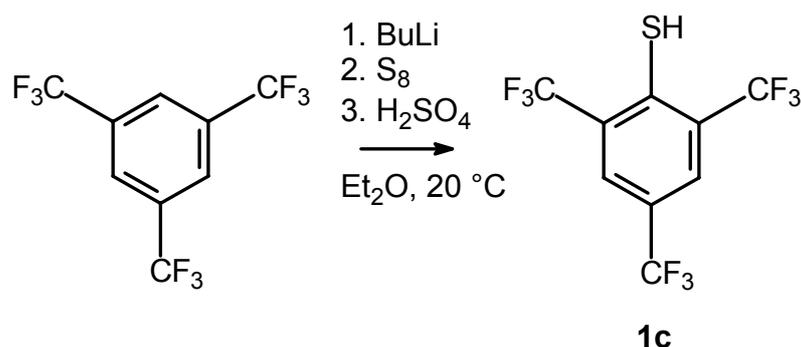
Die Reaktion erfolgte analog zu Versuch 69 unter Verwendung von 270 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) bzw. 285 mg *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) und 100 mg (0.676 mmol) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ bei 20 °C. Nach einer Stunde war IR-spektroskopisch ein Produktgemisch zu detektieren, welches aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und nicht weiter identifizierbaren Komplexen bestand.

6. Zusammenfassung

In Teil B dieser Arbeit sollen lipophile anionische Wolfram-Carbonyl-Komplexe dargestellt werden. Um für Elektrorotationsmessungen geeignet zu sein, müssen die Komplexe vor allem wasserlöslich und auch begrenzt luft- und lichtstabil sein. Besonders in Hinblick auf die Wasserlöslichkeit scheiden sonst gängige Kationen wie PPh_4^+ , AsPh_4^+ oder $[\text{PPN}]^+$ aus. Durch die angewandte Syntheseroute wurde Et_4N^+ als Gegenion eingeführt, was einen Kompromiß zwischen Wasserlöslichkeit auf der einen und Kristallisationseigenschaft auf der anderen Seite darstellt. Mit Alkalimetallkationen wie Na^+ oder K^+ ist zwar eine bessere Wasserlöslichkeit gewährleistet, aufgrund der stark unterschiedlichen Ionenradien des Kations und des Anions kommt es allerdings zu Problemen bei der Kristallisation. Als anionische Liganden wurden zunächst Thiolate verwendet, da die Wolfram-Schwefel-Bindung relativ stabil und inert ist.

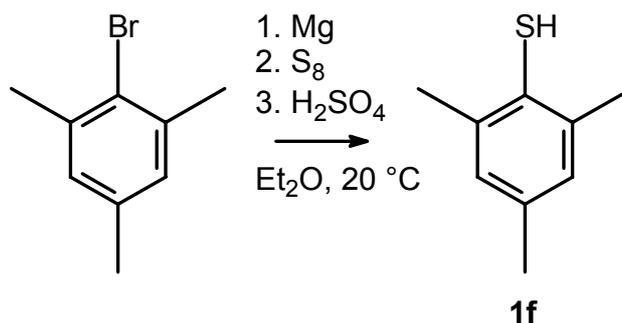
Um die Lipophilie der anionischen Komplexe zu erhöhen, wurden einige CF_3 -substituierte Thiophenolate als Liganden eingesetzt. Die Synthese des Tris(trifluormethyl)thiophenols (**1c**) gelingt ausgehend von 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (Gleichung 39).^[57]

Gleichung 39: Darstellung von 2,4,6-Tris(trifluormethyl)thiophenol (**1c**)



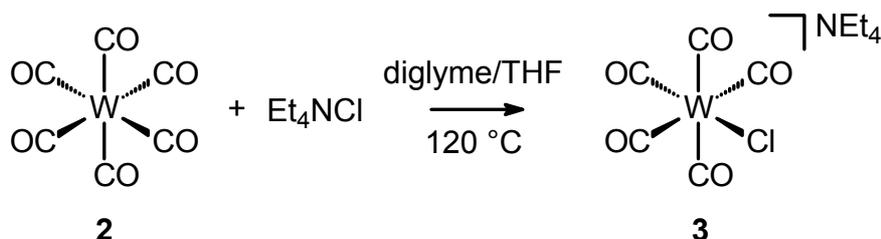
Daneben wurden auch nicht-fluorierte Thiole verwendet. Das sterisch anspruchsvollste Thiol, Mesitylthiol (**1f**), kann ausgehend von 2-Brommesitylen in mäßigen Ausbeuten dargestellt werden (Gleichung 40).^[58]

Gleichung 40: Darstellung von Mesitylthiol (**1f**)



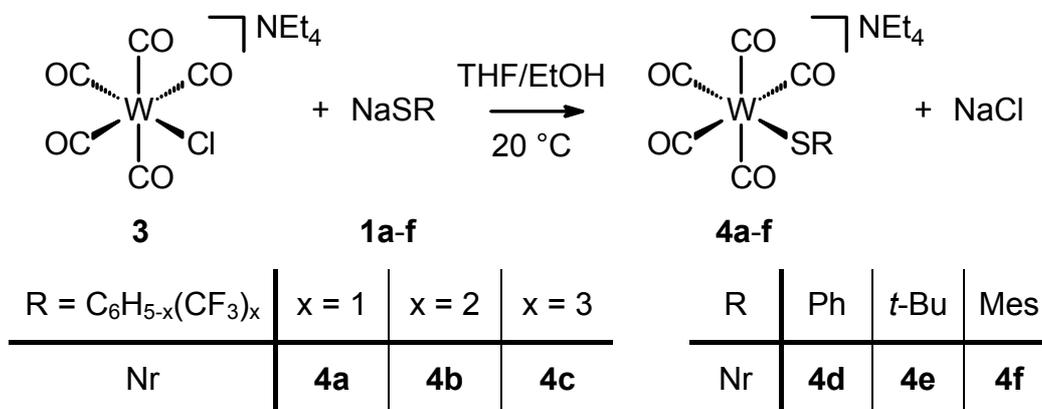
Die Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (**2**) mit Et_4NCl in einem diglyme/THF-Gemisch liefert den als Ausgangsmaterial dienenden Chloro-Komplex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) in sehr guten Ausbeuten (Gleichung 41).^[7]

Gleichung 41: Darstellung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**)



Die Thiole **1a-f** werden in Ethanol mit elementarem Natrium deprotoniert und die so entstandenen ethanolischen Thiolatlösungen mit dem Chloro-Komplex **3** zur Reaktion gebracht. Nach Abtrennung des ebenfalls entstehenden NaCl können die Thiolat-Komplexe **4a-f** in guten Ausbeuten isoliert werden (Gleichung 42).

Gleichung 42: Synthese der Komplexe **4a-f**



Komplex **4d** wurde bereits photochemisch aus $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (**2**) dargestellt.^[11] Die vom

Chloro-Komplex **3** ausgehende Synthese stellt eine attraktive Alternative dar, da hier das Edukt stöchiometrisch exakt eingesetzt werden kann, was bei der photochemischen Generierung der reaktiven Spezies $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ nicht gegeben ist.

Die Pentacarbonylkomplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-f**) sind im festen Zustand stabil, in Lösung neigen sie dazu, unter CO-Abspaltung zu dimerisieren, was teilweise auch schon während der Synthese erfolgen kann. Dies gilt besonders für Komplexe mit elektronenreichen Thiolat-Liganden. So liefert der Versuch der Kristallzüchtung von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{St-Bu})]$ (**4e**) nur Kristalle der dimeren Verbindung $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ (**5e**·Aceton) (Abbildung 13).

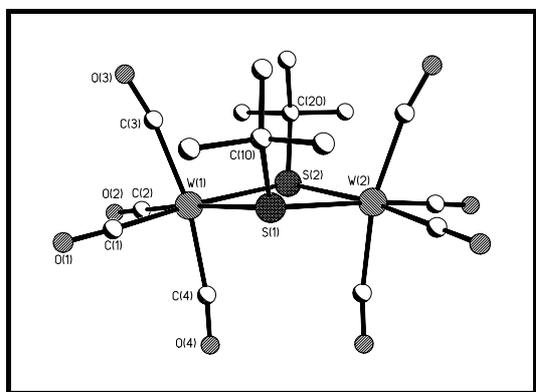


Abbildung 13: Struktur des Anions von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ (**5e**·Aceton)

Auch Phosphane können unter Ausbildung der dimeren Spezies abgespalten werden. So werden für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle von **5e**·Aceton auch aus *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{St-Bu})]$ erhalten. Ebenfalls unter Phosphanverdrängung konnten Kristalle von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**), ausgehend von *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**8a**), gezüchtet werden (Abbildung 14).

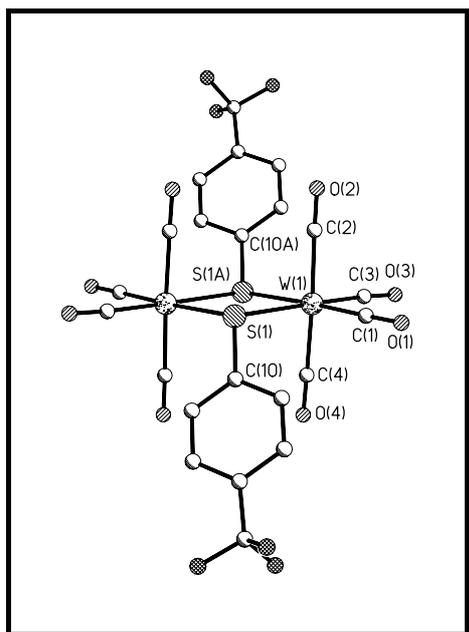


Abbildung 14: Struktur des Anions von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**)

Während die Röntgenstrukturanalyse von **5a** die erwartete *anti*-Stellung der Arylreste aufweist, sind die *t*-Bu-Gruppen in Komplex **5e** *syn* angeordnet. Dies ist aufgrund der Abstoßung der beiden sterisch anspruchsvollen *t*-Bu-Gruppen unerwartet. Dementsprechend kommt es zu einer starken Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie um das Wolfram.

Ausgehend von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**4a**) wurde bei Kristallisationsversuchen ein unerwartetes Zersetzungsprodukt erhalten. Die Kristallstrukturanalyse liefert einen dianionischen, einkernigen Bis(thiolat)-Komplex **6** (Abbildung 15). Diese Verbindungsklasse ist am Wolfram bisher nur mit chelatisierenden Dithiolen bekannt.^[59] Alle bisherigen Versuche, die Verbindung gezielt zu synthetisieren, schlugen fehl.

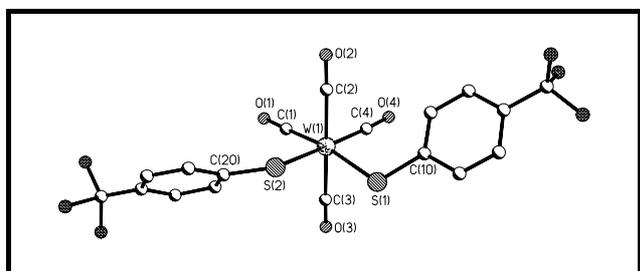


Abbildung 15: Struktur des Anions von $\text{cis}-(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_2]$ (**6**)

Einzig für $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) kommt es bei der Kristallzüchtung zu keiner Zersetzung, so daß von **4b** eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (Abbildung 16).

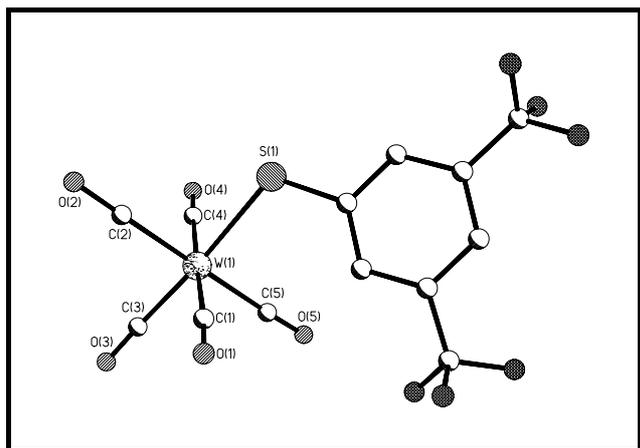
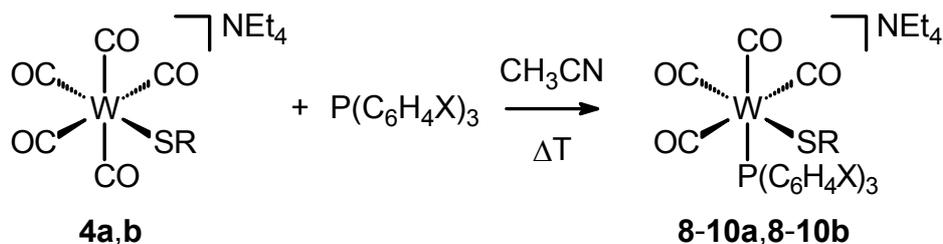


Abbildung 16: Struktur des Anions von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**)

Um die elektronischen Eigenschaften der Thiolat-Komplexe zu variieren, wurden unter CO-Substitution einige Phosphane eingeführt. Dabei zeigte sich, daß für $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**) solche Reaktionen kaum möglich sind. Anstelle einer CO-Gruppe wird bevorzugt der Thiolat-Ligand abgespalten. Die Umsetzungen von von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p-\text{CF}_3)]$ (**4a**) und von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) mit PPh_3 und in *para*-Position substituierten Triarylphosphanen in siedendem Acetonitril führt zu den monosubstituierten Komplexen *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)(\text{SR})]$ (**8a-10a,8b-10b**). Eine Disubstitution konnte mit Triarylphosphanen nicht erreicht werden (Gleichung 43).

Gleichung 43: Reaktion der Komplexe **4a,b** mit Triarylphosphanen

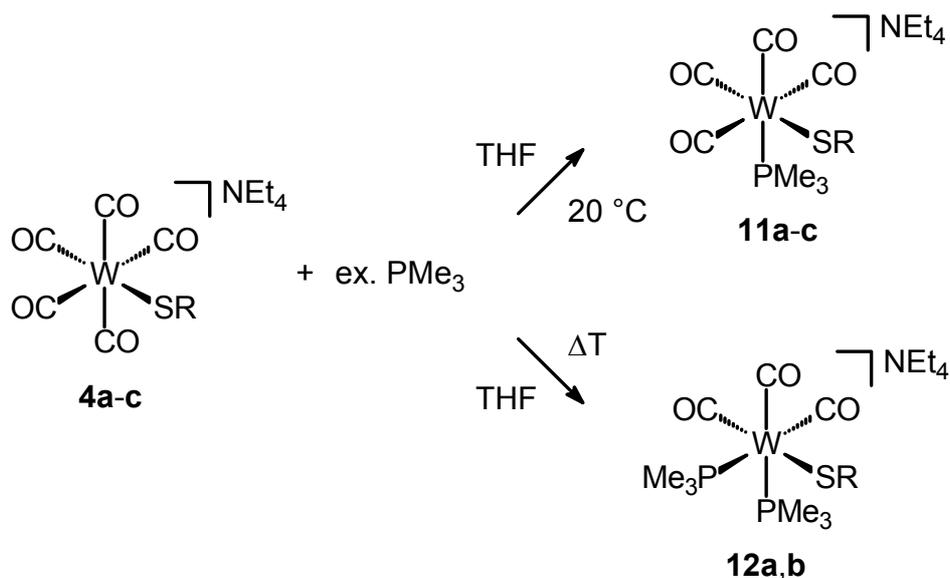


R \ X	H	OMe	CF ₃
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	8a	9a	10a
C ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂	8b	9b	10b

Wird hingegen das elektronenarme perfluorierte Phosphan $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eingesetzt, so kommt es nur zur Zersetzung der eingesetzten Edukte, unabhängig vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur.

Bei der Umsetzung der Thiolat-Komplexe **4a-c** mit PMe_3 können sowohl die monosubstituierten *cis*- als auch die disubstituierten *fac*-Produkte erhalten werden. Ob eine oder zwei CO-Gruppen gegen PMe_3 ausgetauscht werden, kann leicht über die Reaktionstemperatur festgelegt werden. Monosubstitution erfolgt bereits bei $20\text{ }^\circ\text{C}$, während für die Disubstitution in THF unter Rückfluß gearbeitet werden muß (Gleichung 44).

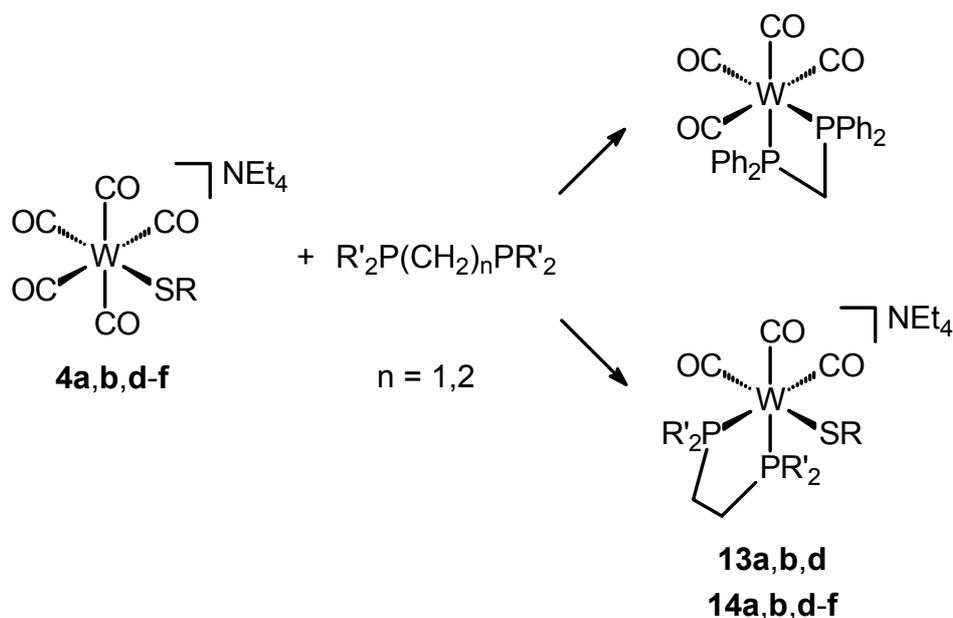
Gleichung 44: Reaktion der Komplexe **4a-c** mit PMe_3



R	Nr
$\text{C}_6\text{H}_4\textit{p}\text{-CF}_3$	11a, 12a
$\text{C}_6\text{H}_3\textit{m,m}'\text{-}(\text{CF}_3)_2$	11b, 12b
$\text{C}_6\text{H}_2\textit{o,o',p}\text{-}(\text{CF}_3)_3$	11c

Weiterhin wurden die Thiolat-Komplexe $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-f**) mit den Chelatphosphanen dppe, dppm und dmpe umgesetzt. Wie schon zuvor beobachtet, kommt es bei der Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2\textit{o,o',p}\text{-}(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**) mit dppe oder dmpe unter Thiolat-Abspaltung zu den neutralen Tetracarbonyl-Komplexen $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}\cap\text{P})]$ ($\text{P}\cap\text{P}$ = dppe, dmpe). Wird dppm als Chelatphosphan eingesetzt, so kommt es auch bei der Reaktion mit $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\textit{p}\text{-CF}_3)]$ (**4a**) oder $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3\textit{m,m}'\text{-}(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) unter Thiolatverdrängung nur zur Bildung des neutralen Tetracarbonyl-Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ (Gleichung 45).

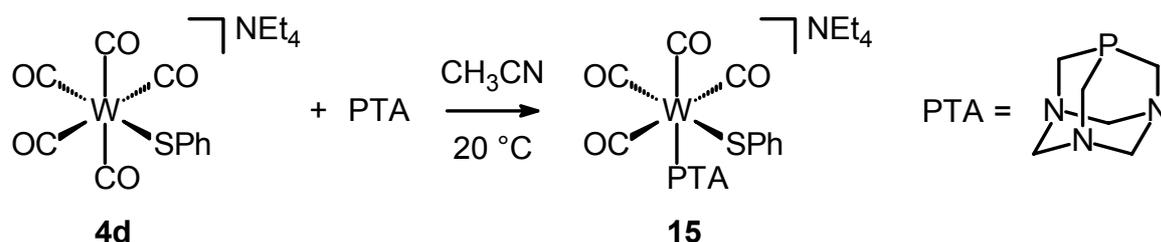
Gleichung 45: Reaktion von **4a,b,d-f** mit Chelatphosphanen



R	R' = Ph	R' = Me
$C_6H_4p-CF_3$	13a	14a
$C_6H_3m,m'-(CF_3)_2$	13b	14b
Ph	13d	14d
<i>t</i> -Bu		14e
Mes		14f

Um die Wasserlöslichkeit der Komplexe zu steigern, wurde als weiteres Phosphan PTA (1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan) verwendet. Das wasserlösliche Phosphan ist in seinen Eigenschaften als Ligand hinsichtlich Basizität und sterischem Anspruch mit PMe_3 vergleichbar.^[62] Die Reaktion von **4d** mit PTA liefert das Monosubstitutionsprodukt *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PTA)(SPh)]$ (**15**) (Gleichung 46).

Gleichung 46: Synthese von *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PTA)(SPh)]$ (**15**)



Von Komplex **15** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Da die Verbindung als meroedrischer Zwilling kristallisiert, konnte eine exakte Strukturlösung bisher nicht erhalten werden. Abbildung 17 zeigt daher nur das vorläufige Ergebnis.

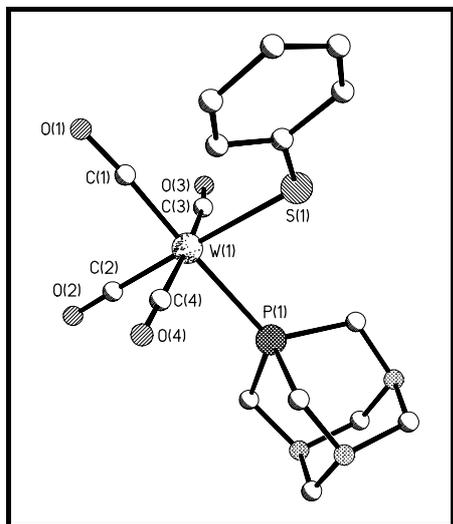
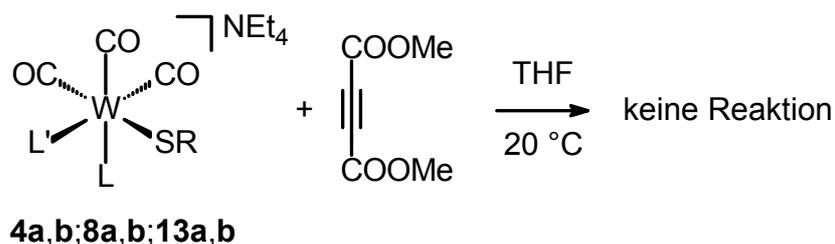


Abbildung 17: Vorläufige Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PTA)(SPh)] (**15**)

Desweiteren wurde die Reaktivität der Thiolat-Komplexe gegenüber einigen Elektrophilen getestet. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester kam es zu keiner Reaktion, die eingesetzten Thiolat-Komplexe fungierten nicht als 1,3-Dipol (Gleichung 47).

Gleichung 47: Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

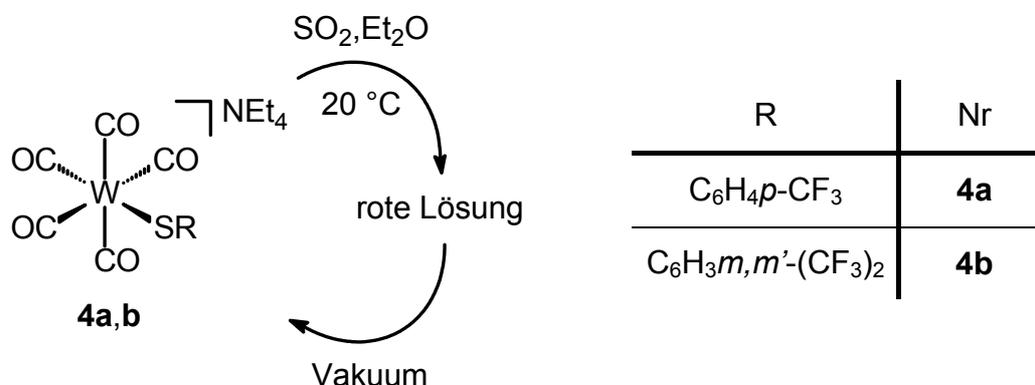


R \ L,L'	CO,CO	CO,PPh ₃	dppe
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	4a	8a	13a
C ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂	4b	8b	13b

Als weiteres Elektrophil wurde SO₂ eingesetzt. Es kann zwar optisch eine Farbänderung der Reaktionslösung beim Einleiten von SO₂ festgestellt werden, die

Aufarbeitung liefert jedoch wieder quantitativ die Edukte zurück (Gleichung 48).

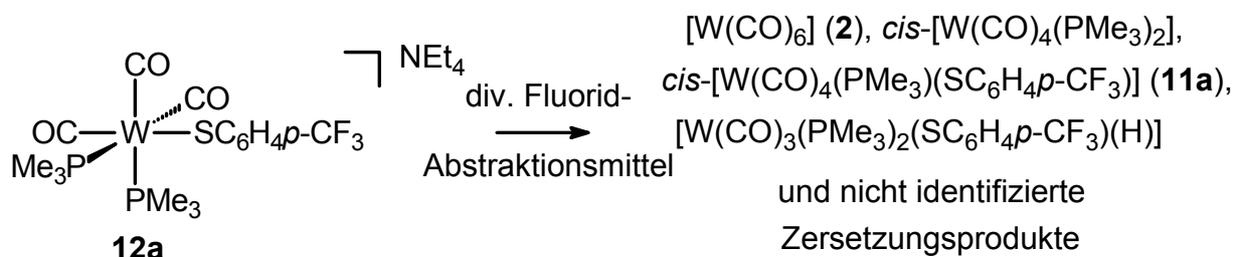
Gleichung 48: Umsetzung der Komplexe **4a,b** mit SO₂



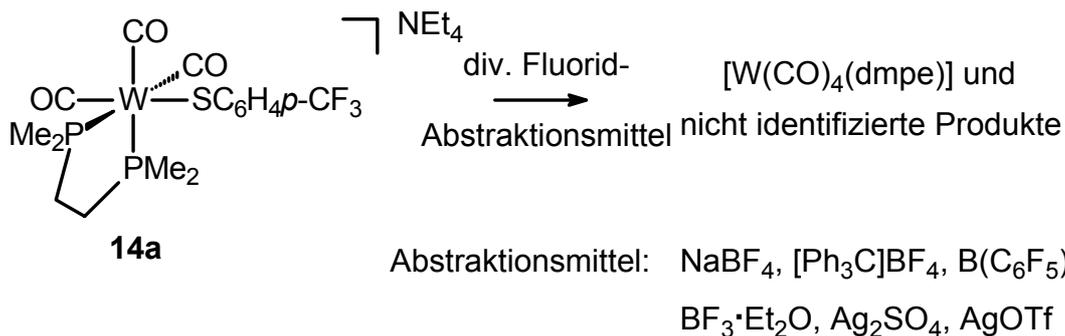
Um die Stabilität der Thiolat-Komplexe Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) und Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**) unter physiologischem pH-Wert zu gewährleisten, wurden die Komplexe mit den schwachen Säuren Essigsäure bzw. mit Benzoesäure versetzt. Die Komplexe sind mehrere Stunden unter diesen Bedingungen stabil, was für die Elektrorotationsmessungen ausreicht. Erst im Verlauf mehrerer Tage kommt es zur Zersetzung unter Bildung zweikerniger Komplexe.

Die Versuche zur Fluorid-Abstraktion aus **12a** oder **14a** führten nicht zu den gewünschten Thiochinon-Methid-Komplexen. Meist kommt es zur Zersetzung der Ausgangsmaterialien, wobei einige Zersetzungsprodukte aus dem jeweiligen Reaktionsgemisch identifiziert werden konnten. Bei keiner Reaktion fand sich jedoch ein Hinweis auf die Bildung eines komplexstabilisierten Thiochinon-Methids (Gleichung 49 und 50).

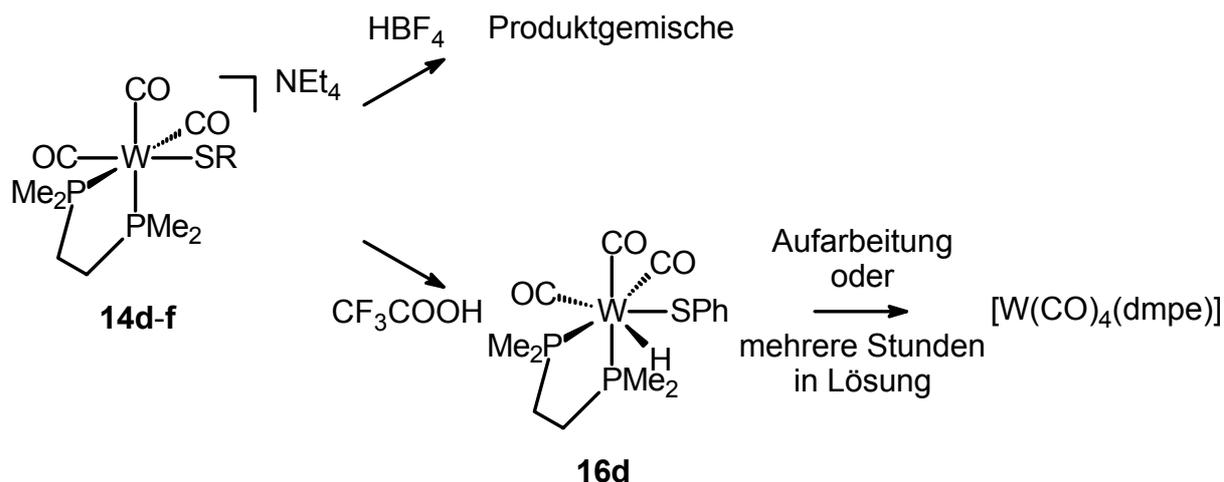
Gleichung 49: Versuche zur Fluorid-Abstraktion aus **12a**



Abstraktionsmittel: NaBF₄, [Ph₃C]BF₄, B(C₆F₅)₃, BF₃·Et₂O

Gleichung 50: Versuche zur Fluorid-Abstraktion aus **14a**

Überraschend ist die Bildung des Hydrido-Komplexes [W(CO)₃(PMe₃)₂(SC₆H₄p-CF₃)(H)], der bei der Reaktion von **12a** mit BF₃·Et₂O neben *cis*-[W(CO)₄(PMe₃)₂] entsteht (vergl. Gleichung 49). Da schwache Säuren nicht in der Lage sind, die Thiolat-Komplexe zu protonieren, wurden die Chelatphosphan-Komplexe **14d-f** mit den starken Säuren HBF₄ und CF₃COOH zur Reaktion gebracht. Während mit HBF₄ nur nicht identifizierbare Produktgemische entstanden, wurde im Falle der Reaktion von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(dmpe)(SPh)] (**14d**) mit CF₃COOH der Hydrido-Komplex [W(CO)₃(dmpe)(SPh)(H)] (**16d**) im Reaktionsgemisch detektiert. Eine Isolation gelang bisher nicht, da der Komplex sich schon nach wenigen Stunden in Lösung oder während der Aufarbeitung zersetzt (Gleichung 51).

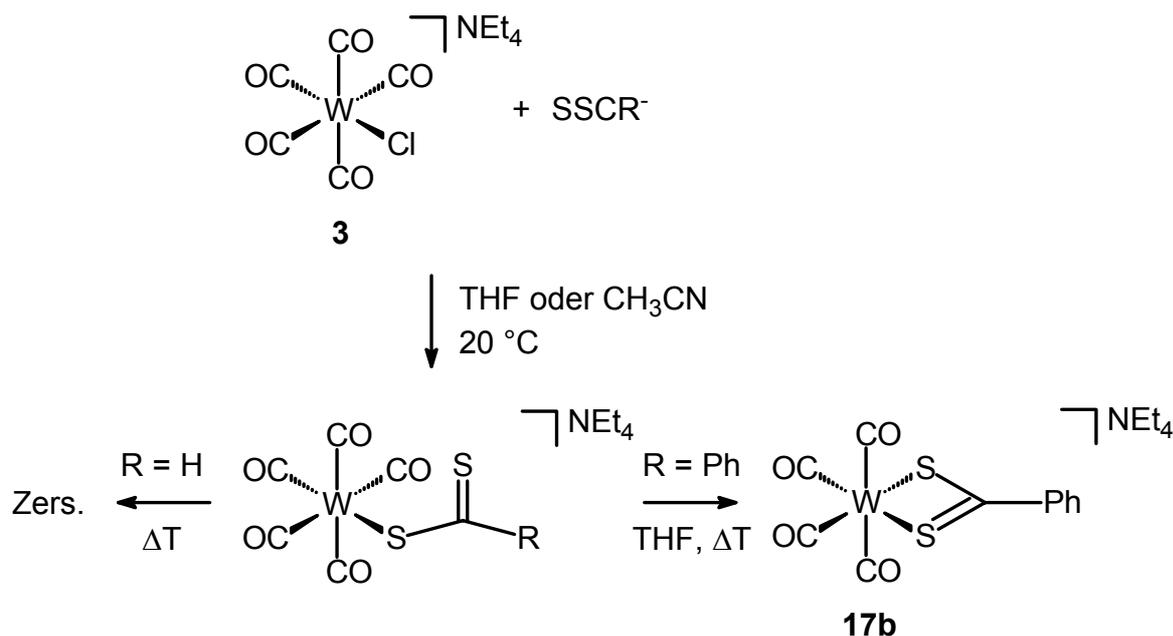
Gleichung 51: Reaktion von **14d-f** mit starken Säuren

R	Ph	<i>t</i> -Bu	Mes
Nr	14d	14e	14f

Neben den Thiolaten als monoanionische, einzählige Liganden wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen Dithiocarboxylate, Dithiocarbamate und Xanthogenate als potentiell chelatisierende, monoanionische Liganden verwendet.

Die Darstellung des Dithiobenzoat-Komplexes *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**) gelingt ausgehend von Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) durch Reaktion mit Et₄N[SSCPh]^[82] in siedendem THF. Wird die Reaktion bei 20 °C durchgeführt, so erhält man ein Produktgemisch aus Et₄N[W(CO)₅(SC(S)Ph)] und *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**). Kein befriedigendes Ergebnis wird erhalten, wenn anstelle von Et₄N[SSCPh] das Bleisalz Pb(SSCPh)₂^[25] verwendet wird. Die ebenfalls angestrebte Darstellung von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCH)] konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Reaktion bleibt vielmehr auf der Stufe Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)] mit nicht chelatisierendem Dithioformiat-Liganden stehen. Erhöhung der Reaktionstemperatur führt nur zur Zersetzung des Komplexes (Gleichung 52).

Gleichung 52: Reaktion des Chloro-Komplexes **3** mit Dithiocarboxylaten

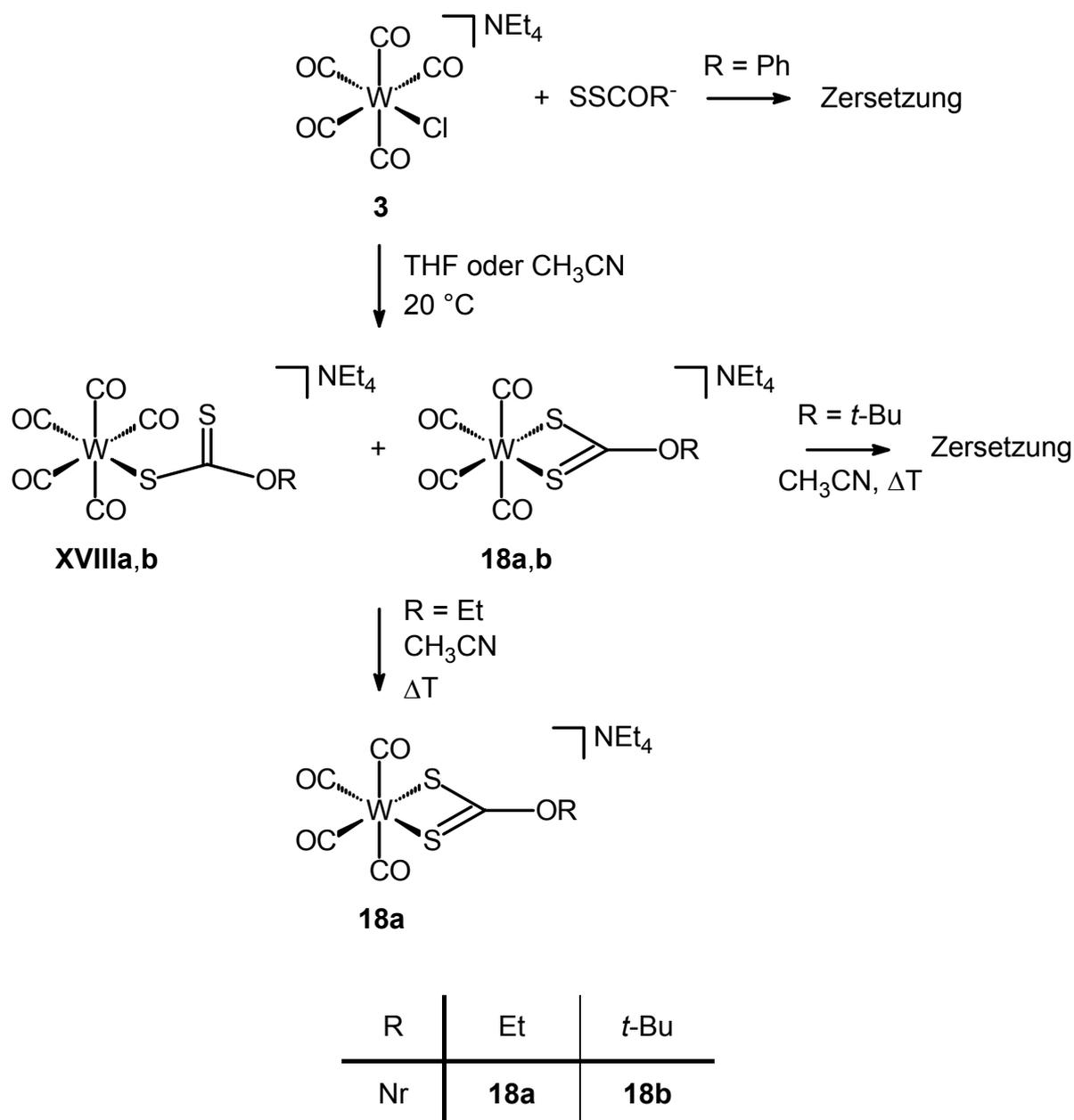


Die Darstellung der Xanthogenat-Komplexe erfolgte ausgehend von **3** mit den isolierten Alkalimetallxanthogenaten.^[25] Die Reaktion mit *in situ* generierten Xanthogenaten führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Bei den Synthesen der Xanthogenat-Komplexe kann nur der Ethylxanthogenat-Komplex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (**18a**) isoliert werden. Wird *tert*-Butylxanthogenat als Ligand eingesetzt, ist der Zielkomplex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCO*t*-

Bu)] (**18b**) neben $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}(\text{S})\text{Ot-Bu})]$ im Reaktionsgemisch nachweisbar. Bei der Reaktion mit NaSSCOPh kann nur die Zersetzung des Chloro-Komplexes **3** beobachtet werden (Gleichung 53).

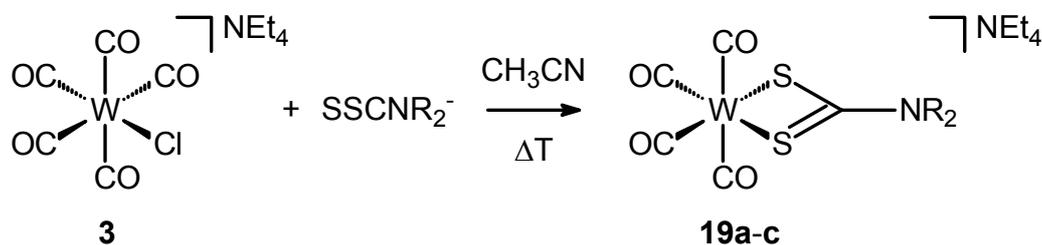
Gleichung 53: Reaktion des Chloro-Komplexes **3** mit Xanthogenaten



Die Synthese der Dithiocarbamat-Komplexe $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNR}_2)]$ (**19a-c**) hingegen verläuft glatt. Die Reaktion der isolierten Alkalimetaldithiocarbamate mit dem Chloro-Komplex **3** liefert in mäßigen bis guten Ausbeuten die Zielkomplexe (Gleichung 54). Wie auch bei den Xanthogenaten führt die Reaktion mit *in situ* dargestellten Dithiocarbamaten nicht zu den Produkt-Komplexen. In allen Fällen

fungiert das eingesetzte Dithiocarbamat als Chelatligand.

Gleichung 54: Synthese der Dithiocarbamat-Komplexe **19a-c**



R ₂	Et ₂	(H) <i>t</i> -Bu	Ph ₂
Nr	19a	19b	19c

Von den Komplexen **19b** und **19c** konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden (Abbildung 18 und 19).

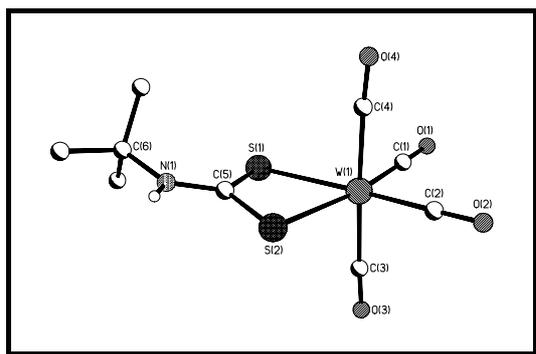


Abbildung 18: Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**)

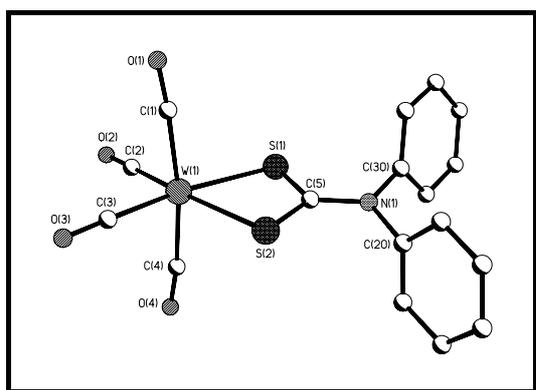
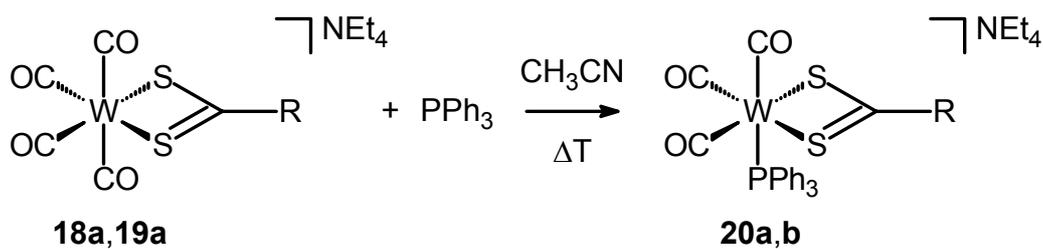


Abbildung 19: Struktur des Anions von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**)

Die Reaktion des Xanthogenat-Komplexes **18a** sowie des Dithiocarbamat-Komplexes **19a** mit PPh₃ in siedendem Acetonitril führt unter CO/Phosphan-Austausch zu den Monosubstitutionsprodukten *fac*-[W(CO)₃(PPh₃)(SSCR)] (**20a,b**) (Gleichung 55).

Gleichung 55: Reaktion der Komplexe **18a,19a** mit PPh_3



R	OEt	NEt ₂
Nr	20a	20b

Von beiden Komplexen konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden, die die aus spektroskopischen Daten vermuteten *fac*-Anordnungen der Carbonylliganden bestätigen (Abbildung 20 und 21).

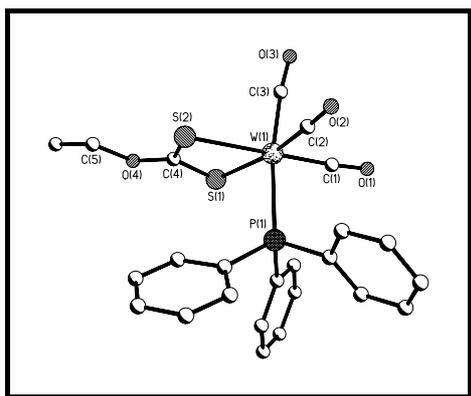


Abbildung 20: Struktur des Anions von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)] (**20a**)

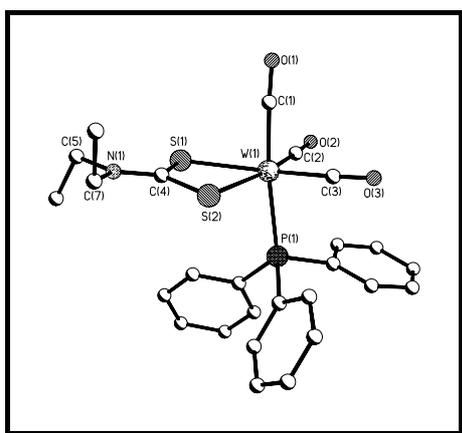
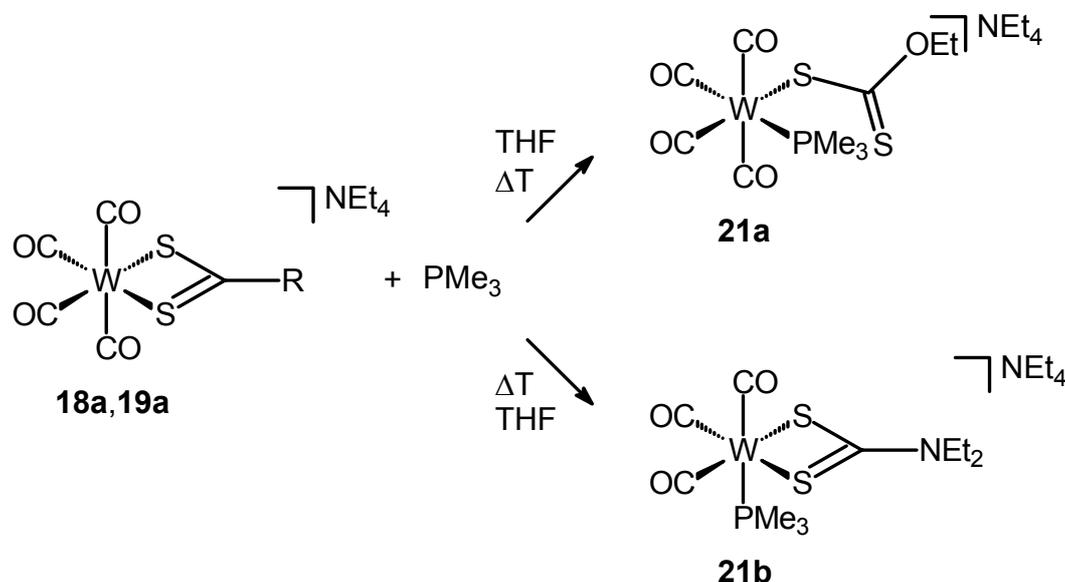


Abbildung 21: Struktur des Anions von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCNEt₂)] (**20b**)

Bei der Verwendung des basischeren Phosphans PMe_3 wird ein etwas anderer Reaktionsverlauf beobachtet. So führt die Umsetzung von **19a** mit PMe_3 in siedendem THF unter CO-Abspaltung zu *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{SSCNET}_2)]$ (**21b**). Wird hingegen *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) als Edukt eingesetzt, so wird keine CO-Abspaltung beobachtet. Als Produkt der Reaktion erhält man den Komplex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC}(\text{S})\text{OEt})]$ (**21a**), in welchem das Ethylxanthogenat nun nicht mehr als Chelatligand fungiert (Gleichung 56).

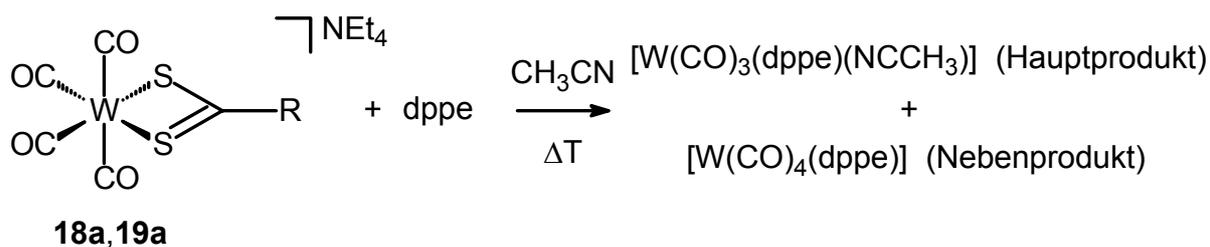
Gleichung 56: Reaktion der Komplexe **18a,19a** mit PMe_3



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Die Umsetzungen der Komplexe **18a** und **19a** mit dem chelatisierenden Phosphan dppe führten nur zur Abspaltung des chelatisierenden Xanthogenat- bzw. Dithiocarbamat-Liganden (Gleichung 57).

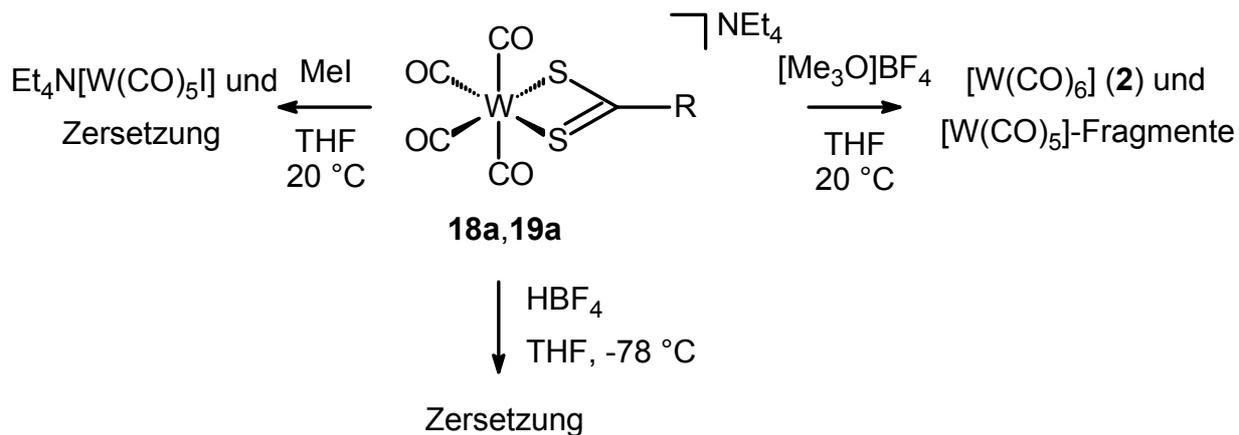
Gleichung 57: Reaktion von **18a,19a** mit dppe



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Die Reaktion der Komplexe **18a,19b** mit verschiedenen Elektrophilen (HBF₄, MeI und [Me₃O]BF₄) führten nur zur Zersetzung der eingesetzten Edukte (Gleichung 58).

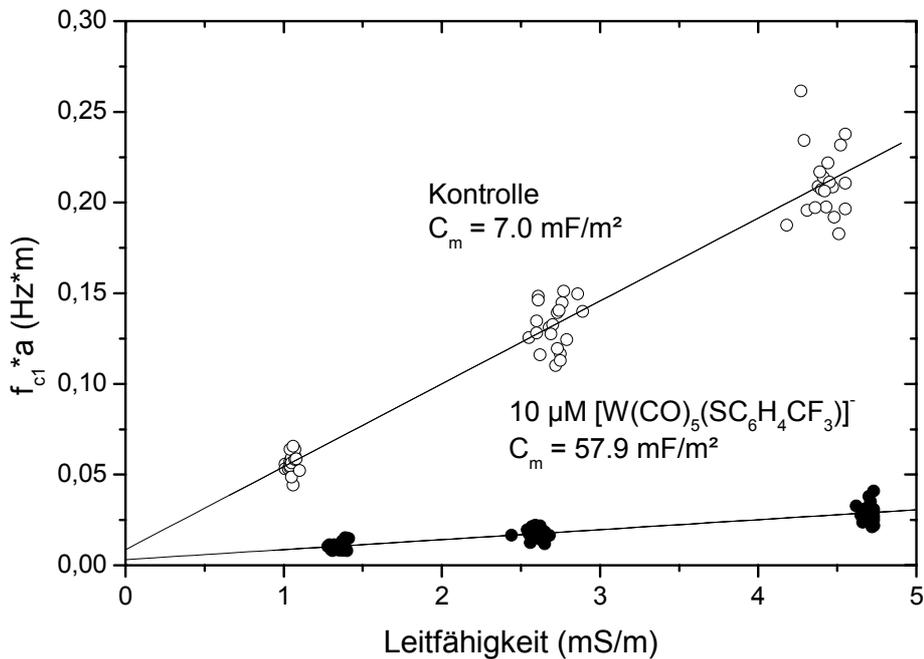
Gleichung 58: Umsetzung der Komplexe **18a,19a** mit Elektrophilen



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

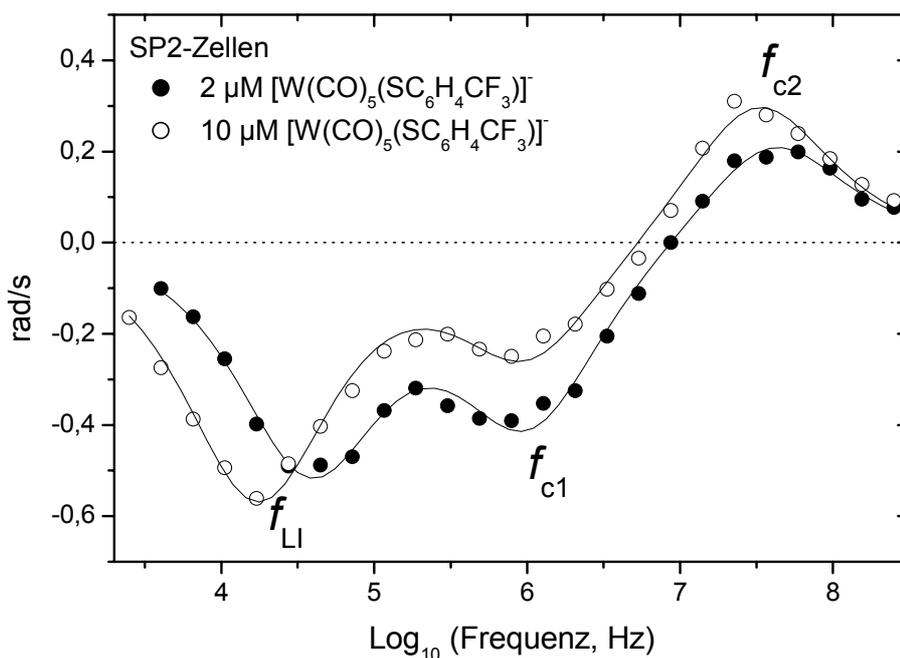
Ein Teil der synthetisierten Komplexe wurde am Lehrstuhl für Biotechnologie in Elektrorotationsexperimenten verwendet. Dabei zeigten die Komplexe **4a-c** deutliche Effekte, wobei Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) die deutlichsten Effekte zeigte (Graph 6). **4b** und **4c** zeigten nahezu identische, aber im Vergleich zu **4a**, deutlich schwächere Effekte.

Graph 6: Ergebnis der Messung der Antifeld-Rotation f_{c1} mit unbehandelten (weiße Kreise) und mit **4a** behandelten (schwarze Kreise) Sp2-Zellen

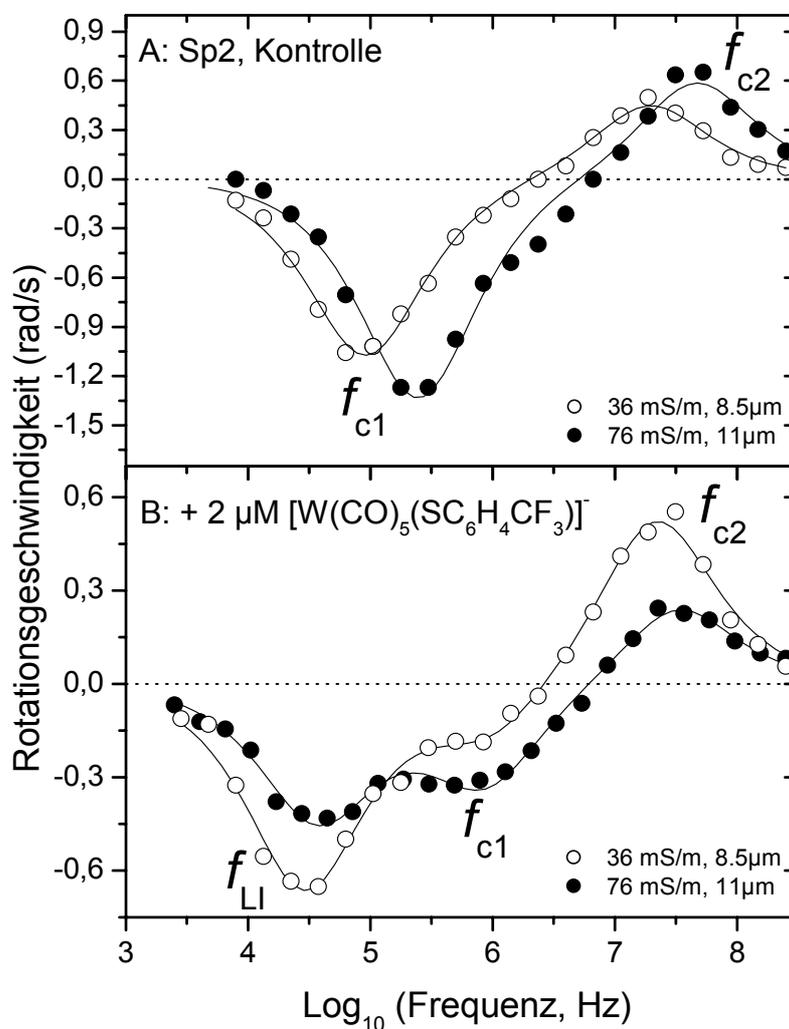


Die beobachtbaren Effekte sind konzentrations- und leitfähigkeitsabhängig (Graphen 7, 8A und 8B).

Graph 7: Rotationsspektren einzelner Sp2-Zellen in Gegenwart von 2 μM (schwarze Kreise) und 10 μM $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**4a**) (weiße Kreise). Beide Spektren wurden bei einer Leitfähigkeit von etwa 76 mS/m aufgenommen



Graph 8A und 8B: Typische Rotationsspektren von Kontrollzellen (A) und von mit $2 \mu\text{M}$ $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**4a**) behandelten Zellen (B) bei Mediumsleitfähigkeiten von 36 mS/m (weiße Kreise) und 76 mS/m (mS/m (schwarze Kreise)



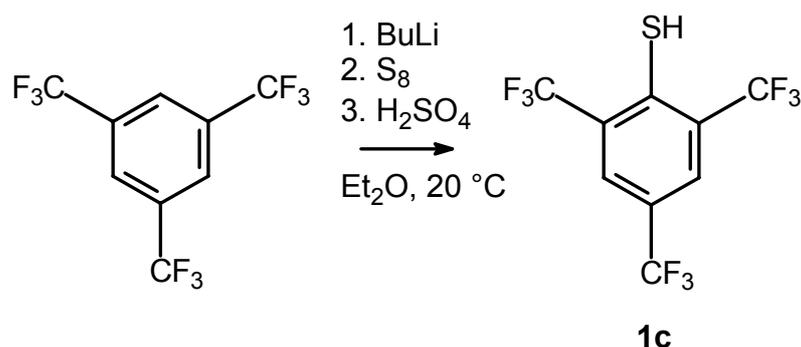
Die ebenfalls getesteten Verbindungen $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) sowie $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) hingegen zeigten in Elektrorotationsmessungen mit Jurkat-Zellen überhaupt keine Effekte.

7. Summary

Part B of this work deals with the preparation of lipophilic tungsten carbonyl complexes. For the electrorotation experiments, the prepared complexes must be reasonably water soluble. Moreover, the complexes must be at least for several hours air- and light-stable in aqueous solution. With regard on water solubility, the counterion is important. The cations PPh_4^+ , AsPh_4^+ or $[\text{PPN}]^+$ cannot be used, since their water solubility is too low. The Et_4N^+ -ion, which is introduced during the preparation of the starting material, is a compromise between water solubility and crystallisation properties. The alkalimetal cations Na^+ or K^+ guarantee a good solubility in aqueous solution. On the other hand, because of the different radius of cation and anion, the crystallisation can be a problem. In the beginning, thiolates were used as anionic ligands, due to the thermodynamic stability of the tungsten-sulphur bond.

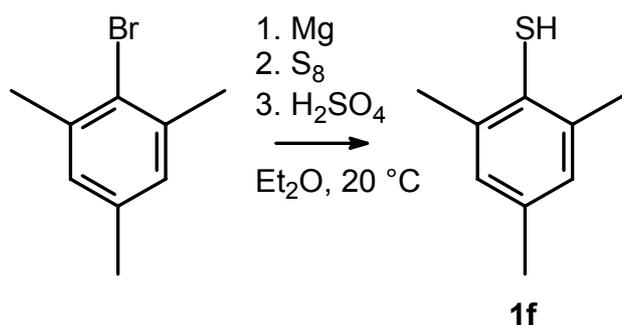
To increase the lipophilicity of the anionic complexes, several CF_3 -substituted thiophenolates were used as ligands. Starting from 1,3,5-tris(trifluoromethyl)benzene, the preparation of tris(trifluoromethyl)thiophenol (**1c**) can be achieved (equation 39).^[57]

Equation 39: Preparation of 2,4,6-tris(trifluoromethyl)thiophenol (**1c**)



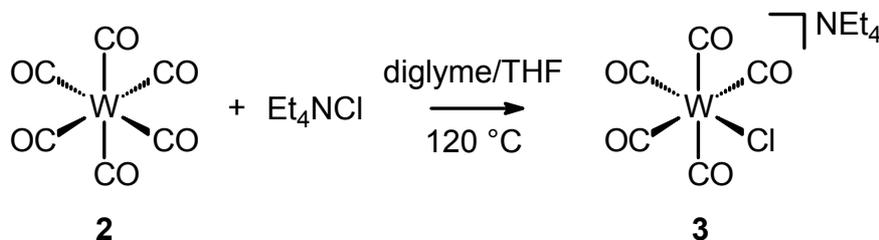
Furthermore, non-fluorinated thiolates were used as ligands. The sterically demanding mesitylthiol (**1f**) can be obtained from bromomesitylene (equation 40).^[58]

Equation 40: Preparation of mesitylthiol (**1f**)



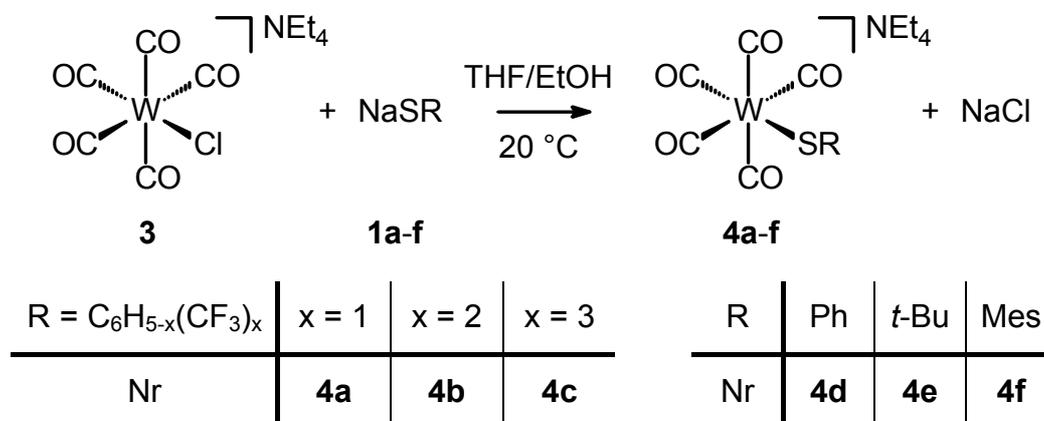
Reaction of $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (**2**) with Et_4NCl in a diglyme/THF-mixture gives the starting material $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**) in high yield (equation 41).^[7]

Equation 41: Synthesis of $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (**3**)



The thiols **1a-f** are deprotonated with elemental sodium in ethanol. The resulting thiolate solution is reacted with the chloro complex **3** in THF. After separation of NaCl , the thiolate complexes **4a-f** can be isolated in good yields (equation 42).

Equation 42: Synthesis of the complexes **4a-f**



Complex **4d** has already been prepared by D. J. Darensbourg and coworkers, using a photochemical route, starting with $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (**2**).^[11] The synthesis outlined above is

an attractive alternative, since the starting chloro complex **3** can be used stoichiometrically precise and can be handled more easily than the photochemically generated complex $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$.

All pentacarbonyl complexes $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-f**) are stable as solids, but in solution, they tend to dimerise with CO extrusion. Sometimes this dimerisation occurs already during the synthesis, especially if the thiolate ligand is electron-rich. Efforts to crystallise $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{St-Bu})]$ (**4e**) only gave crystals of the dimer $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{acetone}$ (**5e**·acetone) (figure 13).

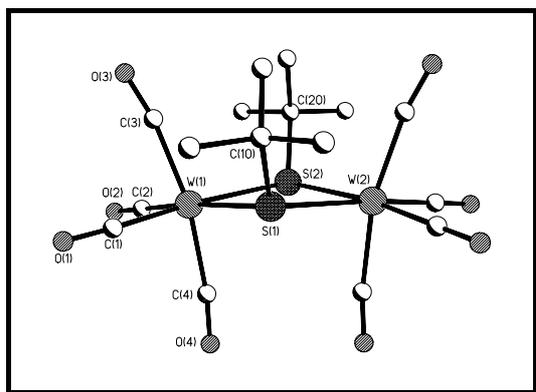


Figure 13: Structure of the anion of $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{acetone}$ (**5e**·acetone)

Even a phosphine ligand can be removed from the complex when the dimer is formed. For example, suitable crystals for X-ray analysis of **5e**·acetone could be obtained from *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{St-Bu})]$. In another case, PPh_3 is removed from the complex *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)]$ (**8a**), forming crystals of the dimer $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\textit>p}\text{-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**) (figure 14).

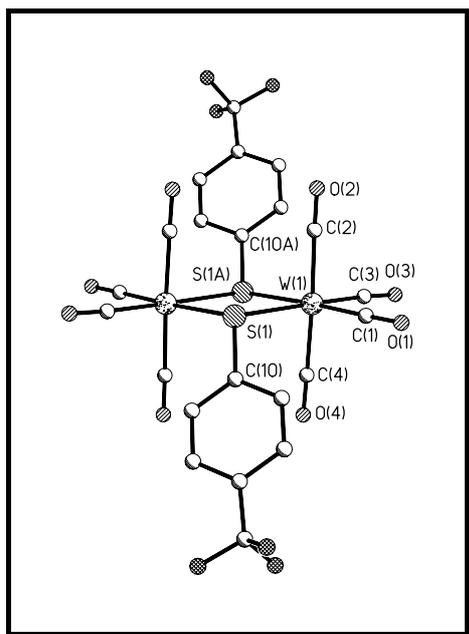


Figure 14: Structure of the anion of $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**)

While the aryl rings in **5a** show the expected *anti*-arrangement, the *t*-Bu groups in complex **5e** are *syn* to each other. Caused by of the sterical demands of the two *t*-Bu groups, this is an unexpected result. Therefore, the ideal octahedral geometry around the tungsten atom is extremely distorted.

Starting from $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)]$ (**4a**), crystallisation leads to an unexpected decomposition product. X-ray analysis gives a dianionic bis(thiolate) complex **6** (figure 15). Until now, this class of tungsten compounds has only been reported for chelating dithiols.^[59] So far, attempts to synthesise this compound directly from different starting materials failed.

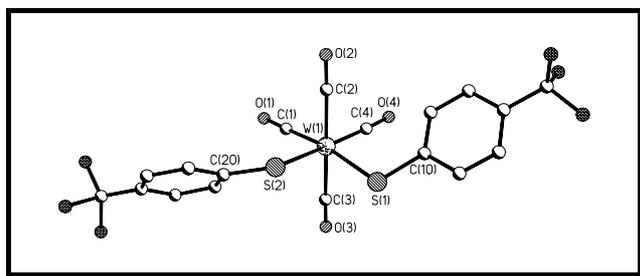


Figure 15: Structure of the anion of $\text{cis-}(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{H}_4p\text{-CF}_3)_2]$ (**6**)

No decomposition occurs during the crystallisation of $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'\text{-CF}_3)_2]$ (**4b**). Figure 16 shows the X-ray structure of **4b**.

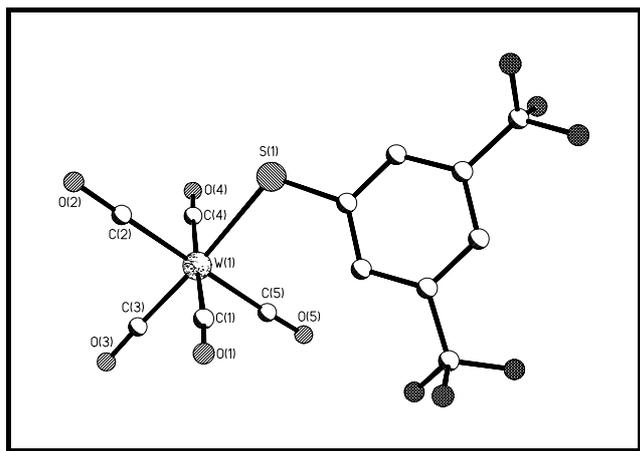
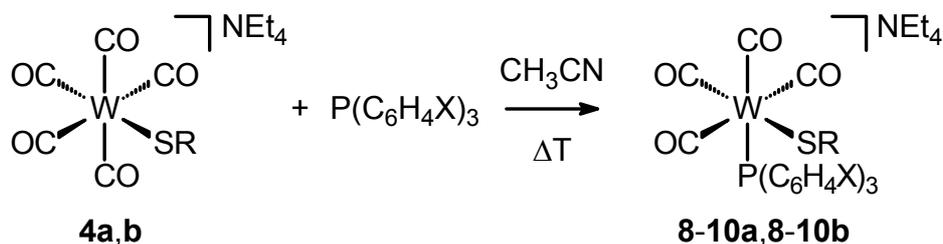


Figure 16: Structure of the anion of $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**)

In order to modify the electronic properties of the thiolate complexes, several phosphines were introduced into the complexes. For the complex $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2o,o',p-(\text{CF}_3)_3)]$ (**4c**), the CO/phosphine exchange is not the predominant reaction. Instead of a CO group, the thiolate ligand is replaced by the corresponding phosphine, resulting in the formation of the neutral complexes $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$. The reaction of $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4p-\text{CF}_3)]$ (**4a**) and $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**) with PPh_3 and with *para*-substituted triarylphosphines in refluxing acetonitrile leads to the formation of the monosubstituted complexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)(\text{SR})]$ (**8a-10a,8b-10b**). A second CO/phosphine exchange was never observed in the case of triarylphosphines (equation 43).

Equation 43: Reaction of **4a,b** with triarylphosphines



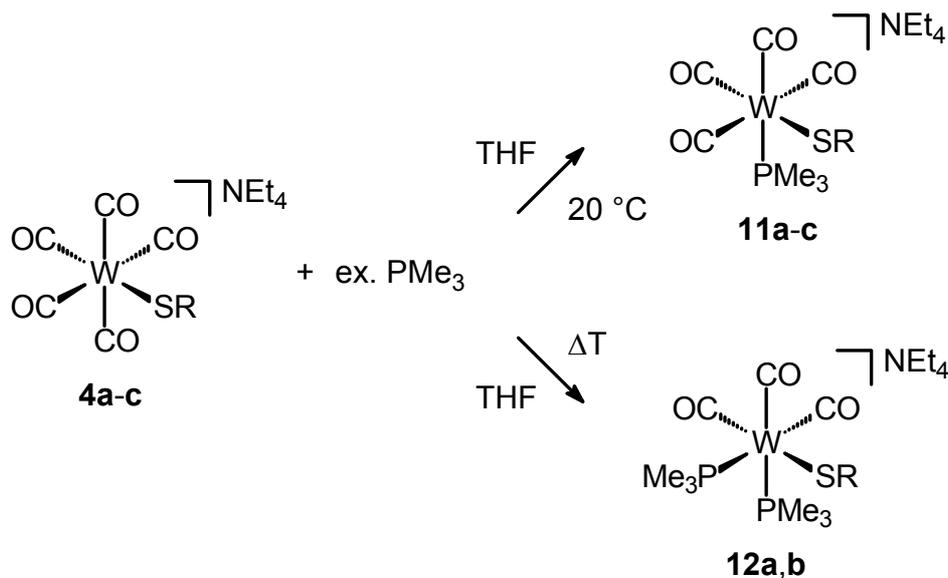
R \ X	H	OMe	CF ₃
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	8a	9a	10a
C ₆ H ₃ <i>m,m'</i> -(CF ₃) ₂	8b	9b	10b

If the electron-poor perfluorinated phosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ is used in the reaction above, only decomposition of the tungsten complexes can be observed. This result is

independent from the solvent and the reaction temperature.

Reaction of the thiolate complexes **4a-c** with PMe_3 leads to two products, the monosubstituted *cis*- and the disubstituted *fac*-product. The CO/phosphine exchange can easily be directed by the reaction temperature. While monosubstitution occurs at 20 °C, disubstitution can be achieved under reflux in THF (equation 44).

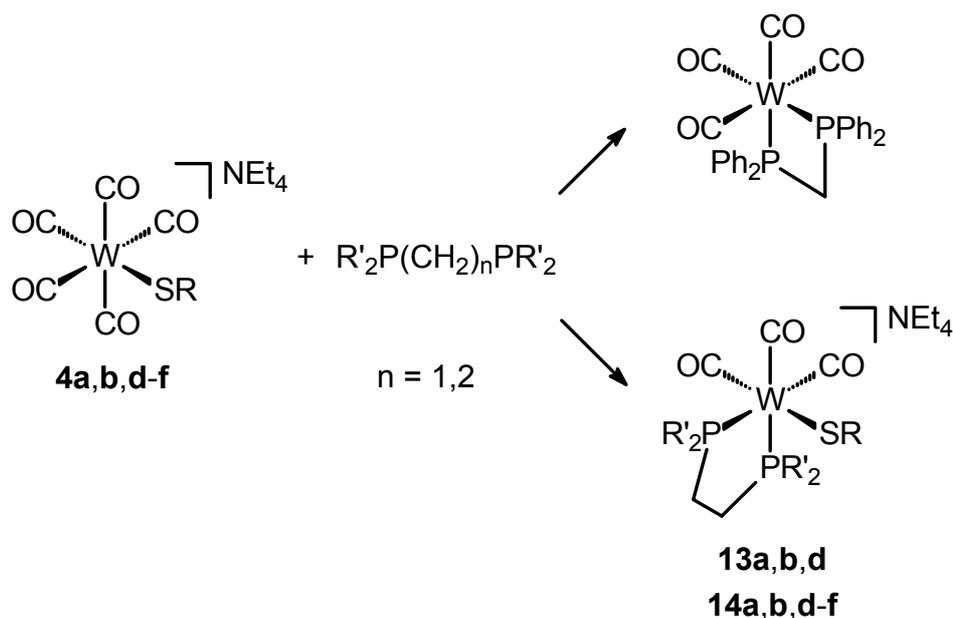
Equation 44: Reaction of the complexes **4a-c** with PMe_3



R	Nr
$\text{C}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3$	11a, 12a
$\text{C}_6\text{H}_3\text{m,m'-(CF}_3)_2$	11b, 12b
$\text{C}_6\text{H}_2\text{o,o',p-(CF}_3)_3$	11c

Furthermore, the thiolate complexes $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SR})]$ (**4a-f**) were reacted with the chelating phosphines dppe, dppm and dmpe. As observed earlier, the reaction of $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_2\text{o,o',p-(CF}_3)_3)]$ (**4c**) with dppe or dmpe leads, with loss of the thiolate to the neutral complexes $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}\cap\text{P})]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe, dmpe}$). In the case of dppm, the product for all three thiolate complexes **4a-c** is $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$. With dppe and dmpe, the *fac*-products $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}\cap\text{P})\text{SR}]$ ($\text{P}\cap\text{P} = \text{dppe, dmpe}$) (**13a,b,d,14a,b,d-f**) can be isolated (equation 45).

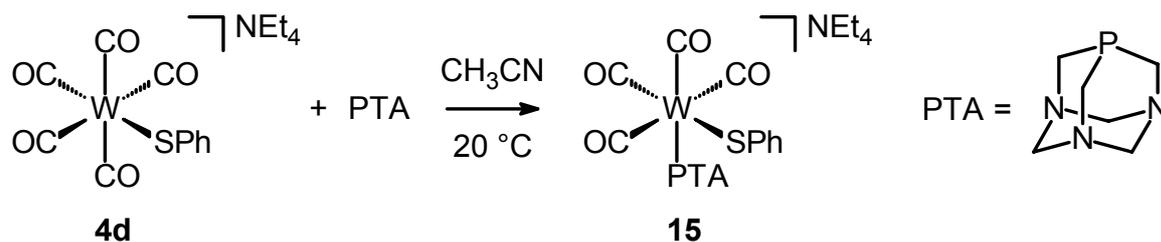
Equation 45: Reaction of **4a,b,d-f** with chelating phosphines



R	R' = Ph	R' = Me
$C_6H_4p-CF_3$	13a	14a
$C_6H_3m,m'-(CF_3)_2$	13b	14b
Ph	13d	14d
<i>t</i> -Bu		14e
Mes		14f

The water soluble phosphine PTA was introduced into $Et_4N[W(CO)_5(SPh)]$ (**4d**) to increase the solubility of the anionic tungsten complex in aqueous solution. PTA can be compared with PMe_3 in terms of electronic and steric properties.^[62] Reaction of PTA with **4d** at 20 °C gives the monosubstituted complex *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PTA)(SPh)]$ (**15**) (equation 46).

Equation 46: Synthesis of *cis*- $Et_4N[W(CO)_4(PTA)(SPh)]$ (**15**)



Suitable crystals for X-ray determination of **15** could be obtained. Unfortunately, the compound crystallizes as a merohedric twin. Therefore, the exact structure could not be solved until now. Figure 17 shows the provisional structure.

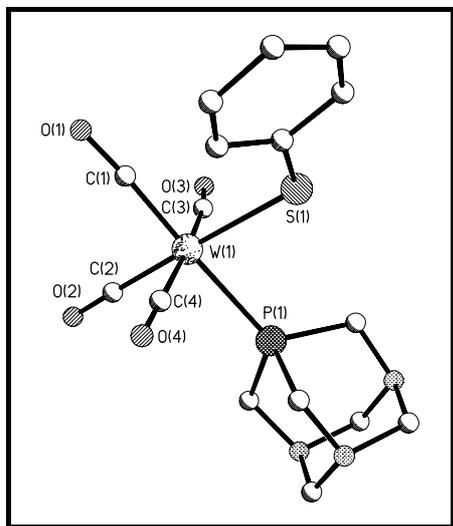
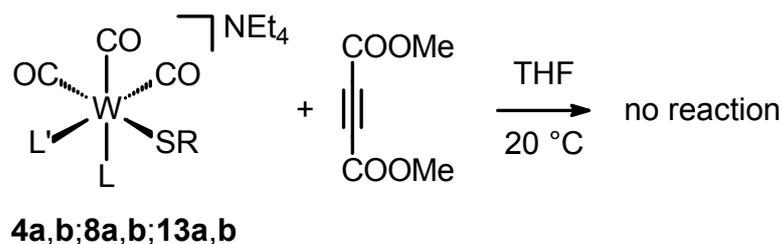


Figure 17: Provisional structure of the anion of *cis*-Et₄N[W(CO)₄(PTA)(SPh)] (**15**)

Besides the substitution of CO groups by phosphines, the reaction with several electrophiles was investigated. With acetylenedicarboxylic acid dimethyl ester no reaction occurred. The investigated thiolate complexes did not serve as 1,3-dipoles (equation 47).

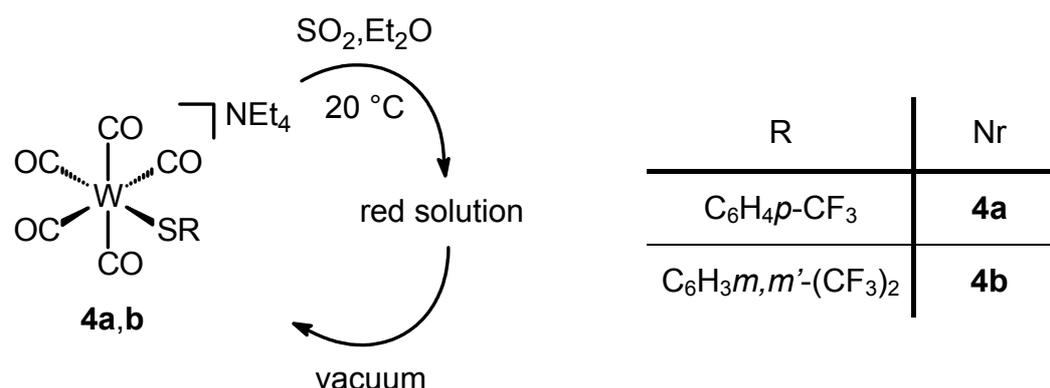
Equation 47: Reaction with acetylenedicarboxylic acid dimethyl ester



R \ L, L'	CO, CO	CO, PPh ₃	dppe
C ₆ H ₄ <i>p</i> -CF ₃	4a	8a	13a
C ₆ H ₃ <i>m, m'</i> -(CF ₃) ₂	4b	8b	13b

The next electrophile was SO₂. A change of colour could be observed when the gas was bubbled through the reaction mixture, but after removing all volatile parts by vacuum, only the unchanged starting material could be isolated (equation 48).

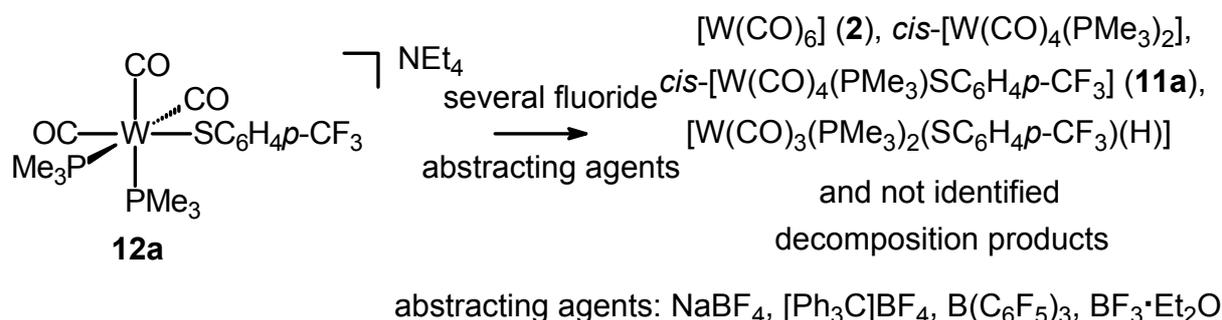
Equation 48: Reaction of the complexes **4a,b** with SO₂



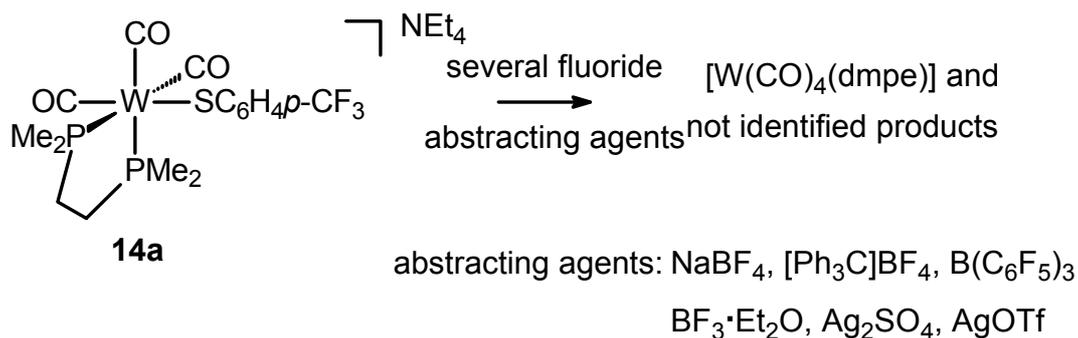
To make sure that the complexes Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) and Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃*m,m'*-(CF₃)₂)] (**4b**) are stable under physiologic pH-value, the weak acids acetic acid or benzoic acid were added to a solution containing the complexes. In the IR spectra, no decomposition could be detected over a period of several hours, which is fairly enough for the electrorotation experiments. It took several days until decomposition occurred.

All attempts to abstract a fluoride ion from **12a** or **14a** were not successful. A spectroscopic proof of the existence of a thioquinone methide species in the reaction mixture was not found in any case. Normally, decomposition of the starting material occurs, and some of the decomposition products could be identified by IR and NMR spectroscopy (equation 49 and 50).

Equation 49: Attempts to abstract a fluoride ion from **12a**

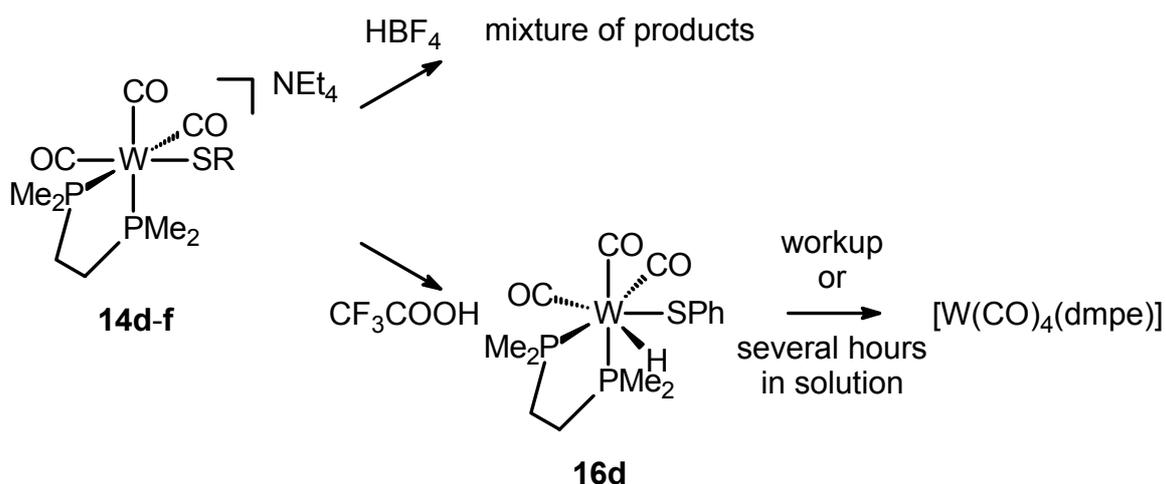


Equation 50: Attempts to abstract a fluoride ion from **14a**



A surprise is the formation of the hydrido complex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)(\text{H})]$, which is formed during the reaction of **12a** with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ along with *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$ (equation 49). Since weak acids are not able to protonate the thiolate complexes, the chelate phosphine complexes **14d-f** were treated with the strong acids HBF_4 and CF_3COOH . With HBF_4 , only a mixture of products could be obtained. The treatment of *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SPh})]$ (**14d**) with CF_3COOH gives the hydrido complex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SPh})(\text{H})]$ (**16d**), which can be detected spectroscopically in the reaction mixture. It was not possible to isolate the complex **16d**, since it decomposes during workup. In solution **16d** is stable for some hours, but decomposes later, too (equation 51).

Equation 51: Reaction of **14d-f** with strong acids

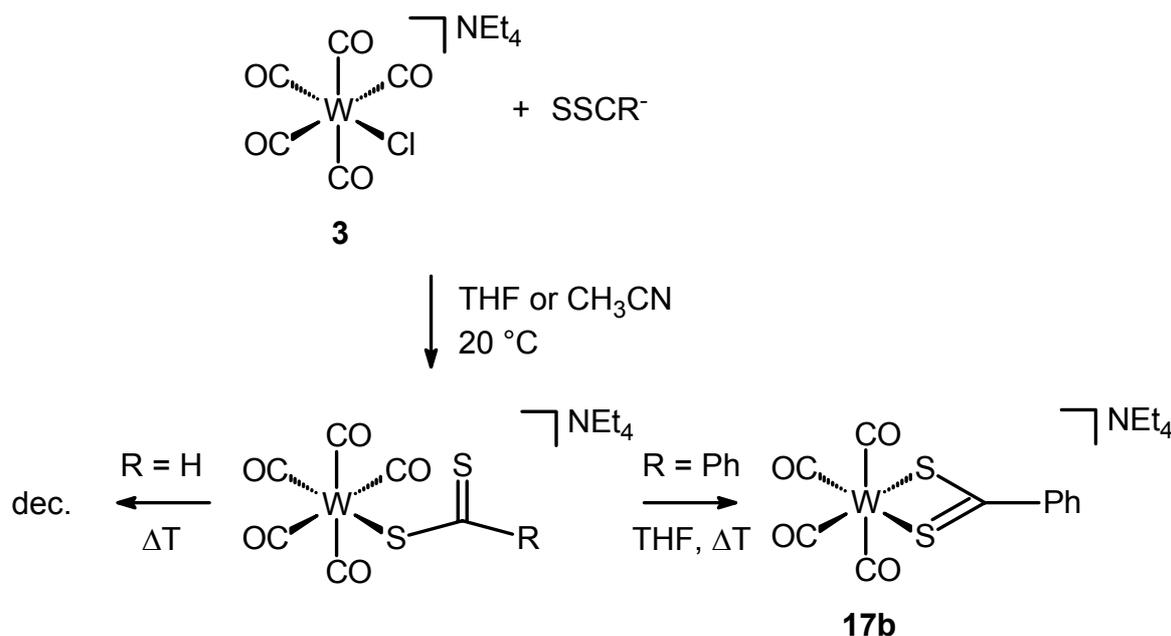


R	Ph	<i>t</i> -Bu	Mes
Nr	14d	14e	14f

Besides thiolates as monodentate monoanionic ligands, the investigations were extended on dithiocarboxylates, dithiocarbamates and xanthogenates as potentially chelating, monoanionic ligands.

The synthesis of the dithiobenzoate complex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**) can be achieved under reflux in THF, using the chloro complex Et₄N[W(CO)₅Cl] (**3**) and Et₄N[SSCPh].^[82] If the reaction is carried out at 20 °C, only a mixture of the two complexes Et₄N[W(CO)₅(SC(S)Ph)] and *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCPh)] (**17b**) can be obtained. No reaction occurs if the lead salt Pb(SSCPh)₂^[25] is used instead of the tetraethylammonium salt. The attempted preparation of *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCH)] was not successful. The reaction stops at the stage of Et₄N[W(CO)₅(SC(S)H)] with a not chelating dithioformate ligand. If the reaction temperature is raised to reflux, decomposition occurs (equation 52).

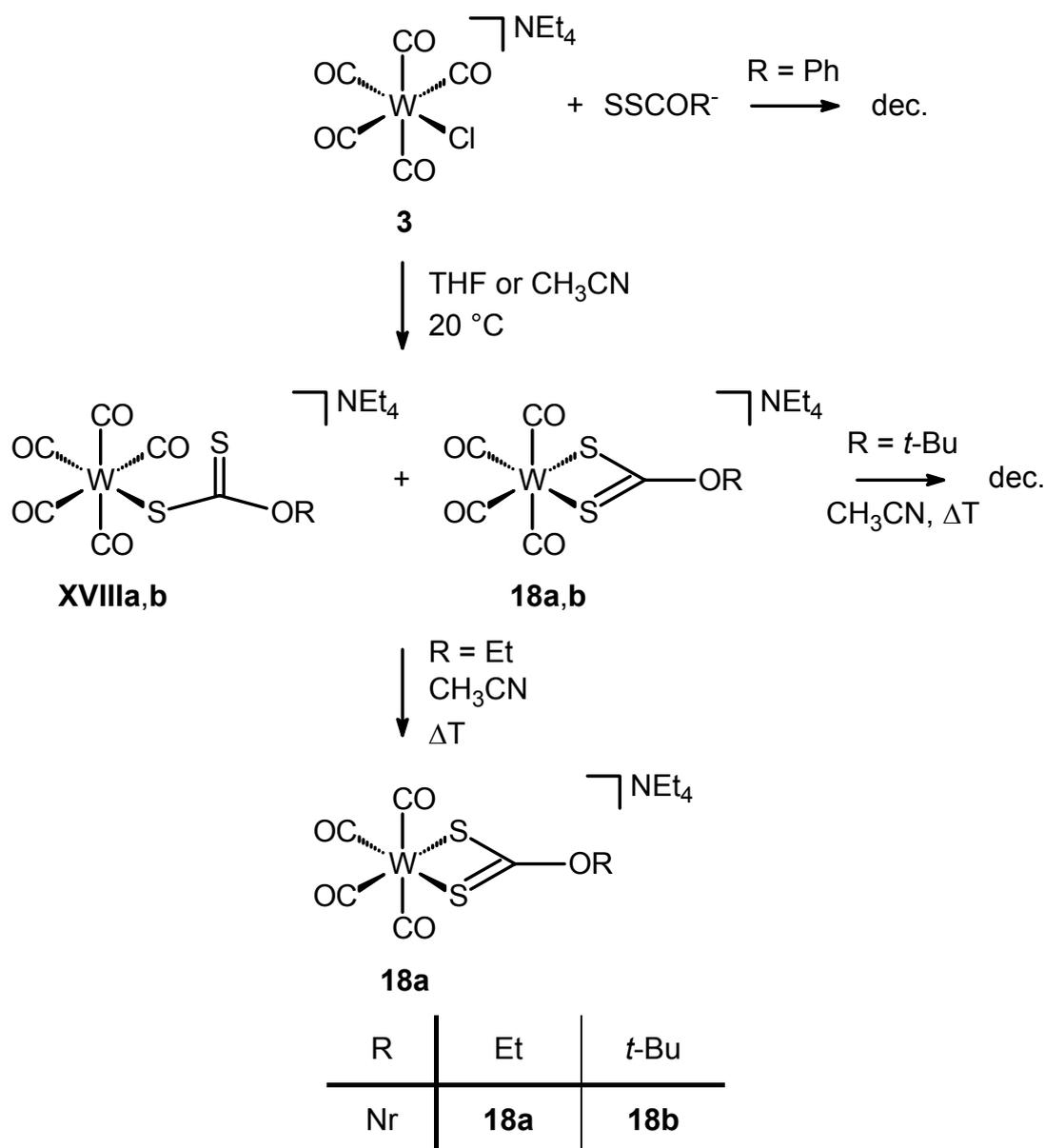
Equation 52: Reaction of the chloro complex **3** with dithiocarboxylates



Reacting the chloro complex **3** with isolated alkali metal xanthogenates^[25] leads to the xanthogenate complexes. The synthesis with *in situ* prepared xanthogenates is not successful.

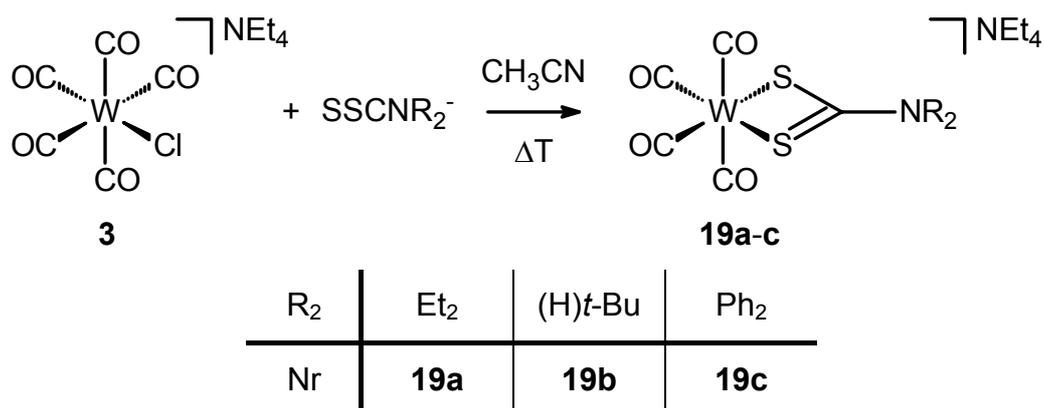
Only the ethylxanthogenate complex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCOEt)] (**18a**) can be isolated. If *tert*-butylxanthogenate is used, the target complex *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCO*t*-Bu)] (**18b**) can be observed and analysed spectroscopically besides Et₄N[W(CO)₅(SC(S)O*t*-Bu)] in the reaction mixture. Only decomposition of the chloro complex **3** can be detected in the case of NaSSCOPh (equation 53).

Equation 53: Reaction of the complex **3** with xanthogenates



No problems occur during the synthesis of the dithiocarbamate complexes *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN₂R₂)] (**19a-c**). Again, the reaction of the chloro complex **3** must be carried out with isolated alkali metal dithiocarbamates, *in situ* generated dithiocarbamates do not give the target complexes (equation 54). In all three cases, the dithiocarbamate serves as a chelating ligand.

Equation 54: Synthesis of the dithiocarbamate complexes **19a-c**



Suitable crystals for X-ray analysis could be obtained from the complexes **19b** and **19c** (figure 18 and 19).

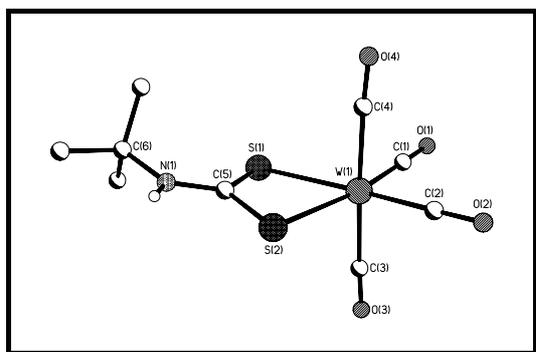


Figure 18: Structure of the anion of *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**)

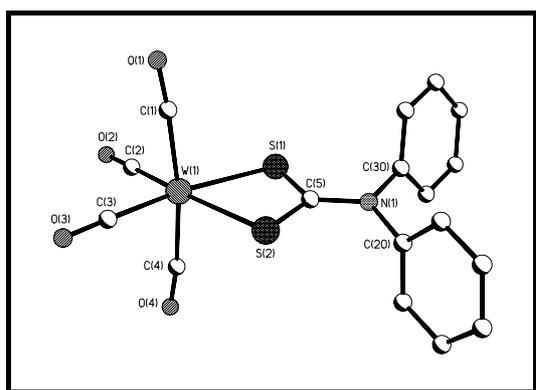
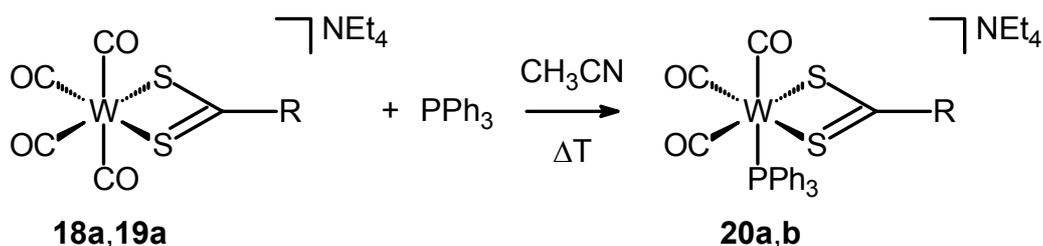


Figure 19: Structure of the anion of *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (**19c**)

Reaction of the xanthogenate complex **18a** and of the dithiocarbamate complex **19a** with PPh₃ in acetonitrile under reflux leads to the monosubstitution of a CO group by a phosphine, giving rise to the complexes *fac*-[W(CO)₃(PPh₃)(SSCR)] (**20a,b**) (equation 55).

Equation 55: Reaction of the complexes **18a,19a** with PPh_3



R	OEt	NEt ₂
Nr	20a	20b

Suitable crystals for X-ray structure determination could be obtained from both PPh_3 complexes **20a,b**. The X-ray structure proves the *fac*-geometry of the carbonyl ligands, which has already been inferred from IR- and NMR spectroscopy (figure 20 and 21).

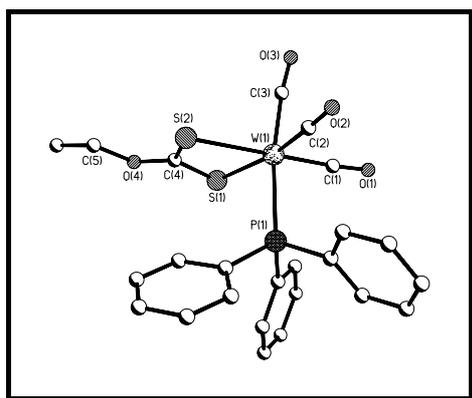


Figure 20: Structure of the anion of *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)] (**20a**)

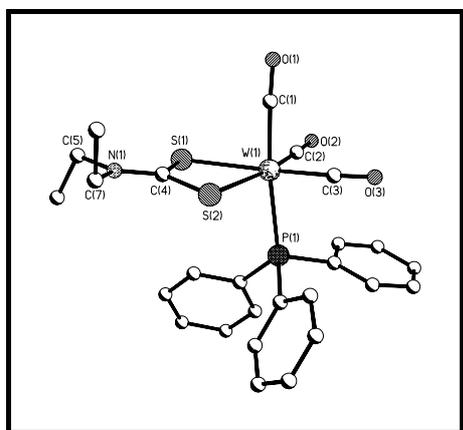
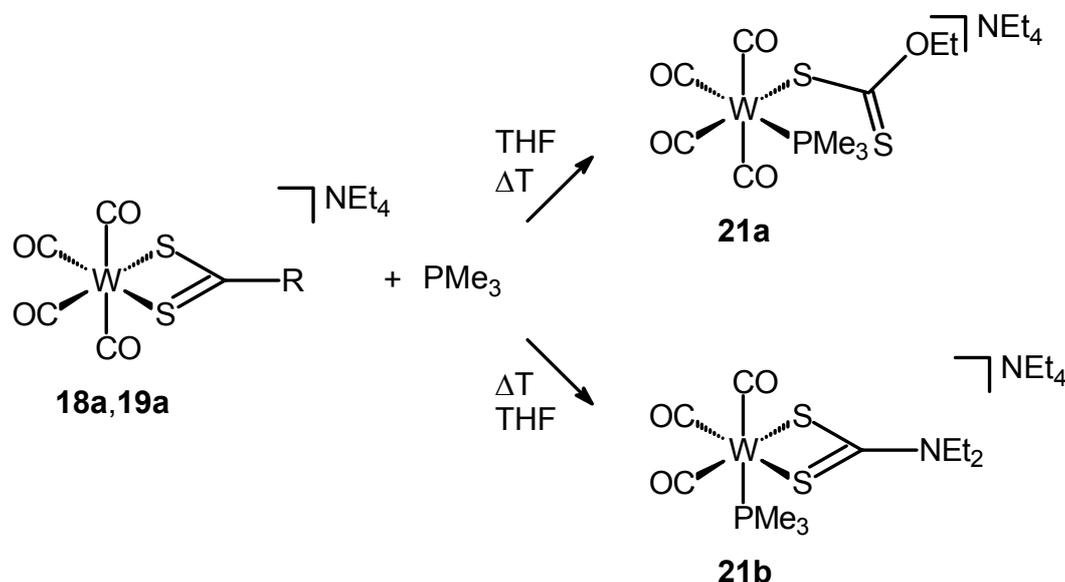


Figure 21: Structure of the anion of *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCNEt₂)] (**20b**)

A different mode of reaction can be observed if the more Lewis-basic phosphine PMe_3 is used. When $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNET}_2)]$ (**19a**) is refluxed with PMe_3 in THF, the expected tricarbonyl complex $\text{fac-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{SSCNET}_2)]$ (**21b**) can be isolated. Concerning $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**), no CO substitution occurs. The product of the reaction with PMe_3 is $\text{cis-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{SC(S)OEt})]$ (**21a**), where the xanthogenate ligand does not bind any longer in a chelating way (equation 56).

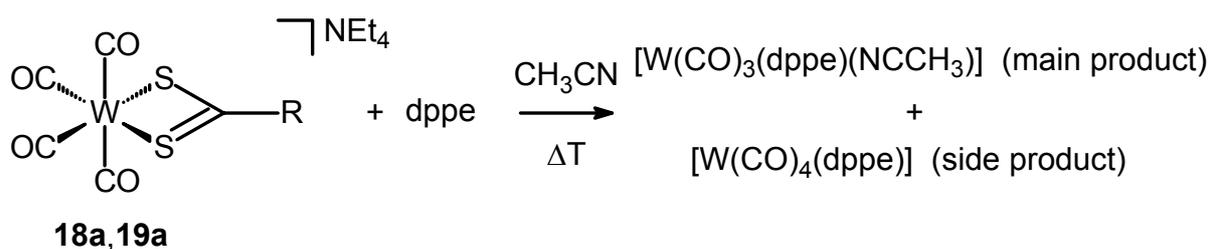
Equation 56: Reaction of the complexes **18a**, **19a** with PMe_3



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

The reaction of the complexes **18a** and **19a** with the chelating phosphine dppe leads to the substitution of the xanthogenate or the dithiocarbamate (equation 57).

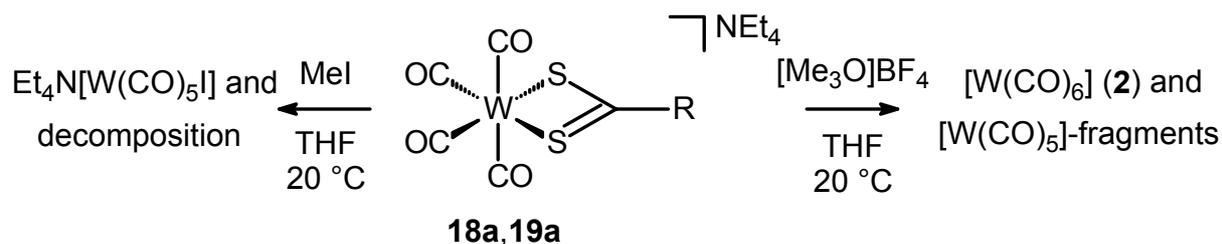
Equation 57: Reaction of **18a,19a** with dppe



R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

Only decomposition occurred when the complexes **18a,19b** were reacted with several electrophiles (HBF₄, MeI and [Me₃O]BF₄) (equation 58).

Equation 58: Reaction of **18a,19a** with electrophiles

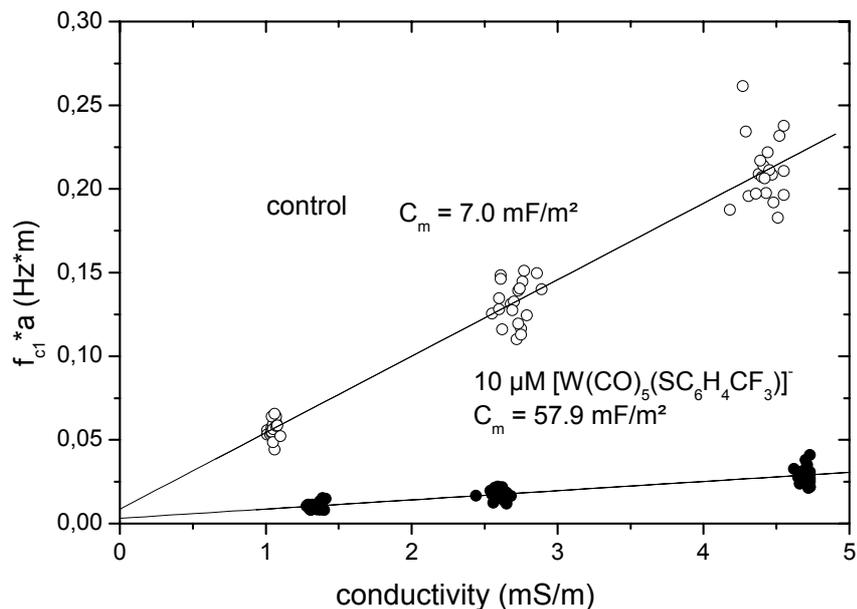


decomposition

R	OEt	NEt ₂
Nr	18a	19a

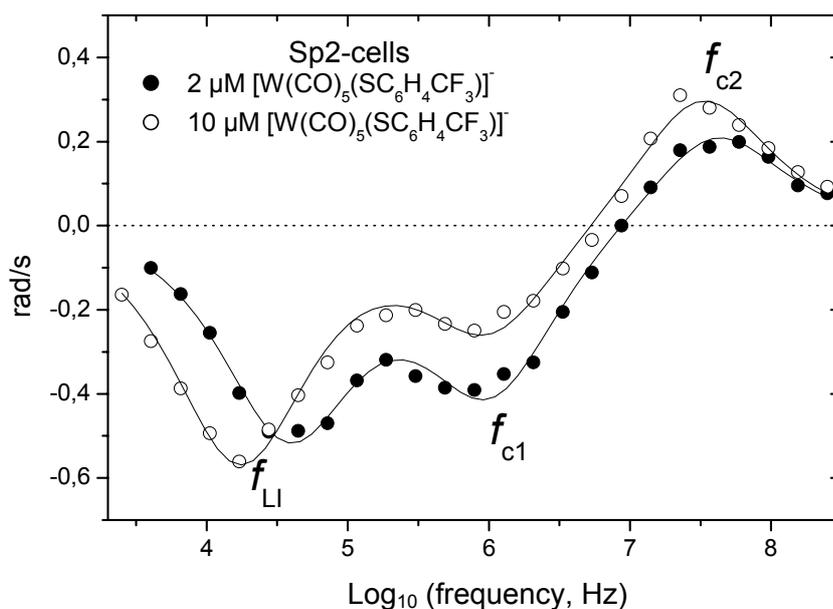
Some of the complexes synthesised above have been investigated in electrorotation experiments in the department of biotechnology. The complexes **4a-c** show distinctive effects, with Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄p-CF₃)] (**4a**) showing the strongest effects (graphic 6). **4b** and **4c** show nearly the same effects, but compared with **4a**, they are weaker.

Graphic 6: Results of the measurement of the antiferroelectric rotation f_{c1} with untreated (white circles) and with **4a** treated (black circles) Sp2-cells

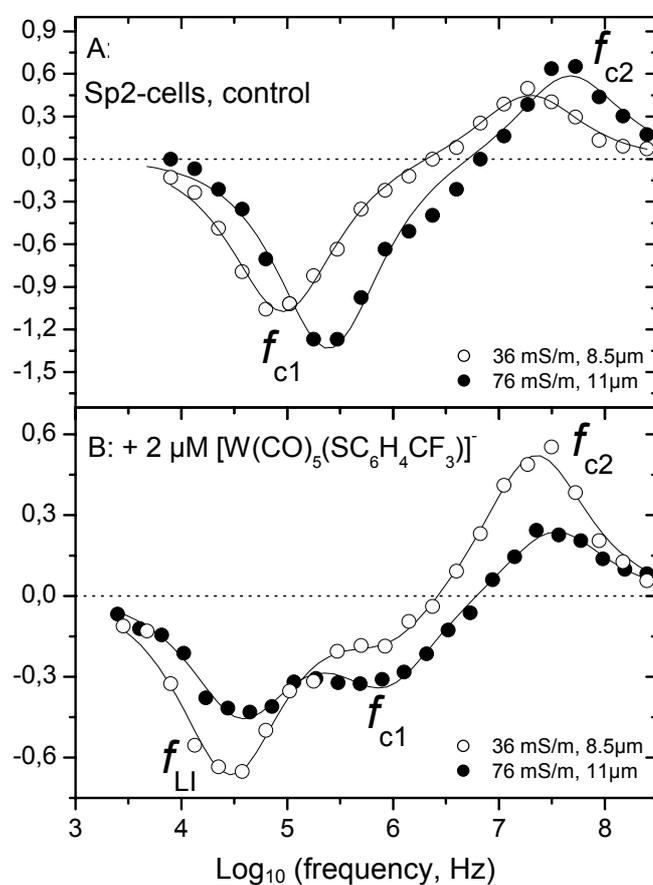


The observed effects depend on concentration and conductivity (graphic 7, 8A and 8B).

Graphic 7: Rotation spectra of single Sp2-cells in the presents of 2 μM (black circles) and 10 μM $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]^-$ (**4a**) (white circles). Both spectra have been measured at a conductivity of 76 mS/m



Graphic 8A und 8B: Typical rotation spectra of control cells (A) and of with 2 μM $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p}-\text{CF}_3)]$ (**4a**) treated cells (B) at a conductivity of 36 mS/m (white circles) and 76 mS/m (black circles)



The complexes *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCOEt})]$ (**18a**) and *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{SSCNEt}_2)]$ (**19a**) show no effects in electrorotation experiments.

8. Literatur

- [1] L. Stryer, *Biochemie*, 2. Korr. Nachdruck, Spektrum Akad. Verlag, **1994**, Kapitel 12, S. 295-323.
- [2] W. Dekant, S. Vamvakas, *Toxikologie für Chemiker und Biologen*, Spektrum Akad. Verlag, **1994**, S. 66-70.
- [3] V. L. Sukhorukov, M. Kürschner, S. Dilsky, T. Lisec, B. Wagner, W. A. Schenk, R. Benz, U. Zimmermann, *Biophys. J.* **2001**, *81*, 1006-1013.
- [4] M. Kürschner, K. Nielsen, C. Andersen, V. L. Sukhorukov, W. A. Schenk, R. Benz, U. Zimmermann, *Biophys. J.* **1998**, *74*, 3031-3043.
- [5] K. Nielsen, W. A. Schenk, M. Kriegmeier, V. L. Sukhorukov, U. Zimmermann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5762-5763.
- [6] I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037-1104.
- [7] E. W. Abel, I. S. Butler, J. G. Reid, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2068-2070.
- [8] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604-5608.
- [9] D. J. Darensbourg, A. Rokicki, R. Kudaroski, *Organometallics* **1982**, *1*, 1161-1166.
- [10] H. Hausmann, M. Höfler, T. Kruck, H. W. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 975-981.
- [11] D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3636-3643.
- [12] W. Beck, S. Tadros, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1970**, *375*, 231-237.
- [13] W. Schlientz, J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2265-2267.
- [14] J. K. Ruff, R. B. King, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 180-181.
- [15] M. K. Cooper, P. A. Duckworth, M. Saporta, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 570-573.
- [16] M. Muraoka, T. Yamamoto, S. Ajimi, H. Yamaguchi, T. Koinuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 667-671.
- [17] E. Schaumann in *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*, (Saul Patai), **1989**, Wiley & Sons, 1269-1367.
- [18] W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 199-204.
- [19] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth in *Advances in Organomet. Chem.* **1999**, Band 43, 125-196.
- [20] M. Höfler, H. Hausmann, A. H. Heidelberg, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*,

- C1-C3.
- [21] R. J. Angelici, R. G. W. Gingerich, *Organometallics* **1983**, *2*, 89-95.
- [22] D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7094-7103.
- [23] L. Carlton, L. Davidson, M. Shiralian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1577-1586.
- [24] M. M. Kubicki, R. Kergoat, H. Scordia, L. C. Gomes de Lima, J. E. Guerchais, P. L'Haridon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 41-49.
- [25] A. Schöberl, A. Wagner in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1955**, Band 9, S. 745 ff
- [26] *Römpf Lexikon Chemie* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 10. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart **1997**, S. 1019; S. 5011.
- [27] T. Laue, A. Plagens, *Namens- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 2. durchges. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S. 54-57.
- [28] D. J. Darensbourg, A. Rokicki, *Organometallics* **1982**, *1*, 1685-1693.
- [29] D. J. Darensbourg, H. P. Wiegrefte, J. H. Reibenspies, *Organometallics* **1991**, *10*, 6-8.
- [30] D. S. Gill, M. Green, K. Marsden, I. Moore, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, I. D. Williams, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1343-1347.
- [31] F. R. Kreissl, N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C30-C32.
- [32] A. E. Sánchez-Peláez, M. F. Prepinán, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz-Valero, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 79-92.
- [33] G. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 85-91.
- [34] M. R. Houchin, K. Mitsios, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L147-L149.
- [35] B. Zhuang, P. Yu, L. Huang, L. He, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 239-246.
- [36] K.-H. Yih, S.-C. Chen, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 149-155.
- [37] F. R. Kreissl, N. Ullrich, A. Wirsing, U. Thewalt, *Organometallics* **1991**, *10*, 3275-3277.
- [38] H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 273-281.
- [39] R. Suzuki, K. Matsumoto, H. Kurata, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2000**, 1357-1358.

- [40] A. Vigalok, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7873-7874.
- [41] A. Vigalok, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 798-807.
- [42] R. A. Brown, G. R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 65-71.
- [43] P. M. Treichel, L. D. Rosenhein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 942-944.
- [44] C. Shortman, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C3-C4.
- [45] M. Y. Darensbourg, W.-F. Liaw, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8051-8052.
- [46] M. Y. Darensbourg, E. M. Longridge, V. Payne, J. Reibenspies, C. G. Riordan, J. J. Springs, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2721-2726.
- [47] P. G. Jessop, S. J. Rettig, C.-L. Lee, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4617-4627.
- [48] R. F. Lang, T. D. Ju, G. Kiss, C. D. Hoff, J. C. Bryan, G. J. Kubas, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 317-327.
- [49] A. Coto, I. de los Rios, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4309-4314.
- [50] W.-F. Liaw, C. Kim, M. Y. Darensbourg, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3591-3597.
- [51] M. Khorasani-Motlagh, N. Safari, C. B. Pamplin, B. O. Patrick, B. R. James, *Inorg. Chim Acta* **2001**, *320*, 184-189.
- [52] T. Y. Bartucz, A. Golombek, A. J. Lough, P. A. Maltby, R. H. Morris, R. Ramachandran, M. Schlaf, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1555-1562.
- [53] V. L. Sukhorokov, U. Zimmermann, *J. Membrane Biol.* **1996**, *153*, 161-169.
- [54] O. R. Reuss, M. Kürschner, S. Dilsky, M. Horbaschek, W. A. Schenk, U. Zimmermann, V. L. Sukhorukov, *J. Electrostatics* **2002**, *56*, 419-434.
- [55] G. Fuhr, U. Zimmermann, S. G. Shirley in *Electromanipulation of Cells*, CRC Press, **1996**, Kapitel 5, S. 260-328.
- [56] W. M. Arnold, U. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37c*, 908-915.
- [57] G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 13-23.
- [58] D. G. Garrat, P. L. Beaulieu, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2738-2744.
- [59] D. J. Darensbourg, J. D. Draper, B. J. Frost, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4705-4714.
- [60] L. D. Rosenhein, W. E. Newton, J. W. McDonald, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C17-C21.

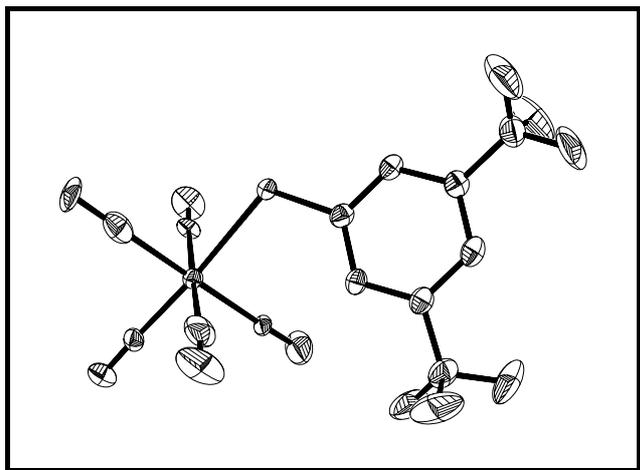
- [61] D. Sellmann, W. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 171-182.
- [62] D. J. Daigle, T. J. Decuir, J. B. Robertson, D. J. Darensbourg, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 40-45.
- [63] W. A. Schenk, E. Dombrowski, I. Reuther, T. Stur, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 732-740.
- [64] A. Shaver, P.-Y. Plouffe, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1823-1826.
- [65] C. Lindsay, E. Cesarotti, H. Adams, N. A. Bailey, C. White, *Organometallics* **1990**, 9, 2594-2602.
- [66] W. A. Schenk, U. Karl, M. R. Horn, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1513-1518.
- [67] W. A. Schenk, B. Vedder, M. Klüglein, D. Moigno, W. Kiefer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3123-3128.
- [68] A. M. Crespi, D. F. Shriver, *Organometallics* **1985**, 4, 1830-1835.
- [69] I. H. Jeong, Y. K. Min, Y. S. Kim, B. T. Kim, K. Y. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7783-7784.
- [70] M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6652-6656.
- [71] L. S. van der Sluys, K. A. Kubat-Martin, G. J. Kubas, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 306-310.
- [72] H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 303-323.
- [73] A. Kovacs, G. Frenking, *Organometallics* **2001**, 20, 2510-2524.
- [74] A. E. Sánchez-Peláez, M. F. Perpinán, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 101-110.
- [75] P. K. Baker, S. G. Fraser, D. A. Kendrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 131-136.
- [76] K. R. Birdwhistell, A. C. Dema, X. Li, C. M. Lukehart, M. D. Owen, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 141-146.
- [77] S. C. N. Hsu, W.-Y. Yeh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 125-132.
- [78] V. L. Sukhorukov, W. M. Arnold, U. Zimmermann, *J. Membr. Biol.* **1993**, 132, 27-40.
- [79] W. M. Arnold, U. Zimmermann, *J. Electrostatics* **1988**, 21, 151-191.
- [80] M. Kürschner, K. Nielsen, J. R. von Langen, W. A. Schenk, U. Zimmermann, V. L. Sukhorukov, *Biophys. J.* **2000**, 79, 1490-1497.
- [81] R. Benz, *Biophys. J.* **1988**, 54, 25-33.
- [82] G. Drostén, P. Mischke, J. Voß, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1757-1761.

9. Anhang

9.1. Struktur von $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{SC}_6\text{H}_3m,m'-(\text{CF}_3)_2)]$ (**4b**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden aus Aceton/Diethylether bei 20 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **4b**



Kugelplot des Anions von **4b**

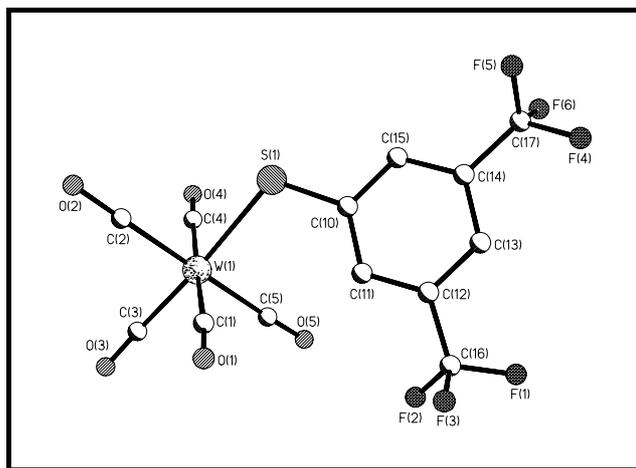


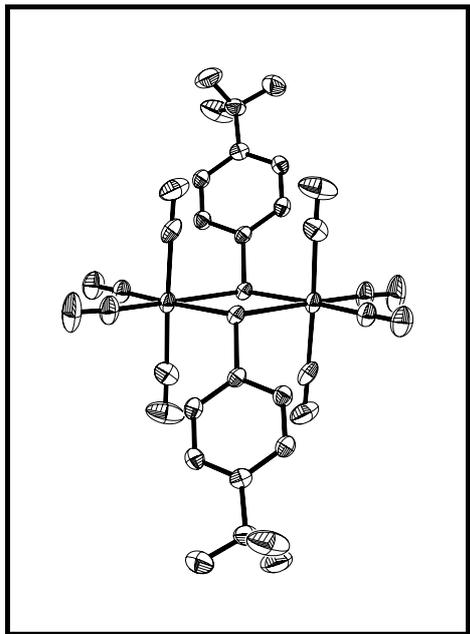
Table 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₃m,m'-(CF₃)₂)] (**4b**)

Fortlaufende Nummer	05eich
Strukturkennzeichen	james
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₃ F ₆ NO ₅ SW
Molgewicht	699.31
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)
Zelldimensionen	a = 9.3829(5) Å α = 90°. b = 8.1644(4) Å β = 103.0190(10)°. c = 16.4152(8) Å γ = 90°.
Zellvolumen	1225.17(11) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.896 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.878 mm ⁻¹
F(000)	680
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	2.23 to 28.23°.
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	5603
Unabhängige Reflexe	5603 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.23°	95.0 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5603 / 489 / 429
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0153, wR2 = 0.0381
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0159, wR2 = 0.0384
Größtes Maximum und Minimum	0.460 and -0.393 e.Å ⁻³

9.2. Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**5a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden bei dem Versuch, *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**8a**) aus Aceton/Diethylether bei 20 °C zu kristallisieren, erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **5a**



Kugelplot des Anions von **5a**

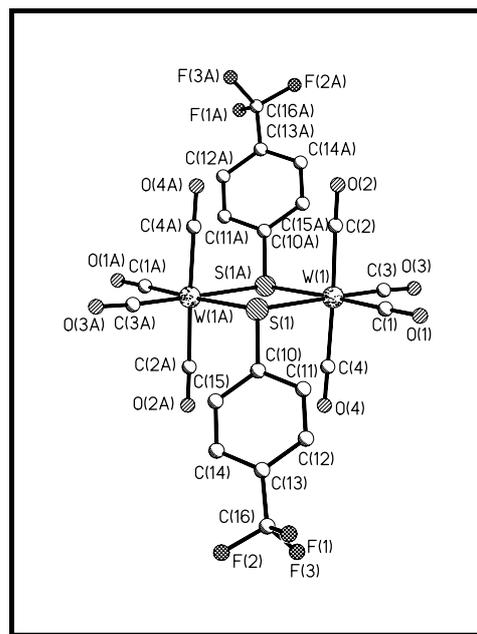


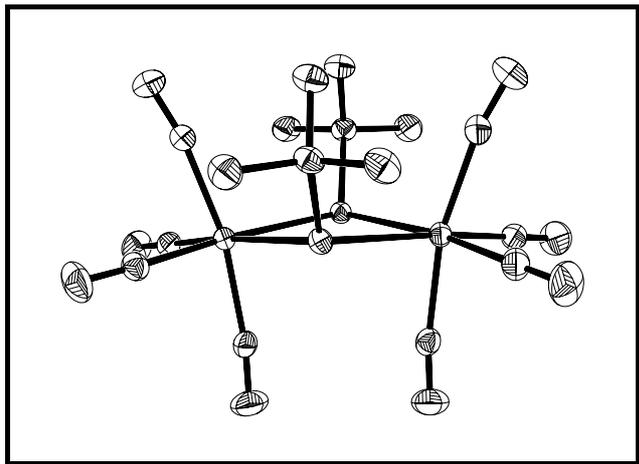
Table 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(Et_4N)_2[W_2(\mu-SC_6H_4p-CF_3)_2(CO)_8]$ (**5a**)

Fortlaufende Nummer	02asdy
Strukturkennzeichen	02asdy
Empirische Formel	$C_{38}H_{48}F_6N_2O_8S_2W_2$
Molgewicht	1206.60
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	$a = 13.7529(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 15.4609(11)$ Å $\beta = 91.8470(10)^\circ$. $c = 20.6750(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$4393.9(5)$ Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.824 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.402 mm ⁻¹
F(000)	2352
Kristallgröße	$0.2 \times 0.15 \times 0.15$ mm ³
Gemessener θ -Bereich	1.48 bis 28.27° .
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 20$, $-26 \leq l \leq 27$
Anzahl der gemessenen Reflexe	72789
Unabhängige Reflexe	10295 [R(int) = 0.0330]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.27^\circ$	94.2 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	10295 / 0 / 519
Goodness-of-fit on F ²	1.150
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0871
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0886
Größtes Maximum und Minimum	2.398 und -1.898 e.Å ⁻³

9.3. Struktur von $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ (**5e**•Aceton)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden sowohl bei dem Versuch, $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5(\text{St-Bu})]$ (**4e**) als auch *cis*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{St-Bu})]$ zu kristallisieren, aus Aceton/Diethylether bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **5e**•Aceton



Kugelplot des Anions von **5e**•Aceton

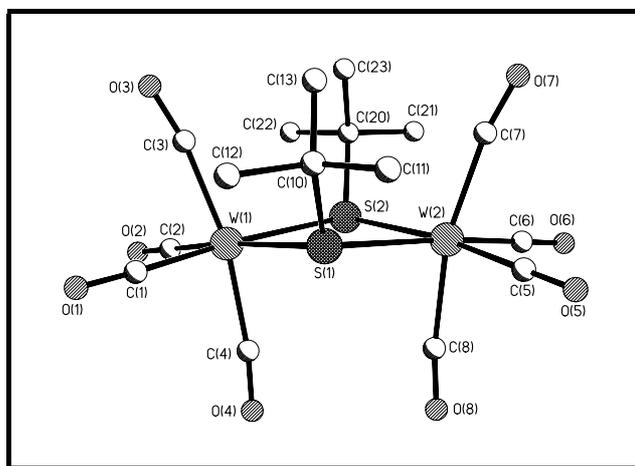


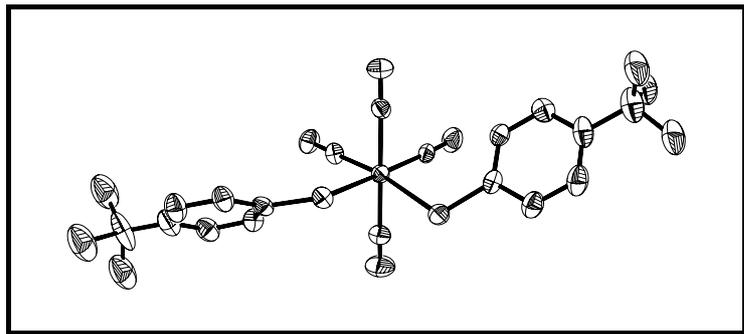
Table 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-St-Bu})_2(\text{CO})_8]\cdot\text{Aceton}$ (**5e**•Aceton)

Fortlaufende Nummer	15asdy
Strukturkennzeichen	test1
Empirische Formel	$\text{C}_{17.50}\text{H}_{32}\text{NO}_{4.50}\text{SW}$
Molgewicht	544.35
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 11.2277(8) \text{ Å}$ $\alpha = 77.9600(10)^\circ$. $b = 13.1945(9) \text{ Å}$ $\beta = 87.2000(10)^\circ$. $c = 14.7625(10) \text{ Å}$ $\gamma = 88.8750(10)^\circ$.
Zellvolumen	$2136.2(3) \text{ Å}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.693 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	5.527 mm^{-1}
F(000)	1080
Kristallgröße	$0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Gemessener θ -Bereich	2.35 bis 28.25° .
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	48817
Unabhängige Reflexe	9877 [R(int) = 0.0299]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.25^\circ$	93.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	9877 / 0 / 455
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0514
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0524
Größtes Maximum und Minimum	1.775 und -1.317 e.Å^{-3}

9.4. Struktur von *cis*-(Et₄N)₂[W(CO)₄(SC₆H₄*p*-CF₃)₂] (**6**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden bei dem Versuch, Et₄N[W(CO)₅(SC₆H₄*p*-CF₃)] (**4a**) aus Aceton/Diethylether bei 20 °C zu kristallisieren, erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **6**



Kugelplot des Anions von **6**

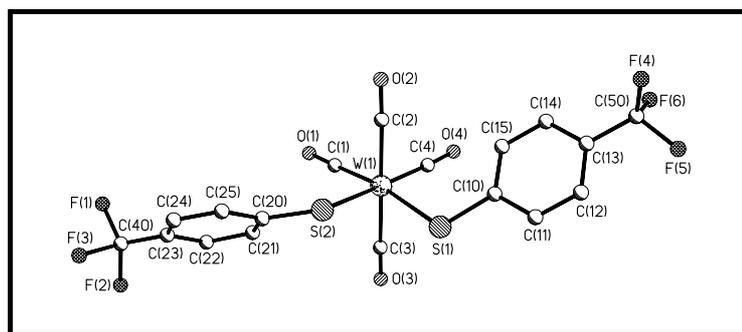


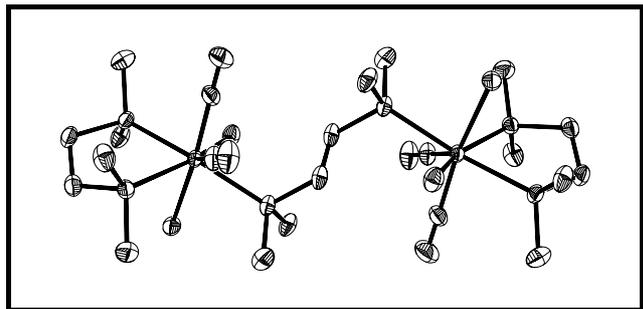
Table 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $(Et_4N)_2[W(CO)_4(SC_6H_4p-CF_3)_2]$ (**6**)

Fortlaufende Nummer	03asyd
Strukturkennzeichen	01asyd
Empirische Formel	$C_{34}H_{48}F_6N_2O_4S_2W$
Molgewicht	910.71
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	$a = 11.7779(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 27.8283(14)$ Å $\beta = 98.5860(10)^\circ$. $c = 11.9208(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$3863.4(3)$ Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.566 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.164 mm ⁻¹
F(000)	1832
Kristallgröße	$0.2 \times 0.2 \times 0.15$ mm ³
Gemessener θ -Bereich	1.46 to 25.38° .
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 33$, $0 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7075
Unabhängige Reflexe	7075 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.38^\circ$	99.5 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	7075 / 254 / 504
Goodness-of-fit on F ²	1.163
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0976
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0995
Größtes Maximum und Minimum	1.469 and -1.382 e.Å ⁻³

9.5. Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{dmpe})]_2\text{dmpe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden bei dem Versuch, $\text{fac-Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{dmpe})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{p-CF}_3)]$ (**14a**) aus Dichlormethan/Diethylether bei 20 °C zu kristallisieren, erhalten.

ORTEP-Plot von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{dmpe})]_2\text{dmpe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$



Kugelplot von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{dmpe})]_2\text{dmpe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

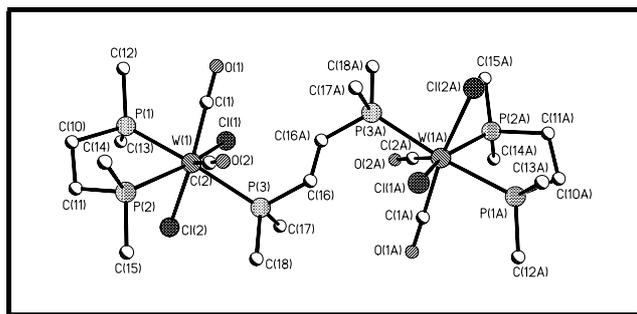


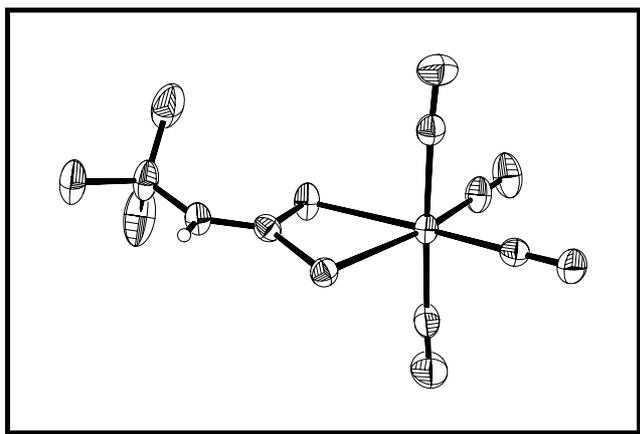
Table 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{dmpe})]_2\text{dmpe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Fortlaufende Nummer	10asdy
Strukturkennzeichen	asdy1
Empirische Formel	$\text{C}_{11.50}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{W}$
Molgewicht	578.43
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 16.2928(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 10.2386(9) \text{ \AA}$ $\beta = 93.213(2)^\circ$. $c = 24.235(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$4036.5(6) \text{ \AA}^3$
Z	8
Dichte (berechnet)	1.904 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	6.357 mm^{-1}
F(000)	2240
Kristallgröße	$0.2 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Gemessener θ -Bereich	2.47 bis 28.15° .
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$, $-13 \leq k \leq 13$, $-31 \leq l \leq 31$
Anzahl der gemessenen Reflexe	33065
Unabhängige Reflexe	4701 [R(int) = 0.0313]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.15^\circ$	95.2 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4701 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F^2	1.114
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0743
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0762
Größtes Maximum und Minimum	2.776 und $-0.829 \text{ e.\AA}^{-3}$

9.6. Struktur von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (19b)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden aus Aceton/Diethylether bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **19b**



Kugelplot des Anions von **19b**

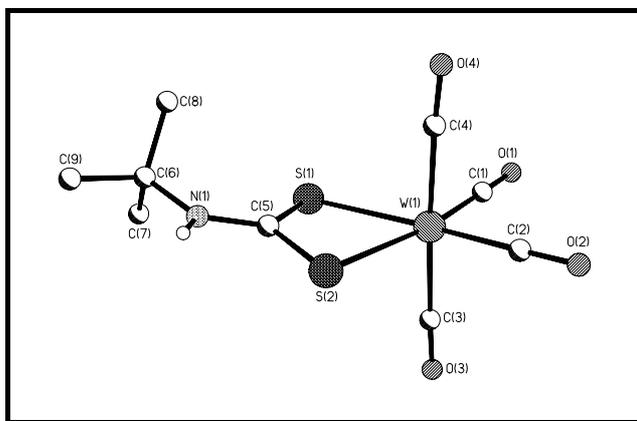


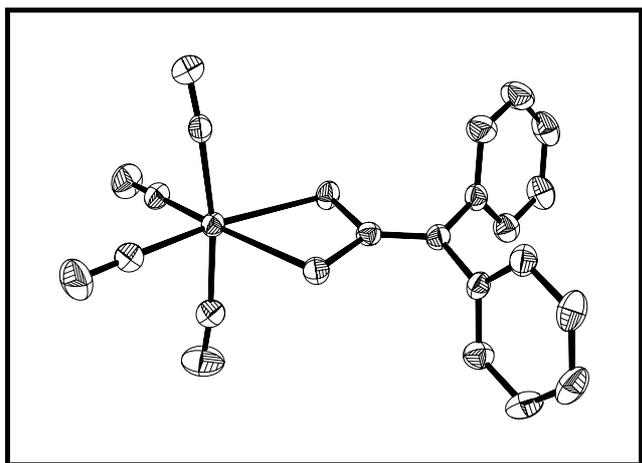
Table 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCN(H)*t*-Bu)] (**19b**)

Fortlaufende Nummer	21asdy
Strukturkennzeichen	test
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ W
Molgewicht	574.40
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Zelldimensionen	a = 11.0161(11) Å α = 90°. b = 11.9892(12) Å β = 106.399(2)°. c = 17.6605(17) Å γ = 90°.
Zellvolumen	2237.6(4) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.705 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.371 mm ⁻¹
F(000)	1136
Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.05 mm ³
Gemessener θ-Bereich	1.96 bis 28.26°.
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	43621
Unabhängige Reflexe	5316 [R(int) = 0.0412]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.26°	96.0 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5316 / 0 / 246
Goodness-of-fit an F ²	1.106
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0578
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0595
Größtes Maximum und Minimum	1.161 und -0.627 e.Å ⁻³

9.7. Struktur von *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)] (19c)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelborangene Kristalle wurden aus Aceton/Diethylether bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **19c**



Kugelplot des Anions von **19c**

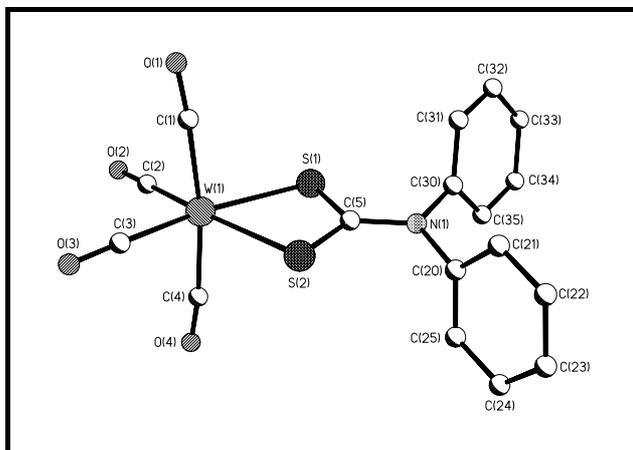


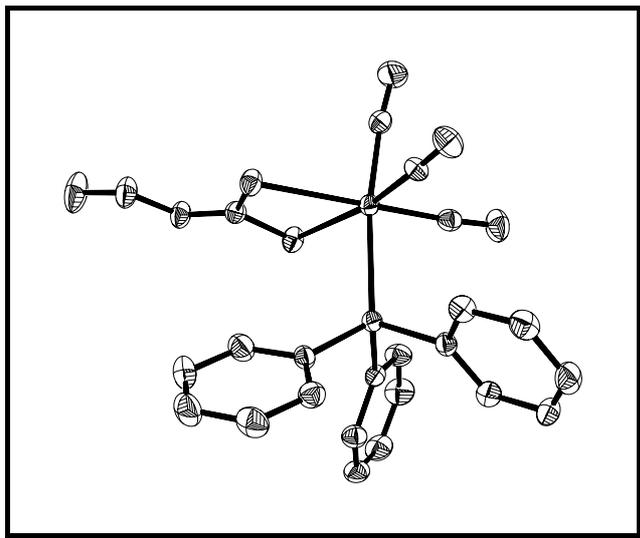
Table 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *cis*-Et₄N[W(CO)₄(SSCNPh₂)]
(19c)

Fortlaufende Nummer	17asdy
Strukturkennzeichen	17asdy
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ W
Molgewicht	670.48
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 10.8057(7) Å α = 88.1270(10)°. b = 15.1922(10) Å β = 84.8850(10)°. c = 16.7423(11) Å γ = 80.1610(10)°.
Zellvolumen	2696.8(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.651 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.470 mm ⁻¹
F(000)	1328
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	1.81 bis 28.28°.
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	61863
Unabhängige Reflexe	12521 [R(int) = 0.0282]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.28°	93.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	12521 / 0 / 621
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0536
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0547
Größtes Maximum und Minimum	1.038 und -0.426 e.Å ⁻³

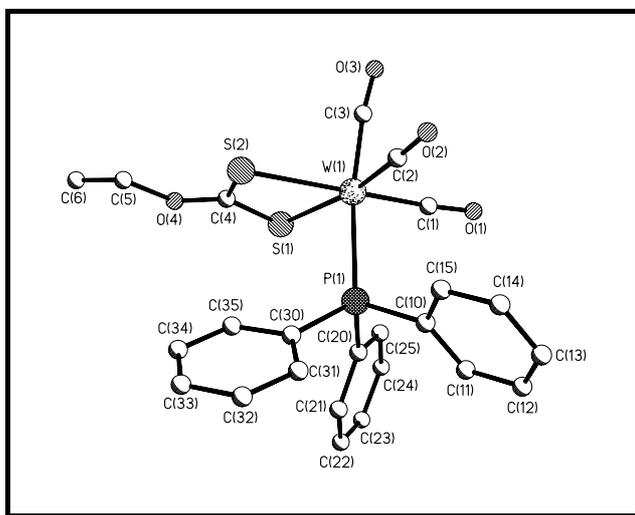
9.8. Struktur von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCOEt)] (20a)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden aus Aceton/Diethylether bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **20a**



Kugelplot des Anions von **20a**

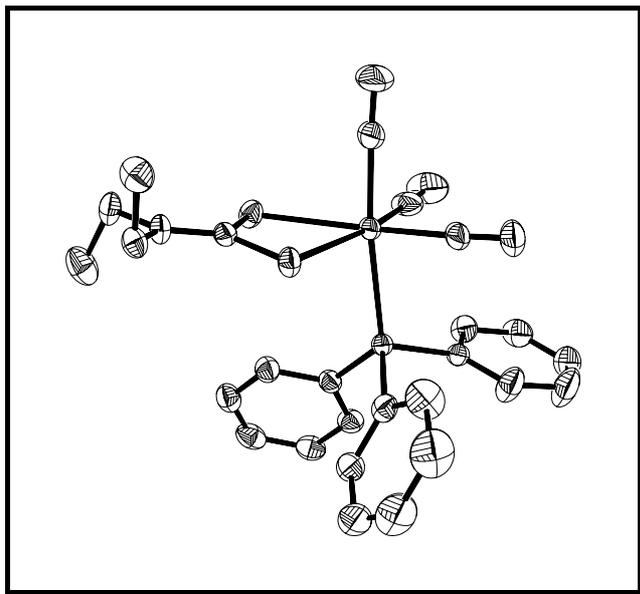


<u>Table 35:</u> Kristalldaten und Strukturverfeinerung für fac-	
$\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SSCOEt})]$ (20a)	
Fortlaufende Nummer	11asdy
Strukturkennzeichen	11asdy
Empirische Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{PS}_2\text{W}$
Molgewicht	781.59
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Zelldimensionen	$a = 9.0861(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 16.8115(11)$ Å $\beta = 93.1230(10)^\circ$. $c = 21.2534(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$3241.7(4)$ Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.601 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.778 mm ⁻¹
F(000)	1568
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2.39 bis 28.29°.
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-22 \leq k \leq 22$, $-27 \leq l \leq 28$
Anzahl der gemessenen Reflexe	54554
Unabhängige Reflexe	7600 [R(int) = 0.0279]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.29^\circ$	94.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	7600 / 0 / 375
Goodness-of-fit an F ²	1.188
Endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0576
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0583
Größtes Maximum und Minimum	1.037 und -0.354 e.Å ⁻³

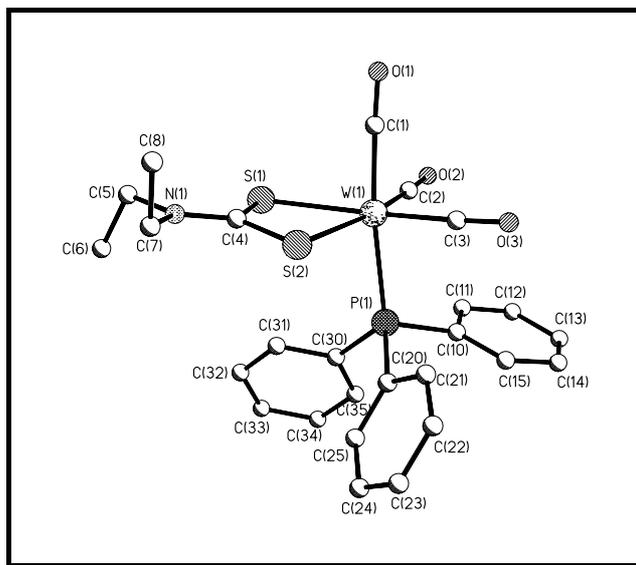
9.9. Struktur von *fac*-Et₄N[W(CO)₃(PPh₃)(SSCNEt₂)] (20b)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, gelbe Kristalle wurden aus Aceton/Diethylether bei 0 °C erhalten.

ORTEP-Plot des Anions von **20b**



Kugelplot des Anions von **20b**

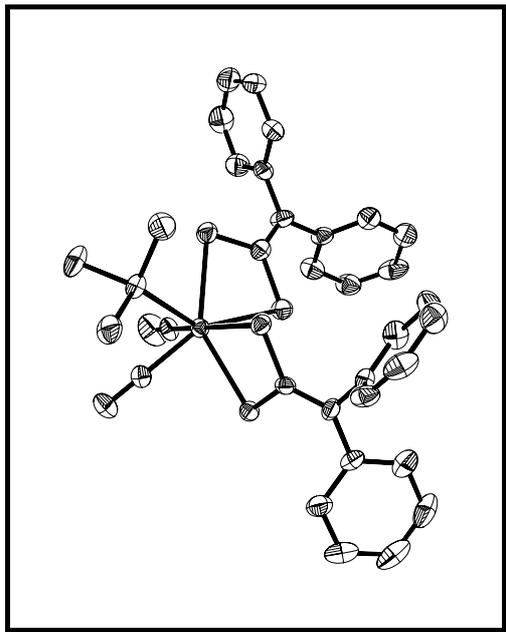


<u>Table 36:</u> Kristalldaten und Strukturverfeinerung für <i>fac</i> - Et ₄ N[W(CO) ₃ (PPh ₃)(SSCNEt ₂)] (20b)	
Fortlaufende Nummer	18asdy
Strukturkennzeichen	18asdy1
Empirische Formel	C ₃₄ H ₄₅ N ₂ O ₃ PS ₂ W
Molgewicht	808.66
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1
Zelldimensionen	a = 9.5615(8) Å α = 100.5030(10)°. b = 10.3885(8) Å β = 94.9240(10)°. c = 17.6669(14) Å γ = 90.8230(10)°.
Zellvolumen	1718.3(2) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.563 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.565 mm ⁻¹
F(000)	816
Kristallgröße	0.2 x 0.15 x 0.15 mm ³
Gemessener θ-Bereich	1.99 bis 28.29°.
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	39365
Unabhängige Reflexe	7992 [R(int) = 0.0271]
Vollständigkeit bzgl. θ = 28.29°	93.7 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	7992 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.090
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0925
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0936
Größtes Maximum und Minimum	2.258 und -2.317 e.Å ⁻³

9.10. Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)_2]$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete klare, rote Kristalle wurden bei dem Versuch, *fac*- $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)]$ aus Aceton/Diethylether bei 0 °C zu kristallisieren, erhalten.

ORTEP-Plot von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)_2]$



Kugelplot von $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)_2]$

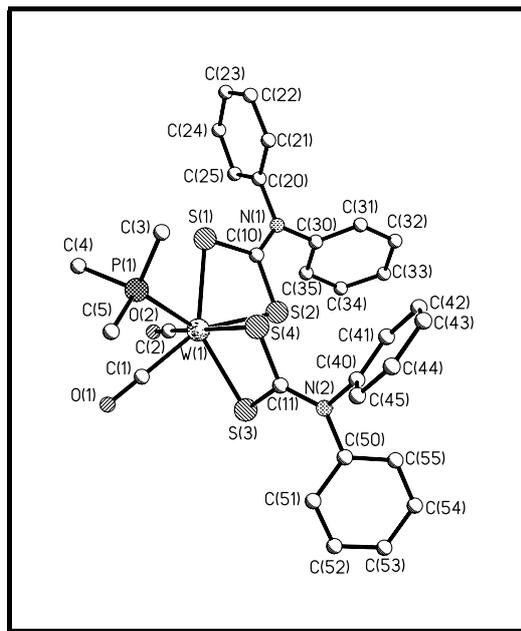


Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SSCNPh}_2)_2]$

Fortlaufende Nummer	13asdy
Strukturkennzeichen	13asdy
Empirische Formel	$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_4\text{W}$
Molgewicht	804.62
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	$a = 15.9650(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.3795(15) \text{ \AA}$ $\beta = 107.160(2)^\circ$. $c = 17.259(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	$3259.1(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	1.640 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	3.880 mm^{-1}
F(000)	1592
Kristallgröße	$0.15 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Gemessener θ -Bereich	1.33 bis 28.26° .
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 20$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	53927
Unabhängige Reflexe	7633 [R(int) = 0.0506]
Vollständigkeit bzgl. $\theta = 28.26^\circ$	94.6 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7633 / 0 / 373
Goodness-of-fit an F^2	1.377
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1560
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0914, wR2 = 0.1621
Größtes Maximum und Minimum	2.763 und $-3.412 \text{ e. \AA}^{-3}$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Andreas Stefan Dilsky

Geb. 24.03.1974 in Frankfurt/Main

Ledig

Schulbildung

09/1980 – 07/1984 Grundschule Glashütten/Ts.

09/1980 – 07/1993 Taunusschule Königstein (Gesamtschule), davon

 09/1980 – 07/1982 Förderstufe

 09/1982 – 07/1990 Mittelstufe gymnasialer Zweig

 09/1990 – 07/1993 Oberstufe gymnasialer Zweig

07/1993 Abitur

Wehrdienst

10/1993 – 09/1994 Grundwehrdienst im 6. GebJgBtl. 233 Mittenwald

Universitätsausbildung

11/1994 Beginn des Chemie-Studiums an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

10/1996 Mündliche Diplom-Vorprüfung

02/1999 Mündliche Diplom-Hauptprüfung

04/1999 – 12/1999 Diplomarbeit in der Anorganischen Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. W. A. Schenk mit dem Thema „Wolfram- und Rhenium-Komplexe des axial-chiralen Phosphor-Liganden (S)-8-Phenyldinaphtho[1,2-d:1',2'-f[1,3,2]-dioxaphosphopin (PhP(S-Binaphthol))“

Lebenslauf

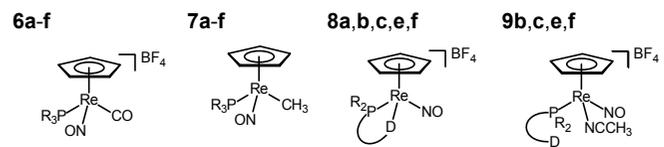
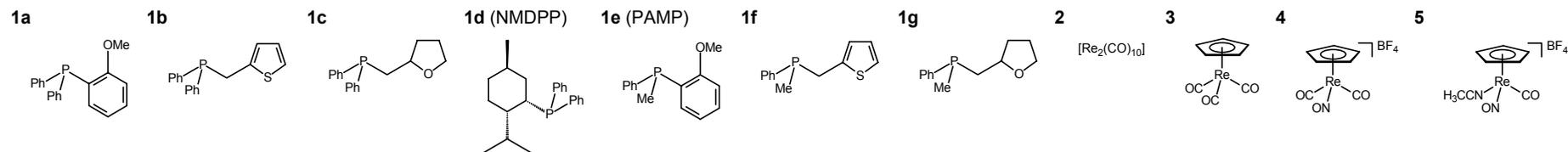
- 01/2000 – 03/2003 Anfertigung der vorliegenden Dissertation im gleichen Arbeitskreis
- 06/1999 – 03/2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
- 04/2000 – 04/2001 Wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen des DFG-Projektes SCHE 209/17-2
- 05/2001 – 07/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl II
- 07/2001 – 09/2001 Wissenschaftlicher Angestellter im Rahmen des DFG-Projektes SCHE 209/17-3
- 08/2002 – 10/2002 Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Würzburg
- 10/2002 – 02/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl II

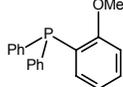
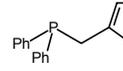
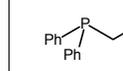
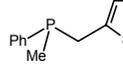
Forschungspraktika

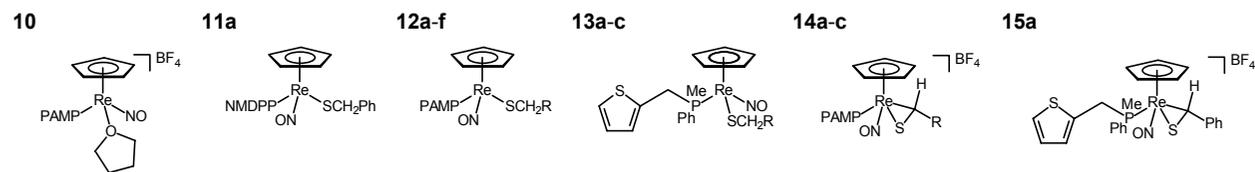
- 08/1997 – 10/1997 Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Tacke
- 03/1998 – 07/1998 Fortgeschrittenenpraktikum am Department of Chemistry der University of Wales, Swansea, Arbeitsgruppe Dr. T. W. Bentley
- 02/1999 – 03/1999 Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Toxikologie und Pharmakologie der Universität Würzburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Dekant

Berufspraktika

- 08/1995 – 09/1995 Werksstudent bei der Firma Hoechst AG, Werk Höchst, Betrieb 1103 Div. Chlorierungsprodukte
- 03/2000 – 05/2002 Dozent für den Fachbereich Chemie an der Berufsfachschule für Krankenpflege in Kitzingen



Nr	a	b	c	d	e	f
Phosphan				NMDPP	PAMP	



Nr	a	b	c	d	e	f
R	Ph	C ₆ H ₄ p-Cl	C ₆ H ₄ p-OMe		CH ₃	CH=CH ₂

