



Universität Hamburg

Fachbereich  
Chemie



# **Thiofunktionelle Vanadium- und Molybdänkomplexe**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

von

**Axel Behrens**

aus Hamburg

Hamburg 2005

---

Erster Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Tag der letzten Prüfung: 05.10.2005



Die vorliegende Arbeit wurde von April 2002 bis Juni 2005 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Rehder angefertigt. Im Rahmen von zwei Marie-Curie-Stipendien konnte ich einen Teil der praktischen Arbeiten im Labor von Prof. Dr. Ebbe Nordlander am Institut für Anorganische Chemie der Universität Lund in Schweden durchführen.

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. D. Rehder gilt mein besonderer Dank sowohl für die Überlassung des Themas als auch seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Ich danke ihm für die ständige Diskussionsbereitschaft, die Sicherstellung meiner Finanzierung während der Forschungsarbeiten und das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. E. Nordlander danke ich für die Möglichkeit, einige Arbeiten in seinem Labor durchzuführen und für mehrere Monate im wunderschönen Schweden zu arbeiten. Jag skulle också vilja tacka Prof. Dr. E. Nordlander och hans kollegor för den hjälp som de har gett mig. Genom er gästfrihet och vänlighet har jag fått ett oförglömligt minne utav Sverige och dess kultur. Tack så mycket för allt!

Des Weiteren möchte ich meinem Arbeitskreis für die gute Arbeitskreisatmosphäre danken. Eure freundschaftliche Unterstützung, die anregenden Diskussionen und die netten Unternehmungen haben mir sehr geholfen!

Herrn Dr. D. Sanna, Sassari/Italien, bin ich für die Durchführung der temperaturabhängigen EPR-Messung und Herrn Dr. H. Kelm, Kaiserslautern, für die Aufnahme der Cyclovoltogramme zu Dank verpflichtet.

Ich danke Herrn Prof. Dr. U. Behrens, Herrn Priv. Doz. Dr. F. Olbrich und Frau Dr. C. Bader besonders für die Unterstützung beim Lösen und Verfeinern der Röntgenstrukturanalysen sowie den Damen und Herren der verschiedenen Serviceabteilungen für Ihre Hilfe.

Nicht zuletzt bin ich dankbar, dass mich meine Familie, Freundinnen und Freunde auch in schwierigen Momenten liebevoll unterstützt haben. Sie haben entscheidend zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>A. Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>8</b>
<b>B. Verwendete Liganden</b> .....	<b>10</b>
<b>C. Einleitung</b> .....	<b>11</b>
C.1. Vanadium in biologischen Systemen.....	11
C.2. Molybdän in biologischen Systemen.....	13
C.2.1. Molybdän-Enzyme mit dem Molybdopterin-Kofaktor.....	14
C.3. Vanadium- und Molybdän-Nitrogenasen.....	16
<b>D. Stand der Forschung</b> .....	<b>19</b>
D.1. Modelle der Nitrogenase.....	19
D.1.1. Funktionelle Modelle der Nitrogenase.....	19
D.1.2. Strukturelle Modelle der Nitrogenase.....	21
D.2. Molybdän-Modelle für Oxo-Transferase-Enzyme.....	23
D.2.1. Strukturelle Modelle .....	23
D.2.2. Funktionelle Modelle .....	24
D.3. Zielsetzung.....	26
<b>E. Spezielle Untersuchungsmethoden</b> .....	<b>27</b>
E.1. Elektronenspinresonanzspektroskopie EPR.....	27
E.1.1. EPR an Vanadium(IV)-Systemen .....	28
E.1.2. EPR an Molybdän(V)-Systemen.....	29
E.2. Test auf Bromoperoxidase-Aktivität mit Phenolrot.....	30
E.3. Test auf Oxotransferase-Aktivität mit Triphenylphosphin .....	33
<b>F. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>35</b>
F.1. Synthese des Liganden NS <sub>4</sub> und Umsetzungen mit Mo-Precursoren.....	35
F.1.1. Synthese des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS <sub>4</sub> .....	35
F.1.2. Umsetzungen von NS <sub>4</sub> mit MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	36
F.1.3. Umsetzungen von NS <sub>4</sub> mit MoOCl <sub>4</sub> .....	42
F.1.4. Umsetzungen von NS <sub>4</sub> mit MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> .....	45
F.1.5. Umsetzungen von NS <sub>4</sub> mit W-Precursoren.....	55
F.2. Synthese des Liganden N <sub>3</sub> S und Umsetzungen mit Precursoren.....	57
F.2.1. Synthese des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N <sub>3</sub> S.....	57
F.2.2. Umsetzungen von Oxo-V- und Mo-Precursoren mit N <sub>3</sub> S.....	57
F.2.3. Umsetzungen von non-Oxo-V-/W-/Mo-Precursoren mit N <sub>3</sub> S.....	64
F.3. Synthese des Liganden N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> und Umsetzungen mit Precursoren.....	69
F.3.1. Synthese des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> .....	69
F.3.2. Umsetzungen von Mo-Precursoren mit N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> .....	69
F.3.3. Umsetzungen von V-Precursoren mit N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> .....	72
F.4. Synthese des Liganden N <sub>2</sub> S und Umsetzungen mit Precursoren.....	75
F.4.1. Synthese des Liganden N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid N <sub>2</sub> S.....	75
F.4.2. Umsetzungen von V-/Mo-Precursoren mit N <sub>2</sub> S.....	78
F.5. Synthese des Liganden N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> und Umsetzungen mit Precursoren .....	85
F.5.1. Der Liganden Bis(thiophen-1-carbo)- <i>o</i> -phenylendiamid N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	85
F.5.2. Umsetzungen von V- und Mo-Precursoren mit N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .....	85
F.6. Synthese des Liganden NS <sub>2</sub> und Umsetzungen mit Precursoren.....	90
F.6.1. Synthese der Komplexe von N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin NS <sub>2</sub> .....	90
F.7. Synthese des Liganden N <sub>5</sub> und Umsetzungen mit Precursoren .....	93
F.7.1. Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl- methylen N <sub>5</sub> .....	93
<b>G. Zusammenfassung</b> .....	<b>99</b>

<b>H. Summary .....</b>	<b>103</b>
<b>I. Experimenteller Teil.....</b>	<b>107</b>
I.1. Physikalische Untersuchungsmethoden .....	107
I.1.1. Atomabsorptions-Spektrometrie.....	107
I.1.2. Cyclovoltammetrie .....	107
I.1.3. Pulverdiffraktometrie .....	107
I.1.4. Röntgenstrukturanalysen .....	107
I.1.5. Infrarot-Spektroskopie.....	108
I.1.6. Kernresonanzspektroskopie.....	108
I.1.7. Elementaranalysen.....	108
I.1.8. EPR-Spektroskopie.....	109
I.1.9. Massenspektrometrie .....	109
I.1.10. UV-Vis Spektroskopie.....	109
I.2. Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Arbeitsvorschriften .....	109
I.2.1. AAV1: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS <sub>4</sub> mit Mo-Precursoren .....	110
I.2.2. AAV2: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS <sub>4</sub> mit Mo-Precursoren .....	110
I.2.3. AAV3: Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kinetik Phenolrot .....	110
I.2.4. AAV4: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Ligand Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N <sub>3</sub> S mit Mo-/W-/V-Precursoren .....	111
I.2.5. AAV5: Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Test auf die Oxo-Transfer-Katalyse .....	111
I.2.6. AAV6: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Bis(thiophen-1-carbo)- <i>o</i> -phenylendiamid N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> mit Mo-/V-Precursoren.....	111
I.2.7. AAV7: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> mit Mo-/V-Precursoren .....	112
I.2.8. AAV8: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptophenyl)thiosalicylidenamin NS <sub>2</sub> mit Mo-/V-Precursoren .....	112
I.2.9. AAV9: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid N <sub>2</sub> S mit Mo-/V-Precursoren.....	112
I.3. Synthese von Ausgangsverbindungen .....	113
I.3.1. Darstellung von MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> .....	113
I.3.2. Darstellung von MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	113
I.3.3. Darstellung von WCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	114
I.3.4. Darstellung von WCl <sub>4</sub> (dme) .....	114
I.3.5. Darstellung von VBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub> .....	115
I.3.6. Darstellung von NaHMDS .....	115
I.4. Synthese und Charakterisierung der Liganden und Komplexe .....	116
I.4.1. Synthese des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS <sub>4</sub> und Umsetzungen mit Precursoren.....	116
I.4.1.1. Darstellung des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio) dimethylpyridin NS <sub>4</sub> .....	116
I.4.1.2. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit MoOCl <sub>4</sub> .....	118
I.4.1.3. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> .....	119
I.4.1.4. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	121
I.4.1.5. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	122
I.4.1.6. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit WCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> .....	122
I.4.1.7. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit WCl <sub>4</sub> (dme).....	123
I.4.1.8. Umsetzung von NS <sub>4</sub> mit WOCl <sub>4</sub> .....	123

I.4.2.	Synthese des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin $N_3S$ und Umsetzungen mit Precursoren .....	123
I.4.2.1.	Darstellung des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin $N_3S$ .....	123
I.4.2.2.	Umsetzung von $N_3S$ mit $WCl_4(thf)_2$ .....	125
I.4.2.3.	Umsetzung von $N_3S$ mit $WCl_4(dme)$ .....	125
I.4.2.4.	Umsetzung von $N_3S$ mit $WOCl_4$ .....	126
I.4.2.5.	Umsetzung von $N_3S$ mit $MoCl_5$ .....	126
I.4.2.6.	Umsetzung von $N_3S$ mit $MoOCl_4$ .....	127
I.4.2.7.	Umsetzung von $N_3S$ mit $MoO_2(acac)_2$ .....	128
I.4.2.8.	Umsetzung von $N_3S$ mit $MoCl_3(thf)_3$ .....	129
I.4.2.9.	Umsetzung von $N_3S$ mit $MoCl_4(thf)_2$ .....	129
I.4.2.10.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VOBr_2(thf)_2$ .....	130
I.4.2.11.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VOCl_2(thf)_2$ .....	130
I.4.2.12.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VCl_3(thf)_3$ .....	131
I.4.2.13.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VOCl(OiPr)_2$ .....	131
I.4.2.14.	Umsetzung von $N_3S$ mit $V(acac)_3$ .....	132
I.4.2.15.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VBr_3(thf)_3$ .....	133
I.4.2.16.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VCl_2(tmeda)_2$ .....	133
I.4.2.17.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VO(OiPr)_3$ .....	134
I.4.2.18.	Umsetzung von $N_3S$ mit $VO(OiBu)_3$ .....	134
I.4.3.	Synthese des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin $N_3S_{ar}$ und Umsetzungen mit Precursoren .....	135
I.4.3.1.	Darstellung des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin $N_3S_{ar}$ .....	135
I.4.3.2.	Umsetzung von $N_3S_{ar}$ mit $MoO_2(acac)_2$ .....	136
I.4.3.3.	Umsetzung des nicht geschützten Liganden $N_3S_{ar}$ mit $MoO_2(acac)_2$ ..	137
I.4.3.4.	Umsetzung von $N_3S_{ar}$ mit $VO(acac)_2$ .....	137
I.4.3.5.	Umsetzung von $N_3S_{ar}$ mit $VOCl_2(thf)_2$ .....	138
I.4.3.6.	Umsetzung von $N_3S_{ar}$ mit $VOSO_4$ .....	139
I.4.4.	Synthese des Liganden N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid $N_2S$ und Umsetzungen mit Precursoren .....	139
I.4.4.1.	Darstellung des Liganden N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid $N_2S$ .....	139
I.4.4.2.	Umsetzung von $N_2S$ mit $MoO_2(acac)_2$ .....	141
I.4.4.3.	Umsetzung von $N_2S$ mit $MoOCl_4$ .....	143
I.4.5.	Synthese des Liganden Bis(thiophen-1-carbo)- <i>o</i> -phenylendiamid $N_2O_2S_2$ und Umsetzungen mit Precursoren .....	143
I.4.5.1.	Darstellung des Liganden $N_2O_2S_2$ .....	143
I.4.5.2.	Umsetzungen von $N_2O_2S_2$ mit $V(acac)_3$ .....	144
I.4.5.3.	Umsetzungen von $N_2O_2S_2$ mit $VO(acac)_2$ .....	145
I.4.5.4.	Umsetzungen von $N_2O_2S_2$ mit $MoO_2(acac)_2$ .....	145
I.4.6.	Synthese des Liganden N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin $NS_2$ und Umsetzungen mit Precursoren .....	146
I.4.6.1.	Darstellung des Liganden N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin $NS_2$ .....	146
I.4.6.2.	Umsetzung von $NS_2$ mit $MoCl_4(thf)_2$ .....	147
I.4.6.3.	Umsetzung von $NS_2$ mit $VOCl_2(thf)_2$ .....	147
I.4.6.4.	Umsetzung von $NS_2$ mit $MoO_2(acac)_2$ .....	148
I.4.6.5.	Umsetzung von $NS_2$ mit $MoOCl_4$ .....	148
I.4.6.6.	Umsetzung von $NS_2$ mit $MoCl_5$ .....	149

---

I.4.7.	Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl-methylen N <sub>5</sub> und Umsetzungen mit Precursoren.....	150
I.4.7.1.	Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl-methylen N <sub>5</sub> .....	150
I.4.7.2.	Eintopfsynthese VO(acac) <sub>2</sub> mit 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol .....	152
I.5.	Kristallographische Daten .....	154
I.5.1.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von N <sub>2</sub> S-CH <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> S.....	154
I.5.2.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Amin.....	156
I.5.3.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von DCC-Derivat .....	158
I.5.4.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von NS <sub>4</sub> .....	160
I.5.5.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von NS <sub>4</sub> -1a .....	180
I.5.6.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Oktamolybdat .....	185
I.5.7.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Oxim.....	193
I.5.8.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> .....	195
I.5.9.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Thiazol.....	197
I.5.10.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von V(acac) <sub>3</sub> .....	200
I.5.11.	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von VOB <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(thf) <sub>2</sub> .....	203
I.6.	Toxizität der Precursoren .....	205
I.6.1.	Toxizität von Vanadiumverbindungen .....	205
I.6.2.	Toxizität von Molybdänverbindungen .....	206
I.7.	Arbeits- und Umweltschutz .....	206
I.8.	Entsorgung.....	211
I.8.1.	Stoffbilanz .....	211
<b>J.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>213</b>

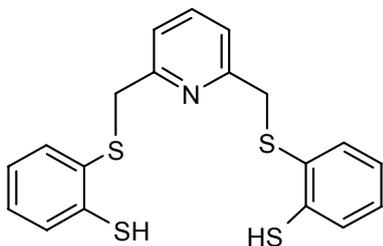
## A. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AbfG	Abfallgesetz
abs	absolut
acac	Acetylacetonat
ar	aromatisch
ATP	Adenosintriphosphat
bdt	1,2-Benzoldithiolato
br	breit
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
<i>d</i>	Abstand
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Density functional theory
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dme	Dimethoxyethan
DPA	Dipicolylamin
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FAB	Fast Atom Bombardment
FT	Fourier-Transformation
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
HMDS	Hexamethyldisilan
<i>i</i>	iso
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kelvin
m	Multipllett
M	mol/L
MCD	Magnetic Circular Dichroism
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
mnt	1,2-Dicyanoethylendithiolat
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PCC	Pyridinium chlorochromat $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+[\text{ClCrO}_3]^-$
pH	<i>potentia hydrogenii</i>
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Pr	Propyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
StGB	Strafgesetzbuch
t	Triplett

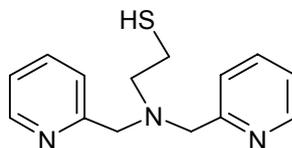
---

TFA	Trifluoressigsäure
THF, thf	Tetrahydrofuran (Lösungsmittel, koordiniert)
tmeda	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TT	Tieftemperatur
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbarer Bereich
VT	variable Temperatur
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
$\phi$	Mittelwert
$\oint$	Integral
$\gamma$	IR: Deformationsschwingung (out of plane)
$\delta$	IR: Deformationsschwingung, NMR: chemische Verschiebung
$\nu$	IR: Valenzschwingung

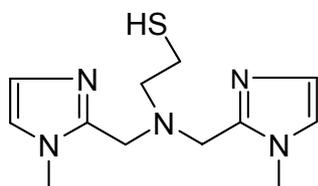
## B. Verwendete Liganden



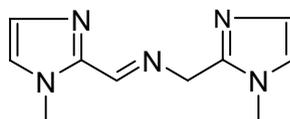
2,6-Bis(2-mercapto-phenylthio)dimethyl-pyridin ( $\text{NS}_4$ )



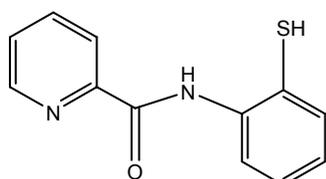
Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin ( $\text{N}_3\text{S}$ )



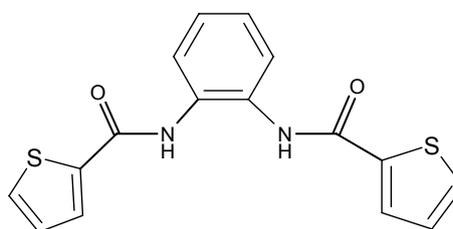
Bis(2-methyl-(1-methylimidazolyl)-2-mercaptoethylamin ( $\text{N}_5\text{S}$ )



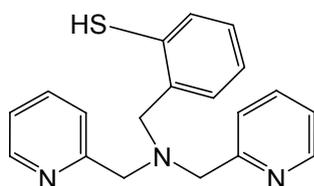
1-Methyl-2-imidazoliden-1-methylimidazolyl-methylen ( $\text{N}_5$ )



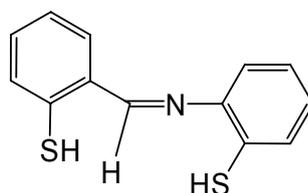
N-(2-Mercaptophenyl)picolinamid ( $\text{N}_2\text{S}$ )



Bis(thiophen-1-carbo)-*o*-phenylendiamid ( $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ )



N-(2-Mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin ( $\text{N}_3\text{S}_{ar}$ )



N-(2-Mercaptophenyl)thiosalicylidenamin ( $\text{NS}_2$ )

## C. Einleitung

### C.1. Vanadium in biologischen Systemen

Vanadium ist für Menschen, Tiere (z.B. Wachstumsabhängigkeit bei Ratten und Küken) und Pflanzen (z.B. bei der Chlorophyllsynthese) essentiell.<sup>1,2</sup> Der Körper des Menschen enthält ca. 20 mg Vanadium.<sup>3</sup> In seinen biologisch wichtigen Verbindungen tritt Vanadium insbesondere in den Oxidationsstufen +V und +IV auf. Charakteristisch ist der leichte Wechsel der Oxidationsstufen in wässriger Lösung.

Vanadat(V) liegt im Meerwasser und unter physiologischen Bedingungen als  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  vor und wird im intrazellulären Medium leicht zu Vanadium(IV)  $\text{VO}^{2+}$  reduziert. Vanadium ist mit 1,5 ppb das zweithäufigste Übergangsmetall im Meerwasser (Tabelle 1).

**Tabelle 1: Häufigkeit ausgewählter Elemente in Meerwasser und Organismen [ppb]**

	Vanadium	Molybdän	Eisen
Seewasser	1,5	10	0,3
Meeresorganismen	280000	6400	86000

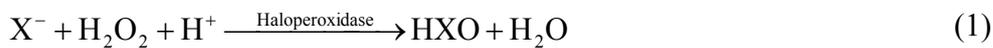
Vanadium ist mit einem Massenanteil von 0,01 % in der Erdkruste kein seltenes Element, es steht in der Häufigkeitsliste der Elemente in der Nähe von Zink und Nickel. Die gute Verfügbarkeit von Vanadium in Meerwasser ist vermutlich ein Grund für die hohe Verbreitung in biologischen Systemen.

Stark zugenommen hat in den letzten Jahren die Untersuchung von Vanadium-Komplexen in Hinblick auf deren insulinmimetische Eigenschaften. Diabetes mellitus ist eine Krankheit der Störung des Glucose- und Lipidmetabolismus, die gerade in Industrienationen stark zunimmt. Der Transport von Glucose in die Zelle, der normalerweise durch das Signalmolekül Insulin angeregt wird, ist dabei beeinträchtigt. Während Diabetes vom Typ I auf Insulinmangel beruht (es kann Insulin zur Behandlung injiziert werden), tritt bei Diabetes Typ II Insulinresistenz auf (es ist also genügend körpereigenes Insulin vorhanden, das jedoch kaum oder keine Wirkung zeigt). In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass einige Vanadiumkomplexe die Glucosekonzentration im Blut senken können. Dabei spielen die Oxovanadate(V) und Oxovanadium(IV)-Komplexe, wie z.B. Vanadylsulfat, eine bedeutende Rolle.<sup>4</sup> Die insulinmimetischen Verbindungen lassen sich in drei Klassen einteilen: anorganische Salze, Peroxovanadate(V) und Chelatvanadium(IV)-komplexe.<sup>5</sup>

Die besondere biologische Bedeutung von Vanadium resultiert aus der Fähigkeit, einerseits in anionischer Form als Vanadat(V) kompetitiv zum Phosphat in dessen Stoffwechsel

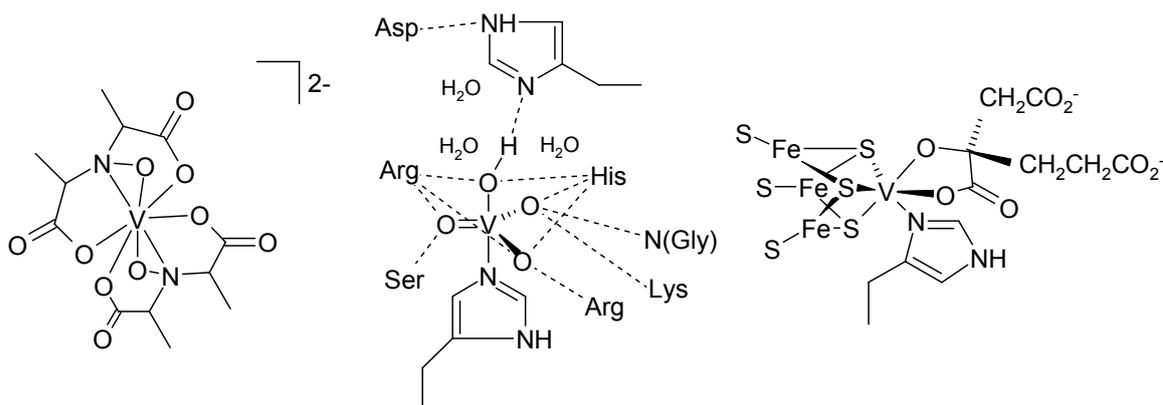
eingreifen (Inhibierung oder Stimulierung von Enzymen), andererseits in kationischer Form (als  $\text{VO}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^+$  u.  $\text{V}^{3+}$ ) wie ein Übergangsmetall-Ion mit biogenen Liganden (auch Proteinen) in Wechselwirkung zu treten. Entgegen dem Phosphor kann Vanadium thermodynamisch stabile, fünffach-koordinierte Systeme bilden und den trigonal-bipyramidalen Übergangszustand der Hydrolyse von Phosphateestern stabilisieren. Vanadat ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ) hemmt phosphatabhängige Enzyme, wie die  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  - Pumpe der ATPase oder stimuliert Phosphorylierungsenzyme.<sup>6</sup>

Vanadat befindet sich im aktiven Zentrum der vanadatabhängigen Haloperoxidasen. Diese halogenieren mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  organische Substrate, die von den Organismen als Biozide im Abwehrsystem eingesetzt werden (Gleichungen 1 und 2; X: Halogen; R: Alkylrest). Diese Enzyme kommen in Braunalgen (Knotentang, *Ascophyllum nodosum*), aber auch in anderen Meeresalgen, in Flechten und niederen Pilzen vor.



Der Kofaktor Vanadat liegt in trigonal-bipyramidaler Umgebung vor und ist über die  $\text{N}_\epsilon$ -Funktion von Histidin kovalent mit der Enzym-Matrix verknüpft.<sup>7</sup> Wasserstoffbrücken zu Aminosäuren des aktiven Zentrums stabilisieren den Kofaktor zusätzlich (Abbildung 1 Mitte). Die Haloperoxidasen können auch Sauerstoff enantioselektiv auf prochirale Substrate transferieren. Bei der Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden handelt es sich um die komplementäre Reaktion zu der von der molybdänhaltigen DMSO-Reduktase katalysierten Reduktion von Dimethylsulfoxid (DMSO) zu Dimethylsulfid (DMS).<sup>8</sup>

Schon seit Beginn des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass Seescheiden (*Asciidiaceae*) aus der Gruppe der Manteltiere (*Tunicatae*) Vanadium aus dem Meerwasser bis zur  $10^7$ -fachen Konzentration in speziellen Blutzellen, den Vanadocyten, als Vanadium(III) und Vanadium(IV) anreichern.<sup>9</sup> Später wurde ein besonders stabiler biogener Vanadium-Komplex im Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) entdeckt. In dem als Amavadin bezeichneten Vanadium(IV)-Komplex tritt Vanadium in der ungewöhnlichen Koordinationszahl acht auf. Die sonst bei Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-Verbindungen häufig anzutreffende Oxo-Vanadiumfunktion  $\text{VO}^{\text{n}+}$  fehlt (Abbildung 1 links).<sup>10</sup>



**Abbildung 1:** links: Amavadin aus *Amanita muscaria*; Mitte: Aktives Zentrum der Bromoperoxidase aus *Ascophyllum nodosum*; rechts: Aktives Zentrum der Nitrogenase aus *Azotobacter*

Erst kürzlich wurde eine molybdänfreie Variante der Nitratreduktase aus *Thioalkalivibrio nitratreducens* isoliert, die Vanadium enthält.<sup>11</sup> Dieses Bakterium kann unter extremen Bedingungen leben: hoher pH-Wert und hohe Salinität (isoliert aus einem ägyptischen Soda-See).

Auf das Vorkommen von Vanadium in dem Stickstoff-fixierenden Enzym Nitrogenase (Abbildung 1 rechts) wird in Kapitel C.3 detaillierter eingegangen.

## C.2. Molybdän in biologischen Systemen

Molybdän ist neben Wolfram das einzige Übergangsmetall aus der zweiten und dritten d-Reihe, das eine biologische Funktion besitzt. Es ist das Übergangsmetall mit der höchsten Konzentration in Meerwasser (Tabelle 1), ist also für biogene Systeme leicht verfügbar und kommt in Form von  $\text{MoO}_4^{2-}$  vor. Molybdän ist essentiell für Eubakterien, Archaea, niedere Pilze, Pflanzen, Tiere und den Menschen (u.a. in Form der Sulfioxidase) und besitzt Schlüsselfunktionen beim Metabolismus der Elemente Stickstoff, Kohlenstoff, Arsen, Selen sowie bei Chlorverbindungen.<sup>12</sup> Von einigen molybdänhaltigen Enzymen kommen auch wolframhaltige Analoga vor, die häufig unter anaeroben Bedingungen effizienter sind.

Im Oxomolybdän-Fragment kann relativ leicht die  $\text{M}=\text{O}$  Bindung gespalten werden (Gleichung 3).



Charakteristisch ist der leichte Wechsel der Oxidationsstufen zwischen +IV und +VI unter physiologischen Bedingungen, das Redoxpotential liegt nahe 0 Volt. Die Sauerstoff-Chemie

des Molybdäns ist vergleichbar der des Vanadiums, das chemisch ähnliche Verhalten ist eine Folge der Schrägbeziehung im Periodensystem (Abbildung 2).

Die molybdänhaltigen Enzyme können, je nach ihrer Struktur, in zwei Klassen eingeteilt werden: Die Nitrogenasen, die den Kofaktor FeMoCo enthalten, und die Mo-Enzyme mit dem Molybdopterin-Kofaktor.

4		5		6	
IVb		VB		VIB	
22	47.67 1660 3287 1.3	23	50.942 1890 3380 1.5	24	51.996 1857 2672 1.6
Ti	3, 4 Ar 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	V	2, 3, 4, 5 Ar 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Cr	2, 3, 6 Ar 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
40	88.906 1522 3338 1.1	41	92.906 2468 4742 1.2	42	95.94 2617 4612 1.3
Zr	3 Kr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Nb	3, 5 Kr 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	Mo	2, 3, 4, 5, 6 Kr 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>

Abbildung 2: Schrägbeziehung zwischen Molybdän und Vanadium im Periodensystem

### C.2.1. Molybdän-Enzyme mit dem Molybdopterin-Kofaktor

Die große Vielfalt der molybdänhaltigen Enzyme geht einher mit dem gemeinsamen Strukturmerkmal, das alle Mo-Enzyme besitzen: Koordination eines oder zweier organischer Pterinderivate (Pyranopterinindithiolate), dem so genannten Molybdopterin (Abbildung 3). Das Molybdopterin koordiniert über die Dithiolenat-Einheit an das Molybdänzentrum.

Im oxidierten Zustand, Mo(VI), kommen noch weitere Liganden hinzu, wie z.B. Oxo- oder Sulfido-Funktionen sowie die Aminosäuren Serin oder Cystein.

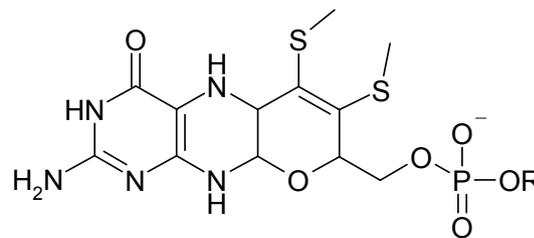
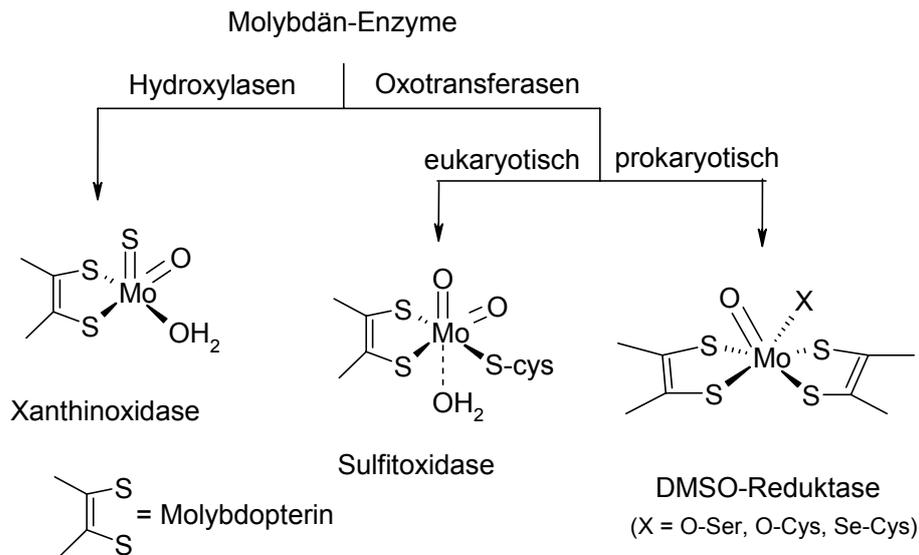


Abbildung 3: Struktur von Molybdopterin

Der Ligand ist selbst nicht direkt am katalytischen Prozess beteiligt, vermutlich aber am Elektronentransfer. Eine weitere Funktion ist die Modulation der elektronischen Eigenschaften und des Redoxpotentials am Molybdän-Zentrum.

Die einkernigen Molybdänenzyme können hinsichtlich ihrer Funktionen in zwei Gruppen unterteilt werden: die Hydroxylasen und Oxotransferasen. Nach ihrer Struktur werden die Enzyme in drei Familien eingeteilt, je nachdem, wie viele Molybdopterine und zusätzliche Liganden an das Metall koordinieren (Abbildung 4).<sup>13</sup>



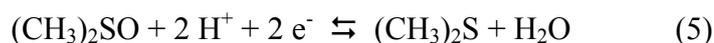
**Abbildung 4: Einteilung der Mo-Enzyme mit Pterin-Kofaktoren in drei Familien (es sind die oxidierten Zustände gezeigt)<sup>13</sup>**

Namensgebender Vertreter für die Hydroxylasen ist die Xanthinoxidase (meist isoliert aus Kuhmilch); sie vermag Kohlenstoff-Zentren zu hydroxylieren, wie z.B. Xanthin zu Harnsäure. Neben dem Molybdopterin koordinieren noch je eine Oxo- und Sulfido-Funktion sowie Wasser.

Zur Familie der Sulfitoxidase (üblicherweise aus Rattenleber isoliert) gehören auch die Nitratreduktasen. Die Sulfitoxidase spielt aber auch im menschlichen Organismus eine wichtige Rolle im letzten Schritt des Schwefel-Metabolismus. Hier koordinieren ein Molybdopterin, zwei Oxo-Funktionen, Wasser und die Schwefel-Funktion eines Cysteinats an das Mo-Zentrum. Mitglieder dieser Familie katalysieren die Übertragung eines Oxoanions auf oder von einem Substrat (Gleichung 4).



Die Strukturen und Funktionen der Enzyme der DMSO-Reduktase-Familie sind wesentlich unterschiedlicher ausgeprägt, alle haben aber zwei Molybdopterine im aktiven Zentrum koordiniert. Wichtiger Vertreter dieser Familie ist die DMSO-Reduktase, die die Reduktion von DMSO zu DMS katalysiert (Gleichung 5).



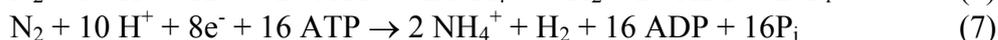
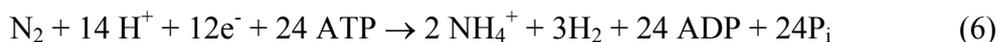
Diese Reaktion hat Einfluss auf atmosphärische Vorgänge. DMS ist flüchtig („Geruch der See“) und entsteht dort, wo es zu einer hohen Algenproduktion kommt. Es wirkt als Initiator für die Wolkenbildung.<sup>14</sup>

### C.3. Vanadium- und Molybdän-Nitrogenasen

Nitrogenasen sind in der Lage, elementaren Stickstoff N<sub>2</sub> aus der Atmosphäre zu Ammoniak NH<sub>3</sub> bzw. Ammoniumionen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu reduzieren. Der Stickstoffgehalt in Böden ist nach Wasser der wichtigste wachstumslimitierende Faktor in der Landwirtschaft und daher ein intensives Forschungsfeld. Ammoniak ist die mengenmäßig wichtigste Chemikalie, die industriell (Haber-Bosch-Verfahren) hergestellt wird. Die produzierte Menge liegt in etwa gleichauf mit dem durch biologische Prozesse synthetisierten Ammoniak: ca. je 90 Millionen Tonnen pro Jahr.<sup>12</sup> Im Stickstoffkreislauf bieten sich zwei Reaktionswege zum Ammoniak an: Die biogene Reduktion von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub>, und die nicht-biogene Oxidation von N<sub>2</sub> über NO und NO<sub>2</sub> zu Nitrat mit nachfolgender biogener Ammonifizierung.

Während die molybdänhaltigen Nitrogenasen schon seit längerer Zeit bekannt sind, wurde die vanadiumhaltige Nitrogenase erst 1987 charakterisiert.<sup>15</sup> Es existiert neben diesen auch noch eine Variante, die nur Eisen im aktiven Zentrum enthält (Tabelle 2).

Die Nitrogenasen katalysieren hauptsächlich die reduktive Protonierung des Distickstoffes. Dabei werden allerdings bis zu 50 % der Reduktionsäquivalente in der begleitenden Produktion von Wasserstoff verbraucht. Außerdem wird Energie in Form von ATP benötigt. In Gleichung 6 sind die Reaktion der Vanadium-Nitrogenase, in Gleichung 7 die der Molybdän-Nitrogenase und schließlich in 8 die industrielle Reaktion nach dem Haber-Bosch-Verfahren repräsentiert.



Bemerkenswert ist, dass die enzymatische Stickstoff-Fixierung unter physiologischen Bedingungen abläuft (RT, 1 bar), obwohl Distickstoff N<sub>2</sub> extrem reaktionsträge und nahezu inert ist (Energie der Dreifachbindung 942 kJ/mol).<sup>16</sup> Das Haber-Bosch-Verfahren dagegen benötigt drastische Reaktionsbedingungen (500 °C, 200 bar, Einsatz eines Katalysators).

**Tabelle 2: Organismen, aus denen Nitrogenasen isoliert worden sind<sup>12</sup>**

V-Nitrogenase	Mo-Nitrogenase	Fe-Nitrogenase
<i>Azotobacter chroococcum</i>	<i>Clostridium pasteurianum</i>	<i>Rhodospirillum rubrum</i>
<i>Azotobacter vinelandii</i>	<i>Azotobacter vinelandii</i>	<i>Azotobacter vinelandii</i>
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Rhodobacter Capsulatus</i>

Aufgrund der geringeren Verfügbarkeit von Vanadium kommt die Molybdän-Nitrogenase häufiger vor und hat eine etwas höhere Aktivität; allerdings ist die Vanadium-Nitrogenase bei

Temperaturen  $< 5\text{ }^\circ\text{C}$  effizienter als die Molybdän-Nitrogenase.<sup>17</sup> Nitrogenasen sind auch in der Lage, andere Substrate als  $\text{N}_2$  reaktiv zu protonieren: Acetylen zu Ethylen und Isonitril zu primären Aminen, Methan und Ethylen. Als Nebenprodukt treten geringe Mengen Hydrazin auf.

Bis heute ist nur von der Molybdän-Nitrogenase eine Kristallstruktur des aktiven Zentrums bekannt. EPR-, EXAFS-, MCD- und Mößbauer-Untersuchungen zeigen aber gute Übereinstimmung zwischen der Vanadium- und Molybdän-Nitrogenase.<sup>18,19,20,21</sup> Die Aminosäuresequenz ist für beide Enzyme stark homolog.<sup>22</sup>

Die Nitrogenase gliedert sich in zwei Proteine: 1) das Eisen-Schwefel-Protein ( $M_r = 64$  kDa) ist ein Homodimer, die beiden Untereinheiten sind über ein  $4\text{Fe}4\text{S}$ -Ferredoxin verbrückt (Abbildung 5).<sup>23</sup> Das Protein besitzt zwei Bindungsstellen für  $\text{Mg}^{2+}$ -ATP. 2) Das Eisen-Molybdän-/Vanadium-Protein ( $M_r = 220$  bzw.  $240$  kDa) hat den Aufbau  $\alpha_2\beta_2$  bzw.  $\alpha_2\beta_2\delta_2$ : Zwei P-Cluster vermitteln den Elektronen-Transfer zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten.

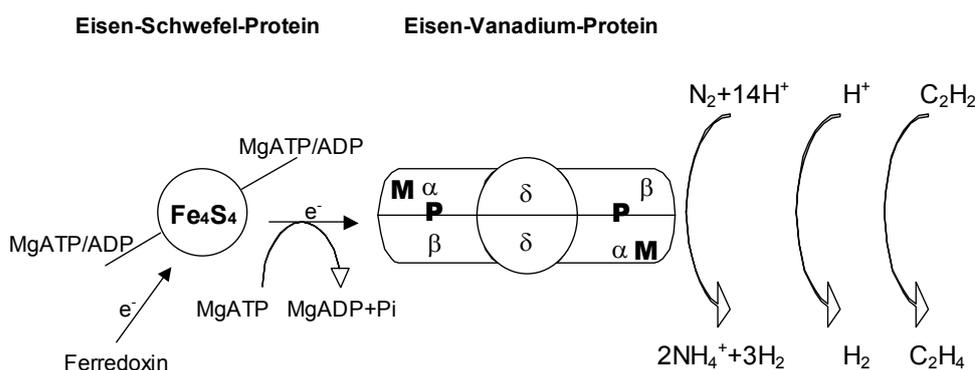
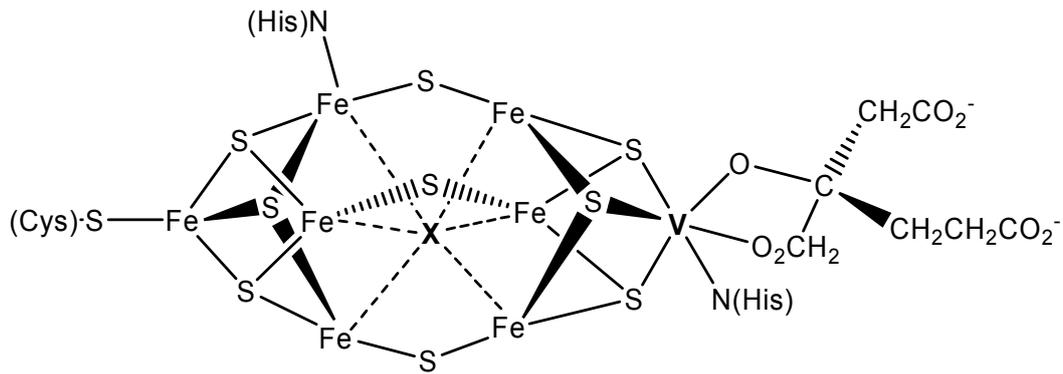


Abbildung 5: Aufbau der Nitrogenase (hier die Vanadium-Nitrogenase)

Die eigentliche Substrat-Aktivierung findet in den zwei M-Clustern statt, die sich in den  $\alpha$ -Untereinheiten befinden. Der M-Cluster hat den Aufbau:  $\text{Fe}_7\text{S}_9\text{Mo/VHomocitrat,His}$  (Abbildung 6). Das V/Mo koordiniert über die vicinalen Alkoxid- und Carboxylat-Funktionen zum Homocitrat. Weitere Koordinationen zu einer Stickstoff-Funktion eines Histidins ( $\text{His}^{422}$ ) und über Schwefel-Funktionen an den FeS-Cluster treten auf. Dieser sechsfache Koordinationsmodus wird gestützt durch XAS-Daten der Enzyme aus *A. chroococum* und *A. vinelandii*, sowie von  $[\text{VFe}_3\text{S}_4]$ -Modell-Verbindungen.<sup>20,24</sup>



**Abbildung 6: Struktur des aktiven Zentrums am Beispiel der Vanadium-Nitrogenase**

Eine kürzlich durchgeführte hochauflösende Röntgenstrukturanalyse des aktiven Zentrums der Nitrogenase deckte ein zusätzliches Atom im Zentrum des Kofaktors auf, hier mit X gekennzeichnet. Dabei handelt es sich um ein leichtes Atom, vermutlich Stickstoff.<sup>25</sup>

Über den Mechanismus der reduktiven Stickstoff-Protonierung sind keine gesicherten Details bekannt. Während des *turn-overs* werden wahrscheinlich Elektronen auf das Vanadium-/Molybdänzentrum übertragen. Dabei wird die Carboxylat-Funktion protoniert und dissoziiert vom Metall ab. Es werden zwei mögliche Positionen der N<sub>2</sub>-Anlagerung diskutiert: am V-/Mo-Zentrum oder an den koordinativ nicht vollständig abgesättigten Eisenionen.<sup>26,27,28</sup>

## D. Stand der Forschung

Ziel der Forschung ist es, die Struktur und die Funktion der Nitrogenase zu untersuchen. Wesentlicher Schwerpunkt liegt dabei auf dem Verständnis des detaillierten Mechanismus der Stickstoff-Fixierung. Die Bioanorganische Chemie gliedert sich dabei in zwei Forschungsschwerpunkte: Funktionale Modelle helfen, mögliche mechanistische Details zu verifizieren, während strukturelle Modelle die Konfiguration des aktiven Zentrums im Enzym nachahmen. Im Idealfall vermag eine Modellverbindung beiden Zielen gerecht zu werden und Einblicke in den Struktur-Funktions-Zusammenhang zu geben.

### D.1. Modelle der Nitrogenase

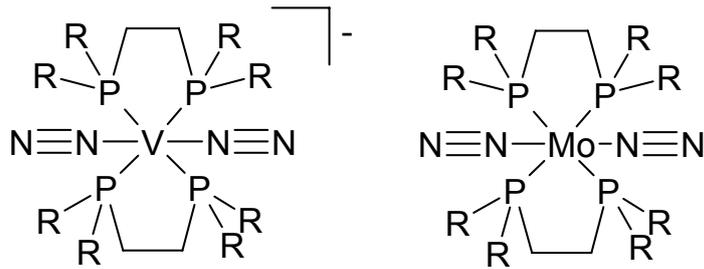
#### D.1.1. Funktionelle Modelle der Nitrogenase

In den sechziger Jahren wurden die ersten  $N_2$ -Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Im Komplex  $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$  stammte der Distickstoff aus Hydrazin.<sup>29</sup> Den ersten Molybdän- $N_2$ -Komplex publizierten Vol'pin und Shur:  $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$  (dppe= Bis(diphenylphosphino)ethan).<sup>30</sup> Eine Vielzahl von Mo- und W-Komplexen mit  $N_2$  sind zugänglich, wenn passende Koliganden eingesetzt werden. Der erste Vanadium- $N_2$ -Komplex wurde erst 20 Jahre später synthetisiert; es handelte sich um den  $\mu$ - $N_2$ -verbrücktem Komplex  $[\{(o-Me_2NCH_2C_6H_4)_2V(py)\}_2(\mu-N_2)]$ .<sup>31</sup>

Kurze Zeit später konnte ein einkerniger Komplex mit *end-on* koordiniertem  $N_2$  isoliert werden (Abbildung 7 links).<sup>32</sup> Der Phosphor-Stützligand kann in R mit Methyl- oder Phenylgruppen variiert werden. Die Methyl-Variante zeigte eine reversible *cis-/trans*-Umwandlung, die sich als temperaturabhängig erwies. Wird dem Komplex HBr zugesetzt, können  $NH_3$  und ein wenig  $N_2H_4$  als Nebenprodukt isoliert werden.

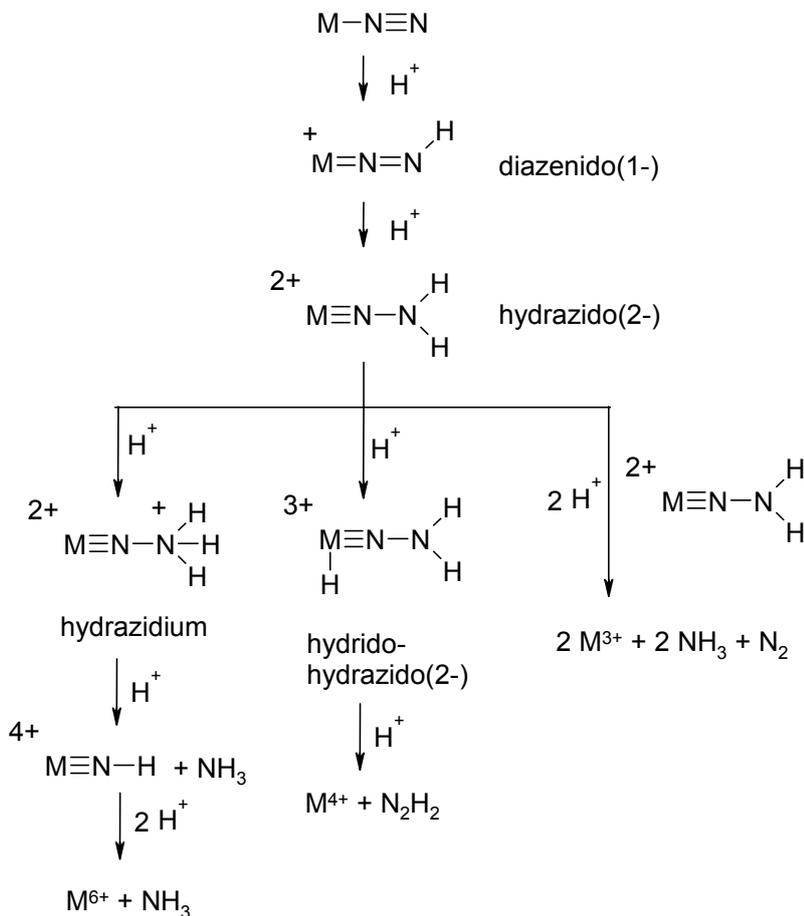
Der vergleichbare Molybdänkomplex konnte schon einige Zeit früher isoliert werden (Abbildung 7 rechts).<sup>33</sup> Wird *trans*- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$  in MeOH mit  $H_2SO_4$  versetzt, so wird Distickstoff reduktiv zu  $NH_3$  protoniert; der Komplex modelliert damit die Nitrogenase-Aktivität. Außerdem konnten Zwischenprodukte mit Diazenido ( $N_2H$ )- bzw. Hydrazido(2-) ( $N_2H_2^{2-}$ )-Liganden identifiziert werden.

Über den Mechanismus der Stickstoff-Fixierung sind noch keine Details bekannt. Mit Hilfe von Modell-Komplexen und -Reaktionen können mögliche Zwischenstufen und Reaktionswege postuliert werden. Einen Überblick über mögliche Reaktionswege gibt



**Abbildung 7: Funktionelle Modelle für die Nitrogenase; links: V(-I)-; rechts: Mo(0)-N<sub>2</sub>-Komplexe (R= Methyl oder Phenyl)**

Abbildung 8; alle gezeigten Zwischenstufen konnten über Modellkomplexe abgesichert werden.<sup>12</sup> Der Mo-N<sub>2</sub>-Komplex wird schrittweise über einen Diazenido- zu einem Hydrazido-



**Abbildung 8: Mögliche Reaktionswege beim Einsatz funktioneller Nitrogenase-Modellen**

Komplex protoniert. Anschließend sind drei Reaktionswege möglich: 1) Über einen Hydrazidium-Komplex zu NH<sub>3</sub>; 2) über einen Hydrido-hydrazido-Komplex zu N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und 3) zu NH<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>. Sechs Elektronen sind nötig, um das Metallzentrum wieder in die ursprüngliche Oxidationsstufe zurück zu reduzieren.

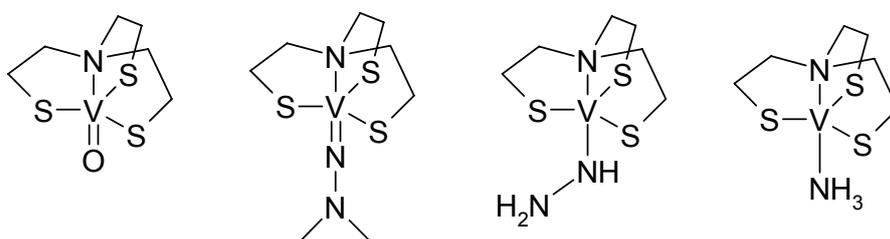
Schrock *et. al* waren kürzlich in der Lage, mit sterisch sehr anspruchsvollen Triamido-Liganden Mo-Komplexe zu synthetisieren, die bei Einsatz von {2,6-

Lutidinium}{BAR<sub>4</sub>} als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Elektronendonator ca. acht Äquivalente Ammoniak je Mo-Komplex lieferten.<sup>34</sup>

### D.1.2. Strukturelle Modelle der Nitrogenase

Bei den strukturellen Modellen wird Wert auf die Nachahmung der strukturellen und elektronischen Verhältnisse des FeMo/V-Kofaktors gelegt; katalytisch aktive Modelle stehen nicht im Mittelpunkt. Einige strukturelle Modelle zeigen aber auch eine gewisse Funktionalität in Hinblick auf die Nitrogenase-Aktivität.

Der erste Oxo-Vanadium-Komplex mit einem Thiolatschwefel-Ligandensatz wurde von Addison *et. al* synthetisiert.<sup>35</sup> Vanadium liegt in  $[\text{VO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$  leicht verzerrt in trigonal-bipyramidaler Form vor, die Thiolat-Funktionen nehmen die äquatorialen Positionen ein (Abbildung 9 links).

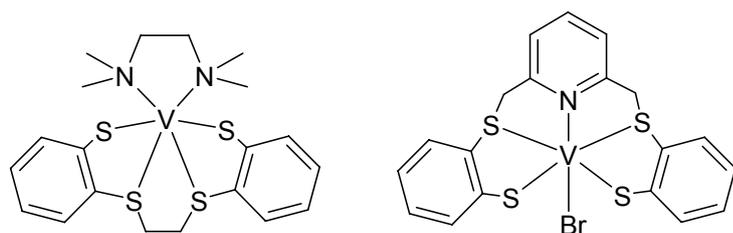


**Abbildung 9:** Links Oxo-Vanadium-Komplex  $[\text{VO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ ; rechts daneben weitere Komplexe mit reduzierten Stickstoff-Liganden anstatt der Oxo-Funktion

Dieser Komplex stellt eine gute Ausgangsverbindung für weitere Modellkomplexe mit dem gleichen Ligandensatz dar. Sobota *et. al* substituierten die Sauerstoff-Funktion durch verschiedene Stickstoff-Liganden, die teilweise eine Bedeutung bei der reduktiven Protonierung des  $\text{N}_2$  zum  $\text{NH}_3$  haben: N,N-Dimethylhydrazido(2-), Hydrazido(1-) und Ammoniak (Abbildung 9 rechts).<sup>36</sup>

Der Ligandensatz im Vanadium-Komplex  $[\text{VS}_4(\text{tmeda})]$  (tmeda= N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) enthält je zwei Thioether- und Thiolato-Funktionen, die an das Vanadiumzentrum koordinieren und Vanadium in der Oxidationsstufe +II stabilisieren (Abbildung 10 links).<sup>37</sup> Vanadium ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, die Thiolato-Funktionen sind *trans* zueinander angeordnet. Der Komplex kann reversibel zum Vanadium(III)-Analogon oxidiert werden. Bei der Synthese aus  $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})]$  entsteht als Nebenprodukt auch ein dreikerniger, linearer,  $\mu$ -Oxo-verbrückter Komplex mit Fragmenten des ursprünglich eingesetzten Liganden.

Vanadium(III) im Komplex  $[\text{V}(\text{BrNS}_4)]$  ( $\text{NS}_4$ = 2,6-Bis(2'-mercaptophenylthio)dimethylpyridin) koordiniert ebenso an je zwei Thiolato- und Thioether-Funktionen, sowie zusätzlich noch an eine Stickstoff-Funktion eines Pyridinsystemes (Abbildung 10 rechts).<sup>38</sup> Vanadium



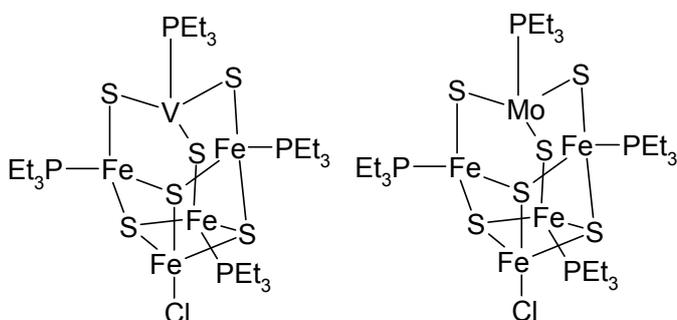
**Abbildung 10:** links:  $[VS_4(tmeda)]$  ( $tmeda = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin,  $S_4 = 1,2$ -Bis(2-sulfido-phenylsulfanyl)ethan); rechts:  $[VBrNS_4]$  ( $NS_4 = 2,6$ -Bis(2'-mercaptophenylthio)dimethylpyridin)

liegt auch hier in leicht verzerrt oktaedrischer Koordinationsumgebung vor und lässt sich in DMSO reversibel in einem Ein-Elektronen-Schritt reduzieren und oxidieren.

Die Einheit  $MFe_4S_6$  ( $M = V/Mo$ ) repräsentiert ein topologisches System, das eine

gute Übereinstimmung mit der Struktur des aktiven Zentrums der Nitrogenase aufweist.<sup>39</sup>

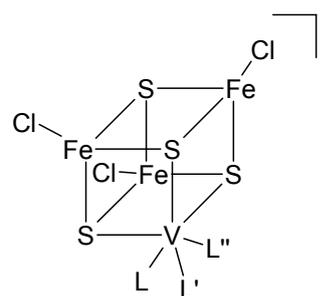
Ein kubisches  $Fe_4S_3$ -Fragment ist über drei  $\mu_2$ -S-Ionen zu einer  $MPeEt_3$ -Einheit verbrückt.



**Abbildung 11:** Links:  $[VFe_4S_6(PEt_3)_4Cl]$ ; rechts:  $[MoFe_4S_6(PEt_3)_4Cl]$ ; die Komplexe sind isostrukturell

Es konnten jeweils die Vanadium- und Molybdänvarianten dieses System isoliert werden (Abbildung 11). Diese strukturellen Modelle, die über eine selbst-anordnende Synthese erhalten werden können, sind sogar in der Lage, Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin zu reduzieren.

Es sind ähnliche Komplexe mit Ligandensystemen bekannt, die auf einen  $Fe_3S_4$ -Kern aufbauen.<sup>40</sup> Diese Cluster entstehen ebenfalls durch Selbst-Anordnung (Abbildung 12). Für diese Cluster konnte eine Nitrogenase-Aktivität nachgewiesen werden: Bei Zugabe von Cobaltocen und 2,6-Lutidiniumhydrochlorid (als Elektronen- bzw. Protonenquelle) wird Hydrazin zu Ammoniak reduziert. Es wurde gezeigt, dass die Aktivität je nach Art der Liganden L modifiziert werden kann. Labil koordinierende Lösungsmittelmoleküle (z.B. DMF) steigern die Aktivität im Gegensatz zu fest koordinierenden Liganden (z.B. Dipyridyl).



**Abbildung 12:**  $[VFe_3S_4Cl_3]^-$  ( $L, L', L'' = DMF, PEt_3, Dipyridyl$ )

Die Eisenionen scheinen auf die Reduktion keinen Einfluss zu haben. Vanadium spielt damit eine zentrale Rolle bei der Substratreduktion. Diese Cluster können als strukturelle und funktionelle Modelle für die Nitrogenase angesehen werden.

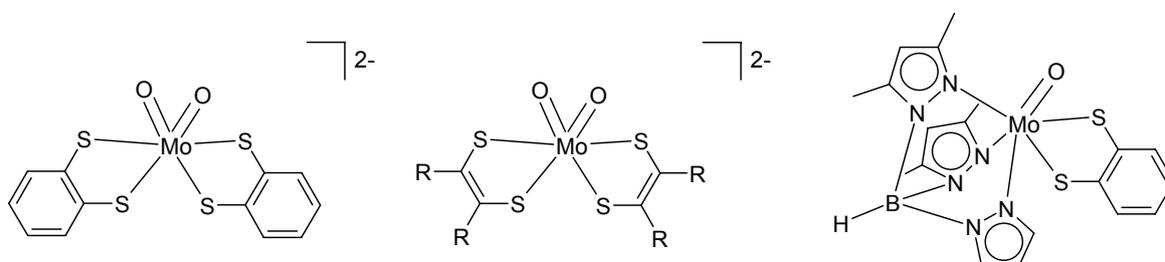
## D.2. Molybdän-Modelle für Oxo-Transferase-Enzyme

Bei der Synthese von Molybdän-Modellen für Oxo-Transferasen werden meist sterisch anspruchsvolle Liganden eingesetzt, da die Bildung von  $\mu$ -Oxo-Dimeren stark bevorzugt ist.

### D.2.1. Strukturelle Modelle

Im Falle struktureller Modelle gilt es, die Koordinationsumgebung der Oxo-Transferasen möglichst genau nachzuahmen. Dazu werden schwefelfunktionelle Ligandensysteme an MoO- bzw. MoO<sub>2</sub>-Einheiten koordiniert (Struktur der aktiven Zentren siehe Kapitel C.2.1).

Weit verbreitet sind Komplexe, die 1,2-Benzoldithiolato-Liganden (bdt) enthalten, da sie die Dithiolen-Funktion des Molybdopterin auf eine einfache Weise modellieren. Beispiele sind die Komplexe X<sub>2</sub>[Mo(VI)O<sub>2</sub>(bdt)] (mit X= NEt<sub>4</sub> und PPh<sub>4</sub>, Abbildung 13 links).<sup>41</sup> Daneben gibt es viele Varianten mit 1,2-Dithiolato-Liganden, die vielfältige Reste R tragen können (Abbildung 13 Mitte). Bekannt sind auch Mono-Oxo-Komplexe; eine ausführliche Zusammenstellung von Modellkomplexen geben Übersichtsartikel.<sup>42,43</sup>



**Abbildung 13: Strukturelle Modelle für die aktiven Zentren der Oxotransferase-Enzyme: links und Mitte für die DMSO-Reduktase-Familie, rechts für die Sulfitoxidase-Familie**

Während diese Komplexe gute Modelle für die DMSO-Reduktase-Familie sind, da sie zwei Dithiolen-Einheiten enthalten, sind weniger Komplexe bekannt, die nur eine Dithiolen-Einheit aufweisen und damit als strukturelle Modelle für die Enzyme der Sulfitoxidase-Familie dienen können. Für den Ablauf der Katalyse wird eine Mo(V)-Zwischenstufe postuliert. Ein Beispiel für einen Komplex mit Molybdän in der Oxidationszahl +V ist [XMoO(bdt)] (mit X= Hydridotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat). Hier ist Molybdän koordinativ abgesättigt mit nur je einer Oxo-Funktion und einer Dithiolen-Einheit als Liganden (Abbildung 13 rechts). Es gibt eine ganze Reihe weiterer Komplexe mit Liganden, die

weniger als vier Schwefelfunktionen bereitstellen; in den meisten Fällen wird die Koordinationssphäre durch zwei zweizählige NS-Liganden, einen NS<sub>2</sub>-Liganden oder einen N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Liganden gebildet.

### D.2.2. Funktionelle Modelle

Die Befähigung von Oxo-Metall-Komplexen an Sauerstoff-Transferreaktionen teilzunehmen wurde bereits 1912 von Hofmann mit der Oxidation von OsO<sub>2</sub> zu OsO<sub>4</sub> demonstriert.<sup>44</sup> Es sind Oxo-Komplexe von Übergangsmetallen der Gruppen 4-8 bekannt, diese nehmen an verschiedenen Sauerstoff-Transferreaktionen teil. Molybdän zeigt eine ausgesprochen vielfältige Oxo-Transfer-Chemie.

Verbunden mit dem Oxo-Transfer von oder auf das Molybdänzentrum ist ein Wechsel der Oxidationsstufe zwischen Mo(IV) und Mo(VI). Das Oxoanion dieser Übertragungsreaktionen entstammt einem H<sub>2</sub>O-Molekül oder wird in ein solches transformiert. Im Enzym wird der Ausgangszustand durch zwei aufeinander folgende Ein-Elektronen-Schritte wieder hergestellt.

Molybdän(VI)-Komplexe können mit guten Sauerstoff-Akzeptoren, wie z.B. PEt<sub>3</sub> oder PPh<sub>3</sub> zu Molybdän(IV) reduziert werden. Einige Modellkomplexe können anschließend mit biologischen (z.B. DMSO) und nicht-biologischen Oxo-Donoren (z.B. Arsenoxiden) wieder zu Mo(VI) zurückoxidiert werden. Anhand dieser Reaktionen kann das Potenzial der Modelle für die Oxo-Transfer-Katalyse beurteilt werden (siehe Kapitel E.3).

Es konnte gezeigt werden, dass der Komplex [MoO<sub>2</sub>(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (mnt = 1,2-Dicyanoethylendithiolat) in der Lage ist, Hydrogensulfit HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu Hydrogensulfat HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> zu oxidieren und damit die Sulfitoxidase-Aktivität zu modellieren (Abbildung 14 links).<sup>45</sup> Untersuchungen dieses Komplexes in der Oxidation von PPh<sub>3</sub> und DFT-Rechnungen machen einen direkten Oxo-Transfer auf das HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> wahrscheinlich.<sup>46</sup>

Einen unsymmetrischen Liganden haben Carrano *et. al* mit einem Heteroscorpionat-Derivat eingesetzt: [LMoO<sub>2</sub>Cl] (Abbildung 14 rechts).<sup>47</sup> Es konnten auch Varianten synthetisiert werden, die anstatt der Thio- Oxo-Funktionen enthalten. Die Komplexe sind in der Lage, die Oxidation von PPh<sub>3</sub> zu OPPh<sub>3</sub> zu katalysieren (bei Einsatz eines 500fachen Überschusses an PPh<sub>3</sub>).

Einen sterisch anspruchsvollen Liganden haben Holm *et. al* mit L= 2,6-Bis(2,2-diphenyl-2-thioethyl)pyridinat eingesetzt und konnten so die Bildung von μ-Oxo-Mo(V)-Dimeren verhindern (Abbildung 14 Mitte).<sup>48</sup> Der Komplex [LMoO<sub>2</sub>] ist in der Lage, PEt<sub>3</sub> zu OPEt<sub>3</sub> in 98 % Ausbeute zu oxidieren und in seiner reduzierten Form verschiedene Oxide zu

reduzieren. Mit Hilfe von  $^{18}\text{O}$ -markierten Substraten und Komplexen konnte nachgewiesen werden, dass es zu direkten Oxo-Transferreaktionen gekommen war.

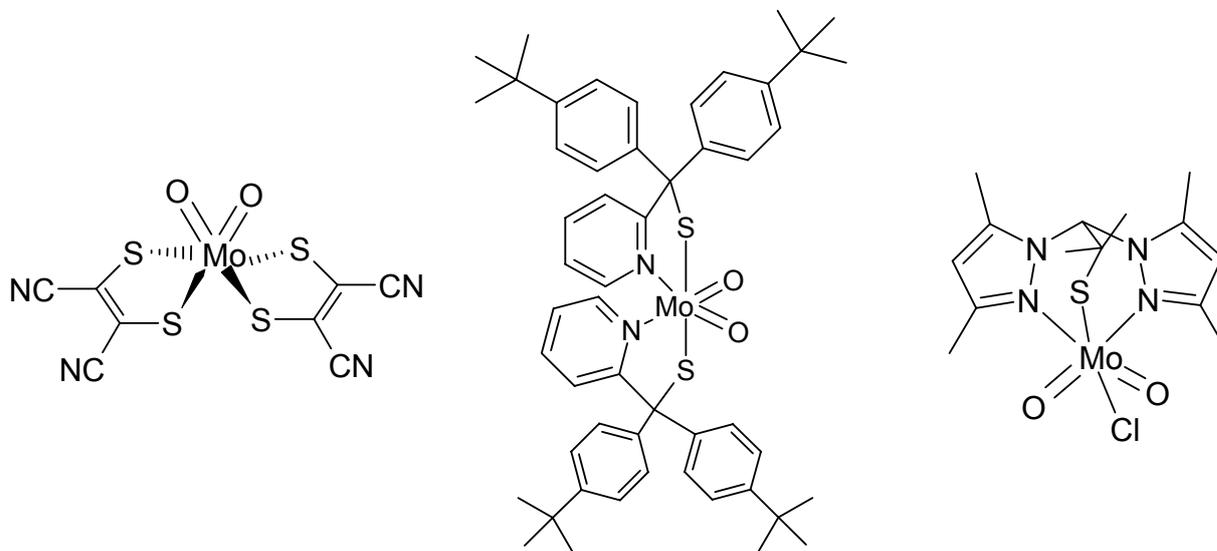


Abbildung 14: links  $[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$ -Komplex (mnt= 1,2-Dicyanoethylendithiolat); Mitte  $[\text{LMoO}_2]$  (L= 2,6-Bis(2,2-diphenyl-2-thioethyl)pyridinat); rechts  $\text{MoO}_2\text{LCl}$  (L= 2-Dimethylethanthiol)bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)

### **D.3. Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von ersten Ergebnissen, die im Rahmen der Diplomarbeit erhalten wurden, Vanadium- und Molybdänkomplexe mit thiofunktionellen Liganden zu synthetisieren. Dabei standen Ligandensysteme im Vordergrund, die vor allem das aktive Zentrum der Nitrogenase modellieren. Vanadium und Molybdän treten in den aktiven Zentren von Nitrogenasen und Oxo-Transfer-Enzymen auf und zeigen ähnliche Redox Eigenschaften und chemisches Verhalten. Die beiden Elemente stehen im Periodensystem in einer Schrägbeziehung zueinander. Vanadium und Molybdän sollten vor allem in den biologisch wichtigen Oxidationsstufen +III, +IV, +V und +VI eingesetzt werden.

Die Produkte aus den Umsetzungen der Liganden mit den Vanadium- und Molybdänprecursoren sollten mittels der zur Verfügung stehenden Methoden möglichst vollständig charakterisiert werden: IR-, NMR-, UV- und EPR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie, Pulverdiffraktometrie, Elementaranalyse und, wenn möglich, Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

Neben Untersuchungen zur Struktur der zu erhaltenen Produkte sollten Tests auf die Fähigkeit zur Oxo-Transfer-Katalyse und zur Bromoperoxidase-Aktivität durchgeführt werden.

## E. Spezielle Untersuchungsmethoden

### E.1. Elektronenspinresonanzspektroskopie EPR

Die EPR-Spektroskopie indiziert die Eigenschaften paramagnetischer Substanzen in Magnetfeldern unter Hochfrequenzeinstrahlung. Hierbei wird der Zeemann-Effekt ausgenutzt: Ungepaarte Elektronen können durch ihren Spin (Eigendrehimpuls,  $S = 1/2$ ) in einem von außen angelegten Magnetfeld zwei Zustände unterschiedlicher Energie einnehmen, deren Differenz  $\Delta E$  beträgt. Es gilt folgende Resonanzbedingung:  $\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B_0 = h \cdot \nu$

- mit
- $h =$  Planck'sches Wirkungsquantum
  - $\nu =$  Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
  - $g =$  g-Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor
  - $\mu_B =$  Bohr'sches Magneton
  - $B_0 =$  magnetische Feldstärke

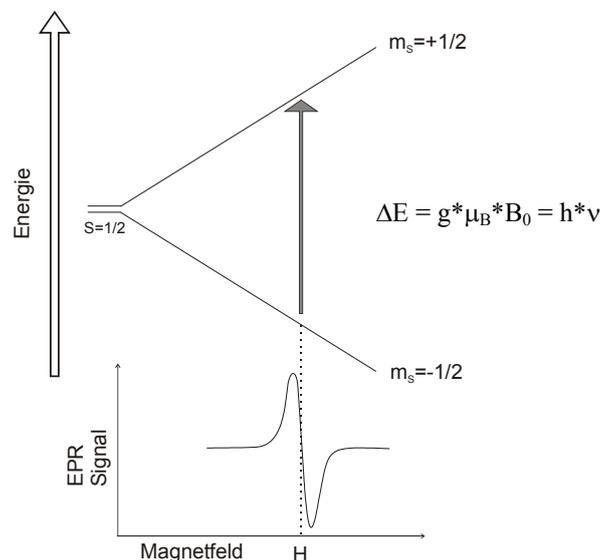
Gewöhnliche Spektrometer, die im X-Band arbeiten, nutzen ein Hochfrequenzfeld im Mikrowellenbereich (9-10 GHz) bei einem Magnetfeld von  $\sim 340$  mT.

Bei Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle passender Frequenz  $\nu$  tritt Resonanz-Absorption ein, deren Größe gemessen wird (Abbildung 15).

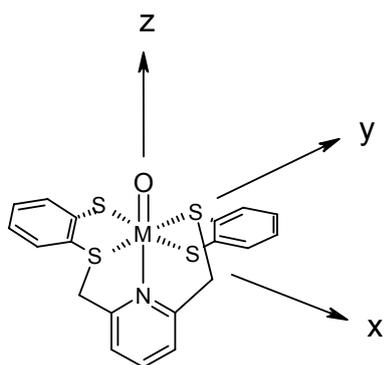
Die g-Werte (Pendant zur chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie) für V(IV)- und Mo(V)-Verbindungen liegen typischerweise im Bereich von 1,95 bis 2,05 und kennzeichnen den Spektrenschwerpunkt.

Empfindlich reagiert die Hyperfeinkopplungskonstante  $A_0$  (vergleichbar mit der Kopplungskonstanten  $J$  im NMR-Spektrum) auf die chemische Umgebung, d.h.

auf die Art der koordinierenden Atome. Je stärker ein Ligand das ungepaarte Elektron zu delokalisieren vermag, desto kleiner ist die Hyperfeinkopplungskonstante  $A_0$ .



**Abbildung 15: Absorptionsresonanz in der EPR-Spektroskopie**



**Abbildung 16: Definition des Koordinatensystems für das MO(NS<sub>4</sub>)-System (M: V/Mo)**

Werden die Messungen bei tiefen Temperaturen (ca. 100 K) durchgeführt, so erhält man ein anisotropes EPR-Spektrum mit einer Komponente parallel und einer Komponente senkrecht zum äußeren Feld entsprechend den Hyperfeinkopplungskonstanten  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$ . Die Richtung parallel zum äußeren Magnetfeld entspricht der z-Achse; sie fällt mit der Vorzugsrichtung des Komplexes zusammen, üblicherweise die M=O-Achse (Abbildung 16). Bei rhombischer Verzerrung ist auch die  $A_{\perp}$ -Komponente noch aufgespalten in  $A_x$  und  $A_y$ . Insbesondere  $A_{\parallel}$  hat

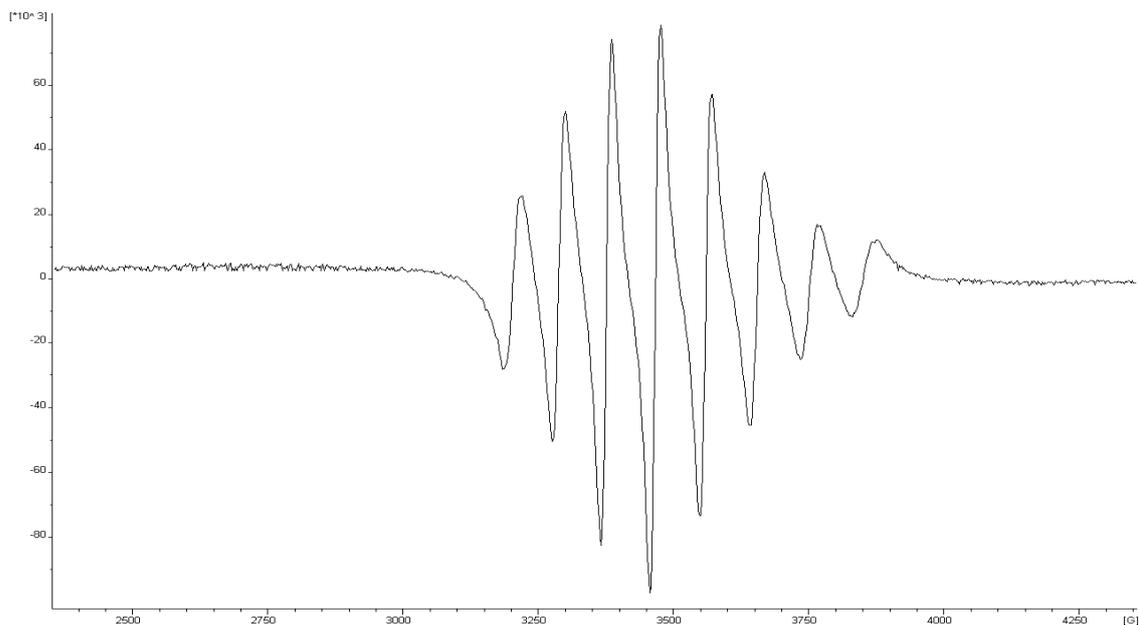
diagnostischen Wert für die Natur der äquatorialen Ligandenfunktionen.

Leider konnten die Tieftemperatur-Spektren häufig nicht ausgewertet werden, da die Spektren nicht ausreichend aufgelöst waren. In solchen Fällen entfielen Informationen über die Anordnung der Ligandensätze am Metallzentrum.

Die EPR-Spektroskopie ist eine nützliche Untersuchungsmethode für Metallzentren in biologischen Systemen, die auf Grund des Paramagnetismus sonst nur schwer zugänglich sind. Insbesondere bei Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls (meist im katalytischen Zentrum der Systeme) während des *turn-overs* können wertvolle Informationen gewonnen werden.

### E.1.1. EPR an Vanadium(IV)-Systemen

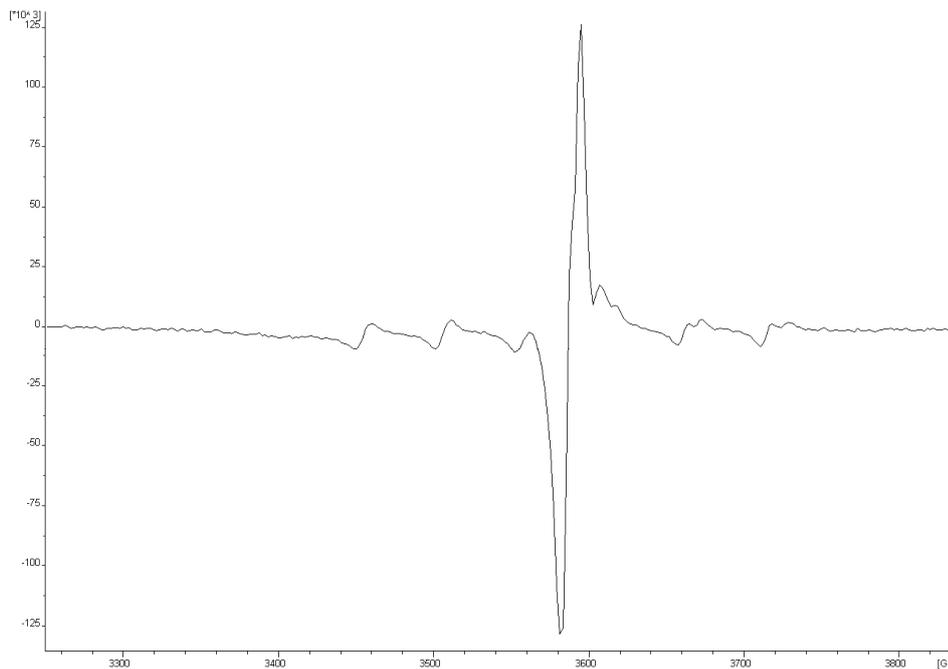
Die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons von Vanadium(IV)-Verbindungen ( $[3d^1]$ -System; bei tetragonaler Geometrie besetzt das Elektron ein  $d_{xy}$ -Orbital) mit dem Kernspin des Vanadiumkerns  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$ ) führt in isotropen Spektren zu Hyperfeinstrukturen mit  $2I+1=8$  Linien (Abbildung 17).<sup>49</sup>



**Abbildung 17: Isotropes 8-Linien-EPR-Spektrum für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  und  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (Parameter:  $g_0 = 1,978$  und  $A_0 = 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ).**

### E.1.2. EPR an Molybdän(V)-Systemen

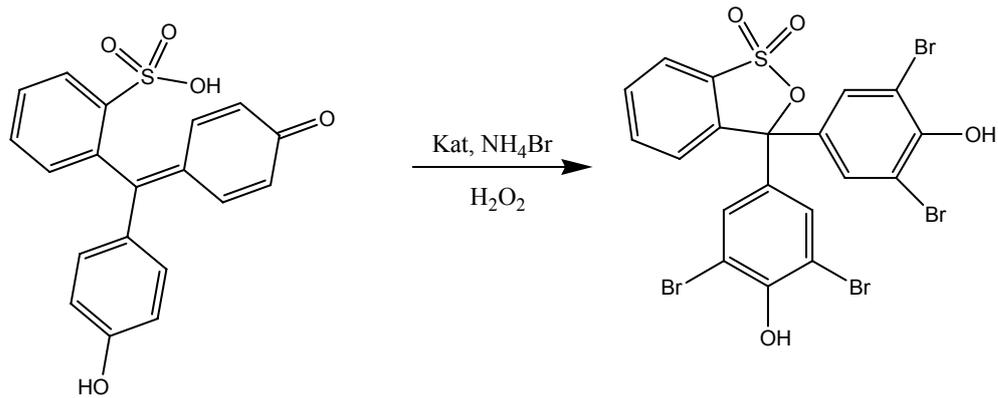
Während Vanadium zu nahezu 100 % als  $^{51}\text{V}$ -Isotop vorliegt, besitzen nur rund 25 % der Molybdänisotope einen Kernspin  $I = 5/2$  und sind damit der EPR-Spektroskopie zugänglich. Es handelt sich dabei um  $^{95}\text{Mo}$  (Häufigkeit 15,7 %) und  $^{97}\text{Mo}$  (Häufigkeit 9,5 %).<sup>50</sup> Allerdings können die diskreten Eigenschaften dieser beiden Isotope mit herkömmlichen Spektrometern im X-Band nicht unterschieden werden. Es wird jeweils nur ein Signalsatz erhalten. Die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons von Molybdän(V)-Verbindungen ( $[4d^1]$ -System) mit dem Kernspin des Molybdänkerns  $^{95/97}\text{Mo}$  ( $I=5/2$ ) führt in isotropen Spektren zu Hyperfeinstrukturen mit  $2I+1=6$  Linien (Abbildung 18).<sup>51</sup>



**Abbildung 18: Isotropes 6-Linien-EPR-Spektrum für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  mit  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (Parameter:  $g_0 = 1,948$  und  $A_0 = 47 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , eine 2. nicht bestimmte Komponente liegt vor). Das intensitätsstarke Singulett entspricht nicht-magnetischen Mo-Isotopen.**

## E.2. Test auf Bromoperoxidase-Aktivität mit Phenolrot

Die Produkte können auf ihre katalytische Aktivität in einer Bromierungsreaktion getestet werden. Dabei handelt es sich um eine Modellreaktion für die Aktivität der Bromoperoxidase; diese ist in der Lage, organische Substrate in Gegenwart von Bromid und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu bromieren. Als Substrat wird Phenolrot gewählt, das unter Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Bromphenolblau umgesetzt wird (Abbildung 19).

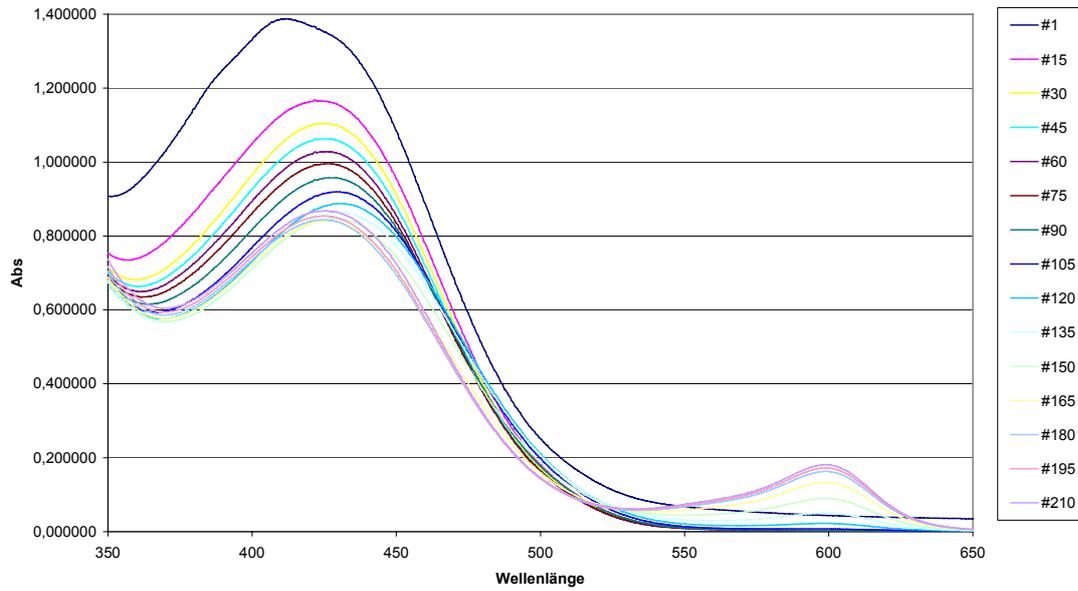


**Abbildung 19: Bromierung von Phenolrot (links) zu Bromphenolblau (rechts)**

Das zu untersuchende Produkt wird als Katalysator der Modellreaktion zugegeben und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt. Anschließend wird die Geschwindigkeitskonstante mit denen zweier Kontrollreaktionen verglichen: 1) Ohne Einsatz eines Katalysators (Bezeichnung Phenolrot), und 2) mit dem Metall-Precursors anstelle des Komplexes.

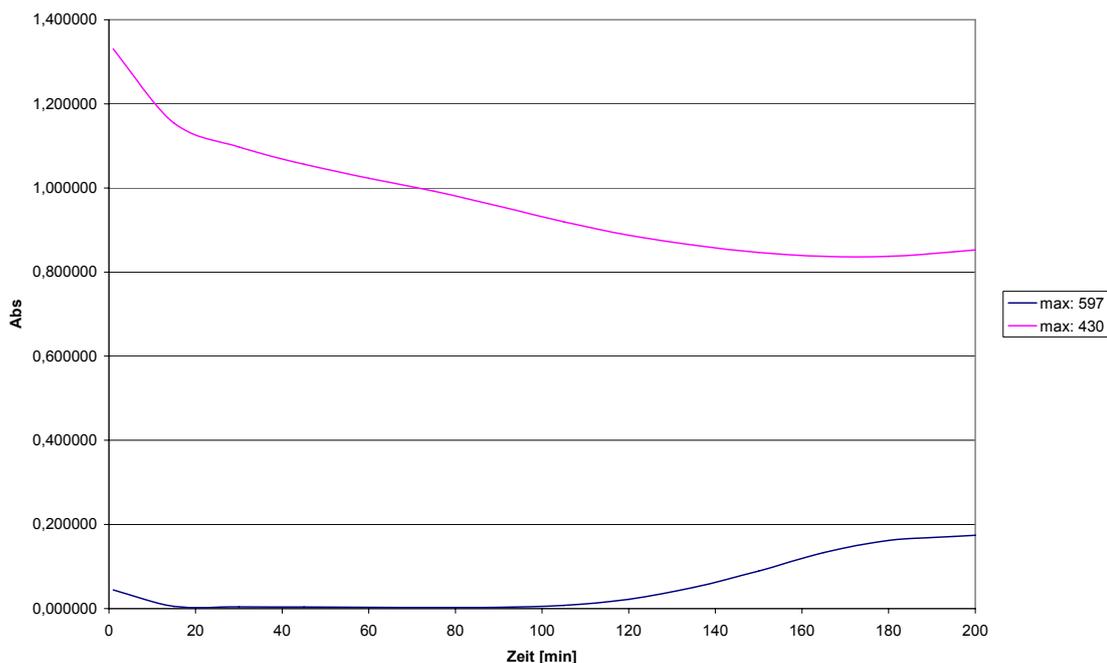
Wird eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  im Vergleich zu den beiden Kontrollreaktionen beobachtet, kann man von einer katalytischen Aktivität des zu untersuchenden Produktes in Bezug auf die Bromierung schließen.

Die Reaktionen werden mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 20). Die Absorptionsmaxima betragen für Phenolrot  $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$  (nimmt im Laufe der Reaktion ab) und Bromphenolblau  $\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$  (nimmt im Laufe der Reaktion zu).



**Abbildung 20: UV-Vis-Spektren (1-210 min Reaktionsdauer) zur Untersuchung der Bromierungsreaktion mit Phenolrot des Produktes aus der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_4$  mit  $\text{N}_3\text{S}$**

Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wird die Absorption gegen die Zeit aufgetragen. Dabei wird nur der Bereich des Reaktionsverlaufes berücksichtigt, in dem die Absorption linear fällt bzw. steigt (Abbildung 21).

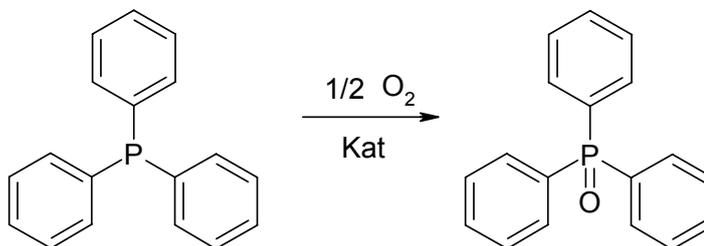


**Abbildung 21:** Auftragung der Absorption gegen die Zeit zur Bestimmung des linearen Bereiches für UV-Vis-Messung des Produktes aus der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_4$  mit  $\text{N}_3\text{S}$ . Linear sind die Bereiche:  $\Delta^{597}$  120-165 min und  $\Delta^{430}$  30-120 min.

### E.3. Test auf Oxotransferase-Aktivität mit Triphenylphosphin

Ausgewählte Produkte werden auf die katalytische Oxo-Transfer-Aktivität untersucht. Dazu wird  $\text{PPh}_3$  als Substrat eingesetzt und die Fähigkeit des Oxo-Transfers vom zu untersuchenden Komplex auf das  $\text{PPh}_3$  (Bildung von  $\text{OPPh}_3$ ) bestimmt (Abbildung 22). Möglich ist der direkte Transfer einer Oxo-Einheit vom Komplex oder eine vom Komplex katalysierte Sauerstoff-

Übertragung aus Luftsaerstoff. Die Oxidation des  $\text{PPh}_3$  zum Triphenylphosphinoxid  $\text{OPPh}_3$  ist mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachzuweisen



**Abbildung 22:**  $\text{PPh}_3$  (links) und  $\text{OPPh}_3$  (rechts)

( $^{31}\text{P}$ -NMR,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ :  $\delta^{\text{PPh}_3}$  -5,42 ppm;  $\delta^{\text{OPPh}_3}$  +29,77 ppm).

Es wurden Reaktionen bei folgenden Temperaturen durchgeführt: Raumtemperatur (in Chloroform), bei 40 °C (in Dichlormethan) und bei 80 °C (in Toluol). Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Um

den katalytischen Einfluss des zu untersuchenden Komplexes zu beurteilen, wird für jede Reaktion jeweils eine Blindprobe (d.h. ohne den Komplex) unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

## F. Ergebnisse und Diskussion

### F.1. Synthese des Liganden NS<sub>4</sub> und Umsetzungen mit Mo-Precursoren

#### F.1.1. Synthese des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS<sub>4</sub>

Die Pyridin-Vorstufe 2,6-Bis(chlormethylen)pyridin ist leicht erhältlich aus dem entsprechenden Alkohol mit Thionylchlorid. Der eigentliche Ligand NS<sub>4</sub> wird anschließend über eine Templat-Synthese mit Nickel dargestellt; aus dem Ni-Komplex wird der Ligand als HCl-Salz freigesetzt und vor der Umsetzung mit den Metall-Precursoren in das Li-Salz des Thiolats überführt (Abbildung 23).<sup>52</sup>

In früheren Arbeiten konnte der Ligand NS<sub>4</sub> schon mit verschiedenen Vanadium-Precursoren umgesetzt werden. Es wurden Kristalle von zwei Verbindungen erhalten, deren Strukturen bestimmt werden konnten.<sup>53</sup> Abbildung 24 zeigt die Molekülstrukturen: [VBr(NS<sub>4</sub>)] wurde aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> und VBr<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> erhalten, während es bei der Umsetzung von VO(acac)<sub>2</sub> zu einer Oxidation des eingesetzten Liganden zum Disulfid Tetrathia-cycloicosan (NS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kommt.<sup>54</sup>

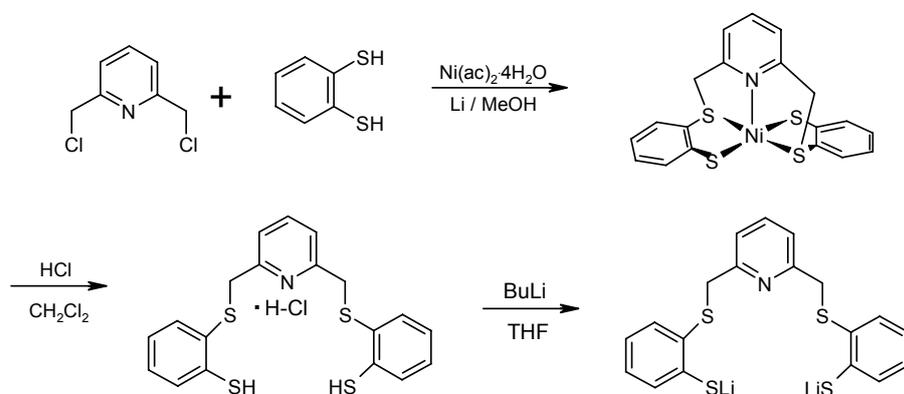
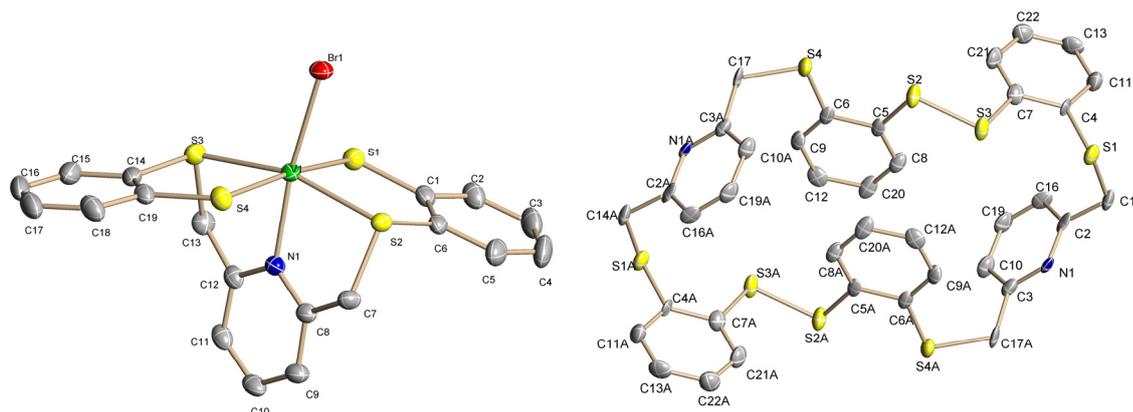


Abbildung 23: Syntheseweg für den Liganden NS<sub>4</sub>



**Abbildung 24: Molekülstrukturen von VBr(NS<sub>4</sub>) und (NS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Elipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: V (grün), C (grau), N (blau), S (gelb) und O (rot).**

Der von Sellmann *et al.* eingeführte Ligand NS<sub>4</sub> bietet sich als strukturelles Modell für das aktive Zentrum der Nitrogenase an, da die Koordinationsumgebung NS<sub>3</sub>O<sub>2</sub> im Enzym durch den NS<sub>4</sub>-Ligandensatz gut modelliert wird.<sup>52</sup> Ein ähnlicher Ligand, 1,2-Bis(mercaptophenylthio)ethan (S<sub>4</sub>), wurde von Tsagkalidis *et al.* im Vanadiumsystem bereits erfolgreich eingesetzt.<sup>37</sup> Die Nitrogenase ist als Mo-, V- und Fe-Variante in der Natur bekannt. In dieser Arbeit stehen Molybdänkomplexe des Liganden NS<sub>4</sub> im Vordergrund (analog Abbildung 24 links).<sup>53</sup>

### F.1.2. Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>

Für die Umsetzung des non-Oxo-Molybdän-Precursors MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> wurde der Ligand in das Lithiumsalz bzw. Natriumsalz überführt.

Wie zu erwarten zeigen die IR-Spektren der Produkte aus den Umsetzungen mit NS<sub>4</sub> keine Banden bei ~2500 cm<sup>-1</sup> für die S-H Valenzschwingung, da entweder das Lithium- oder Natriumsalz des Liganden oder ein Komplex vorliegt, in dem der Thiolatschwefel an das Metall koordiniert (Tabelle 3). Liegt eine Koordination der Thioetherschwefelatome an das Metall vor, sollte es zu einer Verschiebung der Bande der C-S Valenzschwingung bei ~1450/1428 cm<sup>-1</sup> kommen; dies ist für alle drei Produkte aus den Umsetzungen von MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> mit NS<sub>4</sub> zu beobachten. Die Verschiebungen gegenüber dem Li- bzw. Na-Salz des Liganden betragen 5 und 8 cm<sup>-1</sup>.

Die Verschiebungen der Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen Systeme liegen innerhalb der Auflösungsgrenze des IR-Spektrometers (4 cm<sup>-1</sup>). Zu erwarten ist aber nur eine charakteristische Verschiebung der Schwingung für C=N im Pyridinsystem,

wenn der Pyridin-Stickstoff an der Koordination beteiligt ist; eine sichere Zuordnung der Bande für die C=N-Schwingung konnte aber nicht getroffen werden.

**Tabelle 3: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>], Li-aktivierte Liganden: Methode I Einsatz von 1,0 und II 1,5 Äquivalente Butyllithium**

	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> (Li-Aktiv.) + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> I	NS <sub>4</sub> (Li-Aktiv.) + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> II	NS <sub>4</sub> (Na-Aktiv.) + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>
v(S-H)	2503			
v(C=C, C=N)	1589	1587		
	1570	1568	1569	1568
v(C-S)	1450	1445	1442	1442
	1428			1420
γ(C=C, C-H)	1110	1093	1100	1104
	1042	1039	1035	1035
v(Mo=O)				921
δ(disub. ar. C-H)	745	744	749	746

Für die Produkte konnte nur im Falle der Umsetzung von Li-aktiviertem NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> nach Methode II ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten werden (Tabelle 4). Das Spektrum weist nur sehr schwache Signale des Liganden NS<sub>4</sub> auf, wahrscheinlich wegen einer Störung durch ein paramagnetisches Produkt (s.u.). Nur im Bereich der aromatischen Signale ist eine Verschiebung von 0,2 ppm zu beobachten, wie bei erfolgter Koordination zu erwarten.

**Tabelle 4: <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> (Li-Aktivierung) mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> II [ppm]**

	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> (Li-Aktivierung) + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> II
CH <sub>2</sub>	4,27 s	4,25 m
Ar. CH	7,70 – 7,02 m	7,90-7,10 m

Darüber hinaus konnte für das Produkt aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> II ein Massenspektrum im FAB<sup>+</sup>-Modus aufgenommen werden: Signale für einen Komplex [NS<sub>4</sub>+Mo]<sup>2+</sup> (m/z 483), und den Liganden NS<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/z 386) wurden zugeordnet.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Produkte aus den Umsetzungen mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> I und II sind in Tabelle 5 aufgelistet. Während die berechneten und gefundenen

Werte für die vorgeschlagene Zusammensetzung für das Produkt II bei Einbeziehung je eines Moleküls LiCl und THF gut übereinstimmen, weicht der Wert für Kohlenstoff für I stärker ab.

**Tabelle 5: Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte aus den Umsetzung von NS<sub>4</sub> (Li-Aktivierung) mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>**

	NS <sub>4</sub> + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> I	NS <sub>4</sub> + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> II
vorgeschlagene Zusammensetzung	MoCl(NS <sub>4</sub> )· <sup>1</sup> / <sub>3</sub> THF	MoCl <sub>2</sub> (NS <sub>4</sub> )·LiCl·THF
gefunden:	H 3,56; C 50,64; N 2,68; S 24,23	H 3,31; C 41,92; N 1,99; S 20,42
berechnet:	H 3,29; C 45,03; N 2,58; S 23,60	H 3,48; C 41,39; N 2,10; S 19,18

Das Produkt aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> wurde mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht. Mit einem EPR-Spektrum konnte nur gerechnet werden, wenn es zu einer Oxidation des Mo-Precursors Mo(IV) zur paramagnetischen Spezies Mo(V) gekommen war. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes isotropes Spektrum in DMSO zeigte das Vorliegen von zwei Spezies; die mit Hilfe einer Simulation ermittelten Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die g<sub>0</sub>-Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten A<sub>0</sub> der beiden Spezies weichen nur leicht voneinander ab, so dass die Strukturen der beiden Komponenten (Molekül A und Molekül B) nahezu identisch sein sollten. Für einen Strukturvorschlag siehe Abbildung 25.

**Tabelle 6: Isotrope EPR-Parameter für das Produkt aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> (Na-Aktivierung) mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>**

	Molekül A	Molekül B
g <sub>0</sub>	1,995	2,002
A <sub>0</sub> [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	29	31

Ein Vergleich mit Literaturwerten für die Hyperfeinkopplungskonstanten A<sub>0</sub> lässt darauf schließen, dass mindestens zwei Schwefelatome des Liganden NS<sub>4</sub> an das Molybdän koordinieren.<sup>55</sup> Hohe g<sub>0</sub>-Werte nahe dem g<sub>0</sub> des freien Elektrons (g<sub>0</sub>: 2,0023) lassen ebenso auf eine schwefelreiche Umgebung schließen; Thiolat-Molybdänkomplexe weisen derartige hohe g<sub>0</sub>-Werte auf.<sup>51,55</sup> In dem molybdänhaltigen Enzym Sulfitoxidase koordiniert Mo an einen O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ligandensatz, die gemittelten isotropen g- (1,97-1,98) und A-Werte (29-33 \*10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>) liegen in den gleichen Größenordnungen wie beim hier untersuchten Produkt.<sup>56</sup>

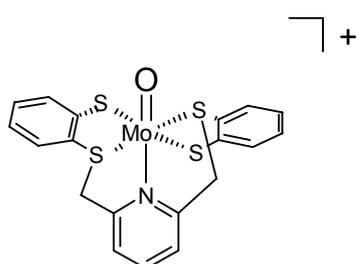
Bei Vorliegen eines zweikernigen Komplexes sollten sich die Integrale der beiden Signale für Molekül A und B bei Variation der Messtemperatur nicht verändern. Um dies zu

überprüfen, wurde eine EPR-Messung des Produktes bei variierender Temperatur durchgeführt. Die Reihenfolge der Messtemperaturen betrug: 290 K, 281 K, 284 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K, 313 K; und nach 12h Unterbrechung: 289 K, 313 K und 282 K. Dabei zeigten sich sogar drei verschiedene Spezies: A, B und C; ausgewählte Spektren zeigt Abbildung 26. Wird nun im Laufe der Messung die Temperatur um 32 K erhöht (Abbildung 26 Mitte), so wird eine Zunahme des Signals für Molekül B beobachtet, während das Integral für Molekül C an Intensität verliert. In Tabelle 7 sind die Integrale aus der Messung angegeben. Es kommt hier offensichtlich zu einer Umwandlung von Molekül C in Molekül B:

- 1) Die Lage der Signale verschiebt sich mit steigender Temperatur (von 281 auf 313 K) für alle Moleküle zu leicht kleineren  $g_0$ -Werten.
- 2) Eine weitere Verstärkung von B auf Kosten von C wird nach 12 h beobachtet (Abbildung 26 unten); Rückkühlung von 313 auf 282 K führt nicht zu einer Umkehr dieser Umwandlung.
- 3) Eine weitere Verschiebung zu kleineren Werten wird nach 12 h beobachtet. Der Grund für diese Verschiebungen könnten Austauschgleichgewichte zwischen A, B und C sein.

**Tabelle 7: Integrale und  $g_0$ -Werte aus der temperaturabhängigen EPR-Messung für  $\text{NS}_4 + \text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  (das Integral für Molekül A wurde jeweils auf 100 % gesetzt)**

	Molekül A ( $g_0$ )	Molekül B ( $g_0$ )	Molekül C ( $g_0$ )
281 K	1,00 (2,00201)	0,33 (1,99361)	0,69 (1,97476)
313 K	1,00 (2,00066)	0,44 (1,99256)	0,54 (1,97400)
282 K nach 12 h	1,00 (1,99960)	0,60 (1,99150)	0,51 (1,97267)



Ein Strukturvorschlag (Abbildung 25) für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  ist mit den Daten aus der EPR-Messung (Tabelle 6) und dem Auftreten einer  $\text{Mo}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum kompatibel (Tabelle 3).

**Abbildung 25: Strukturvorschlag für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  (Na-Aktivierung) mit  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$**

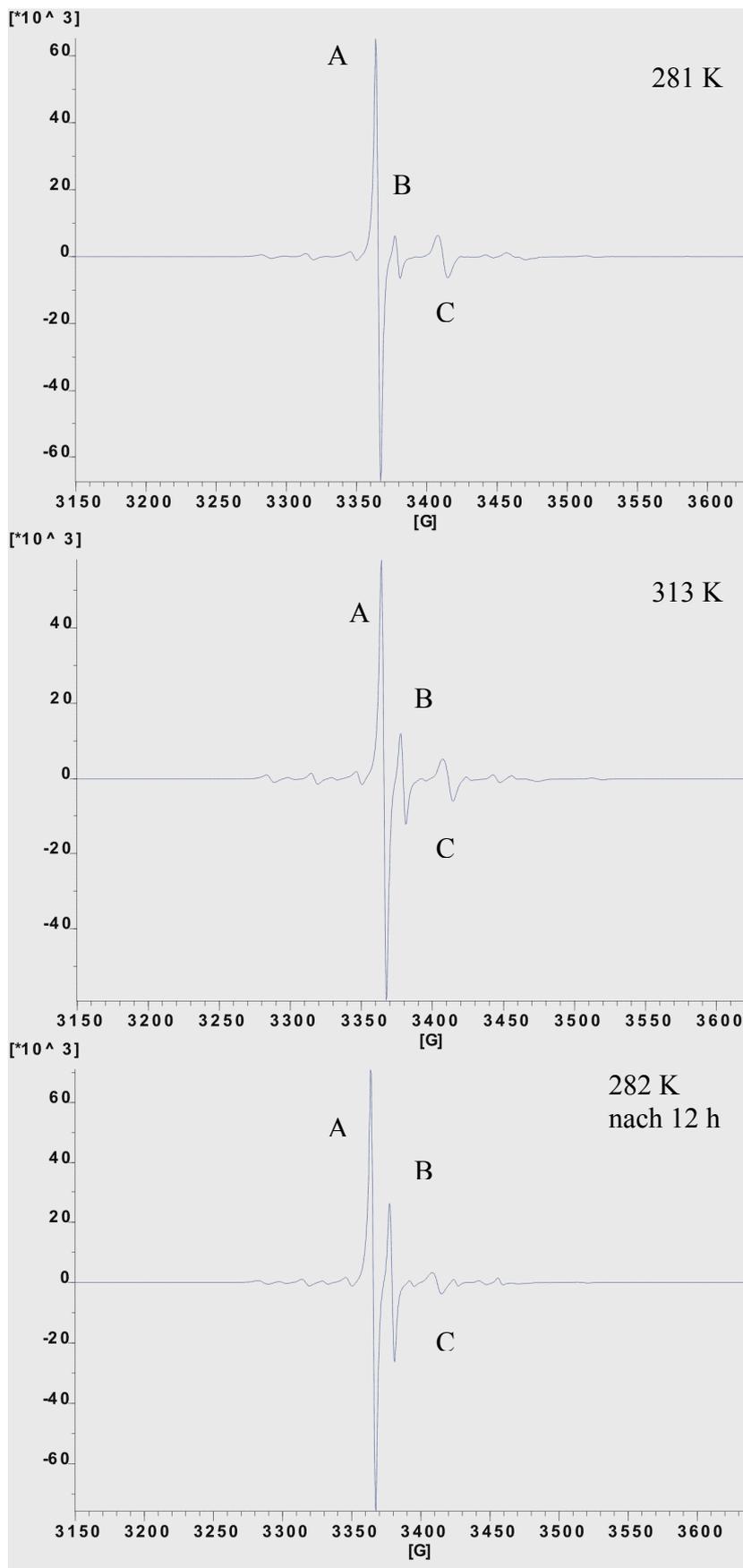
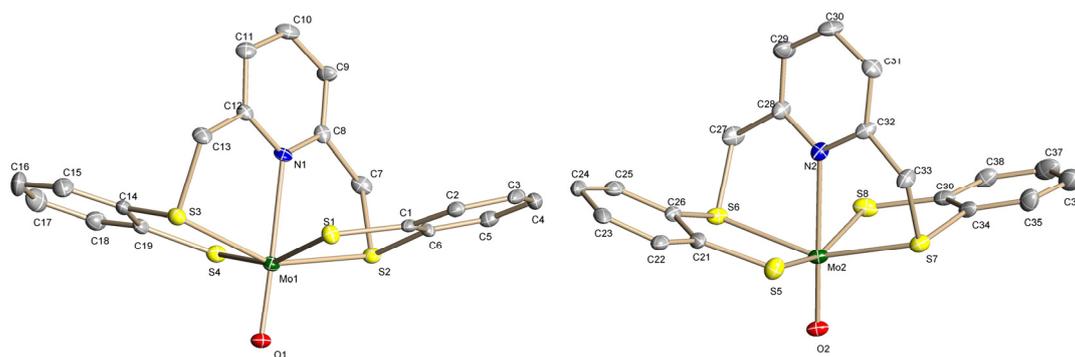


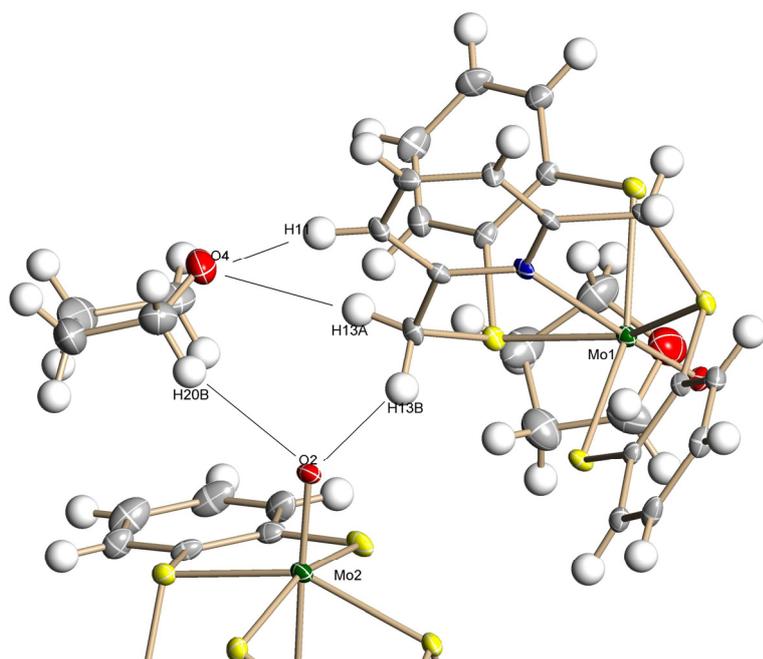
Abbildung 26: Isotrope EPR-Spektren des Produktes aus der Umsetzung von  $NS_4$  mit  $MoCl_4(thf)_2$ ; Temperaturen: 281 K (oben), 313 K (Mitte) und nach 12 h 282 K (unten)

Dieser Strukturvorschlag konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse gestützt werden. In den Kristallen, die für eine Strukturanalyse gewählt wurden, liegt Molybdän allerdings als MoO(IV) vor. Der Sauerstoff, wahrscheinlich aus dem Lösungsmittel stammend, nimmt eine axiale Koordinationsstelle ein. Die Einheitszelle enthält zwei nicht-äquivalente Einheiten MoO(NS<sub>4</sub>)·(thf) **NS<sub>4</sub>-1a** (Summenformel: C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub>) (Abbildung 27).



**Abbildung 27: Asymmetrische Einheit von NS<sub>4</sub>-1a (Elipsoide 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit), die THF-Moleküle sind nicht dargestellt. Farbcode: Mo (dunkelgrün), C (grau), N (blau), S (gelb) und O (rot).**

Beide Einheiten zeigen nur minimale Abweichungen in den Bindungslängen und winkeln. Daher wird im weiteren Verlauf nur auf die Einheit Mo1 (Abbildung 27 links) eingegangen. Die Bindungsparameter werden zusammen mit den Ergebnissen aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> besprochen (Kapitel F.1.4). Hier soll lediglich auf die Wasserstoffbrückenbindungen eingegangen werden. Einen Ausschnitt aus der Elementarzelle zeigt Abbildung 28.



**Abbildung 28:** Ausschnitt aus der Elementarzelle für NS<sub>4</sub>-1a mit Andeutung der Wasserstoffbrücken, Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diese Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen dem THF-Molekül und den axialen Oxogruppen der beiden Mo-Komplexe aus. Die Abstände betragen:  $d(\text{O2}\cdots\text{H13B})$  2,427 Å;  $d(\text{O2}\cdots\text{H20B})$  2,652 Å;  $d(\text{O4}\cdots\text{H13A})$ ; 2,546 Å und  $d(\text{O4}\cdots\text{H11})$  2,767 Å. Weiterhin gibt es Wasserstoffbrücken-Kontakte, an denen periphere CH- und CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ligandensphäre beteiligt sind.

### F.1.3. Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoOCl<sub>4</sub>

Als Vertreter der Mo(VI)O-Halogen-Precursoren wurde MoOCl<sub>4</sub> mit dem Liganden NS<sub>4</sub> (als Li- bzw. Na-aktivierter Ligand) umgesetzt und die erhaltenen Produkte charakterisiert.

Im IR-Spektrum für die beiden Produkte sind Verschiebungen charakteristischer Banden im Vergleich zum freien Ligand zu beobachten, was auf eine Koordination des Liganden an das Metallzentrum schließen lässt (Tabelle 8). Zum Beispiel weisen die Banden für die C-S Valenzschwingungen eine Verschiebung von 4-10 cm<sup>-1</sup> auf; ebenso die der C=C- und C-H-Deformationsschwingungen (7-27 cm<sup>-1</sup>). Im Mo-Precursor tritt die Mo=O Valenzschwingungsbande bei 919 cm<sup>-1</sup> auf, während diese in den beiden Produkten zu 932 respektive 935 cm<sup>-1</sup> verschoben ist.

**Tabelle 8: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoOCl<sub>4</sub> [cm<sup>-1</sup>]**

	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> (Li-Aktivierung) + MoOCl <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> (Na-Aktivierung) + MoOCl <sub>4</sub>
v(S-H)	2503		
v(C=C, C=N)	1589		1616
	1570	1571	1567
v(C-S)	1450	1443	1440
	1428	1424	1420
γ(C=C, C-H)	1110	1085	1102
	1042	1036	1035
v(Mo=O)		935	932
δ(disub. ar. C-H)	745	752, 742	748

Die Zusammensetzungen des rosa (Li-aktivierter Ligand) und schwarzen Produktes (Na-aktivierter Ligand) wurden mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt. Danach ergibt sich ein MoO-NS<sub>4</sub>-Komplex (NS<sub>4</sub> mit Li-Aktivierung), der als Addukt noch LiCl und THF enthält, für das Produkt mit NS<sub>4</sub> mit Na-Aktivierung ein MoOCl-NS<sub>4</sub>-Komplex, dem noch NaCl beigemischt ist (Tabelle 9).

**Tabelle 9: Ergebnisse der Elementaranalysen für die Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoOCl<sub>4</sub>**

	NS <sub>4</sub> (Li-Aktivierung) + MoOCl <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> (Na-Aktivierung) + MoOCl <sub>4</sub>
vorgeschlagene Zusammensetzung	MoO(NS <sub>4</sub> )· <sup>1</sup> / <sub>4</sub> LiCl· <sup>1</sup> / <sub>2</sub> THF	MoOCl(NS <sub>4</sub> )· <sup>1</sup> / <sub>3</sub> NaCl· <sup>2</sup> / <sub>3</sub> THF
gefunden:	H 3,10; C 46,28; N 2,27; S 23,60	H 3,44; C 43,76; N 1,63; S 21,42
berechnet:	H 3,51; C 46,20; N 2,57; S 23,45	H 3,41; C 43,24; N 2,33; S 21,27

Für das Produkt aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> (Li-Aktivierung) mit MoOCl<sub>4</sub> deckt sich dieses Ergebnis mit dem aus dem Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>-Modus): Signale für einen Komplex [NS<sub>4</sub>+MoO]<sup>+</sup> (m/z 498) und den freien Liganden NS<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/z 386) wurden gefunden.

In DMSO-d<sub>6</sub> ließen sich nur intensitätsschwache <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufnehmen (auf Grund paramagnetischer Störungen), dennoch konnten auch hier Verschiebungen der charakteristischen Signale des Liganden im aliphatischen und im aromatischen Bereich ausgemacht werden (Tabelle 10). Für das aliphatische Signal des Produktes aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> (Na-Aktivierung) beträgt die Verschiebung sogar fast 1 ppm.

**Tabelle 10:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoOCl}_4$  [ppm]

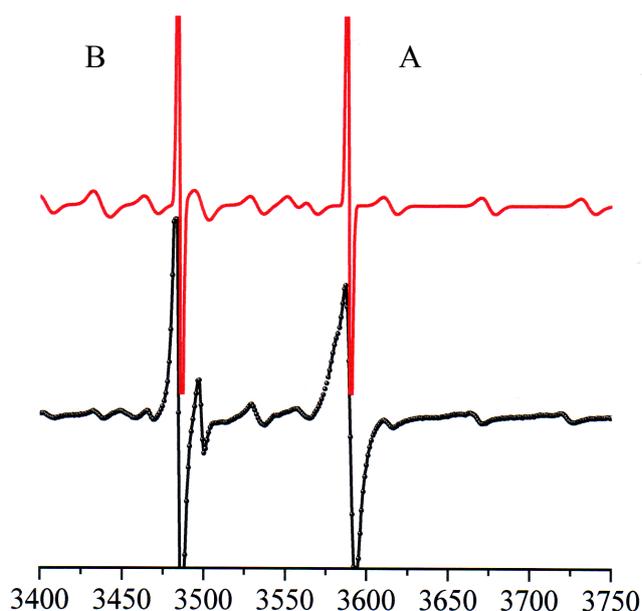
	$\text{NS}_4$	$\text{NS}_4$ (Li-Aktiv.) + $\text{MoOCl}_4$	$\text{NS}_4$ (Na-Aktiv.) + $\text{MoOCl}_4$
$\text{CH}_2$	4,27 s	5,23-5,03 m	4,40-4,26 m
ar. $\text{CH}$	7,70 – 7,02 m	8,15-7,00 m	8,09-6,99 m

Das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  (Na-Aktivierung) mit  $\text{MoOCl}_4$  wurde mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht. Ein charakteristisches Signal für  $\text{Mo(V)}$  konnte detektiert werden; der ursprüngliche  $\text{Mo(VI)}$ -Precursor muss demnach zu  $\text{Mo(V)}$  reduziert worden sein (Tabelle 11). Dies ist auch schon bei Verwendung von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  als Precursor beobachtet worden.<sup>57</sup>

**Tabelle 11:** Isotrope EPR-Parameter für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoOCl}_4$ 

	$\text{NS}_4$ (Li-Aktiv.) + $\text{MoOCl}_4$	$\text{NS}_4$ (Na-Aktiv.) + $\text{MoOCl}_4$
$g_0$	1,944	A: 1,945    B: 2,003
$A_0 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	-	A: 53        B: 30

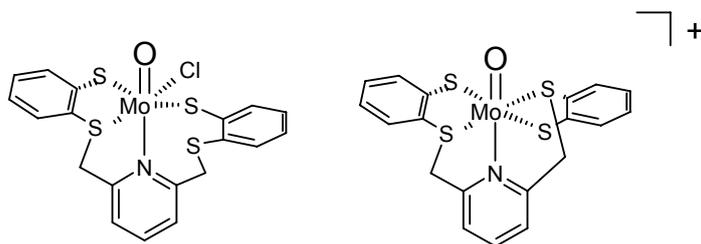
Nur für das Produkt der Umsetzung mit dem Na-Salz von  $\text{NS}_4$  konnte der vollständige isotrope Parametersatz ermittelt werden. Es liegen zwei verschiedene Spezies, A und B, vor (Abbildung 29).

**Abbildung 29:** Isotropes EPR-Spektrum für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  (Na-Aktivierung) mit  $\text{MoOCl}_4$ ; Messung (unten), Simulation (oben)

Die niedrigen  $g_0$ - und hohen  $A_0$ -Werte von 1,945 bzw.  $53 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  der Komponente A lassen auf einen  $\text{MoO}$ -Halogeno-Komplex mit  $\text{Mo(V)}$  schließen.<sup>56,58,59</sup>

Die Parameter für die Komponente B sind vergleichbar mit denen, die schon für das Produkt der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  erhalten wurden (Tabelle 6) und deuten auf eine Koordination des  $\text{NS}_4$ -Liganden an das Metall hin.

Anhand der Charakterisierungs-methoden lassen sich die in Abbildung 30 gezeigten Strukturvorschläge für die Produkte formulieren.



**Abbildung 30: Strukturvorschläge für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> (als Na-Salz-aktiviert) mit MoOCl<sub>4</sub> Molekül A (links) und für Molekül B (rechts)**

#### F.1.4. Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>

Für die Umsetzung von Oxo-Molybdän(VI)-Precursoren mit dem Ligand NS<sub>4</sub> bot sich MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> an, da die acac-Gruppen leicht ausgetauscht werden können. Hierzu wurden drei Umsetzungen (zweimal Aktivierung des Liganden als Li-Salz (I und II) und einmal Aktivierung als Na-Salz, III) durchgeführt. Es wurden ein violetteres (I) bzw. ein hellgrünes (II) Produkt erhalten.<sup>57</sup>

Das braune Filtrat der Reaktion I wurde auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt, mit 5 mL abs. Hexan versetzt und bei 4 °C für mehrere Wochen gelagert. Es bildeten sich rot-braune Kristalle, die mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

In Tabelle 12 sind ausgewählte IR-Banden der IR-Spektren für die Hauptmengen der Produkte, für das kristalline Material und den freien Liganden aufgelistet. Während z.B. die Bande der C=C, C=N Valenzschwingung bei 1570 cm<sup>-1</sup> unverändert bleibt, ist die Bande bei 1589 zu 1604, 1602 bzw. 1600 cm<sup>-1</sup> verschoben. Verschiebungen von 2-25 cm<sup>-1</sup> (freier Ligand 1042 cm<sup>-1</sup>) sind für die C=C und C-H Deformationsschwingungen auszumachen.

**Tabelle 12: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>]**

	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> I Hauptmenge	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> I Kristall	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> II Hauptmenge
v(S-H)	2503			
v(C=C, C=N)	1589	1604	1602	1600
	1570		1570	1571
v(C-S)	1450	1455	1456, 1443	1452
	1428	1412	1420	
γ(C=C, C-H)	1110	1155	1123	1153
	1042	1017	1044	1035
v(Mo=O)		919	918, 889, 849	934, 918
δ(disub. ar. C-H)	745	765	742	751, 737

Im IR-Spektrum für das Produkt I wird nur eine Bande für die Mo=O Valenzschwingung bei 919 cm<sup>-1</sup> beobachtet, sie ist im Vergleich zu denen des Precursors MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (934 und 906 cm<sup>-1</sup>) verschoben. Das IR-Spektrum für die Kristalle aus Ansatz I weist sogar drei unabhängige, verschobene Banden für die Mo=O Valenzschwingung auf; hier muß also ein Produktgemisch vorliegen. Im Produkt II ist dagegen nur eine der beiden Banden (918 cm<sup>-1</sup>) verschoben.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Produkte zeigen unterschiedlich starke Verschiebungen der Signale in DMSO-d<sub>6</sub>. Während die Signale für Produkt I sowohl für die Hauptmenge als auch im kristallinen Material tieffeldverschoben sind, treten diese im Produkt II zu höherem Feld verschoben auf (Tabelle 13). Das NMR-Spektrum für die Kristalle des Ansatzes I weist zusätzlich noch Signale des Kristall-Lösungsmittels auf (THF und Hexan).

**Tabelle 13: <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) Signale für die Produkte für die Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> [ppm]**

	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> I	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> I Kristall	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> II
CH <sub>2</sub>	4,27 s	3,98 s	4,29 – 4,18 m	5,23 – 5,03 m
ar. CH	7,70 – 7,02 m	7,71 – 6,44 m	7,79 – 6,46 m	8,11 – 7,00 m

Die Zusammensetzungen der Produkte I und II wurden mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt. Neben den Standard-Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel konnte für das Produkt I auch der Molybdängehalt mittels AAS bestimmt werden. Für beide Produkte ergibt sich mit den Ergebnissen aus Tabelle 14 das Vorliegen eines MoO-NS<sub>4</sub>-Komplexes mit zusätzlichen Molekülen LiCl, THF und Acetylacetonat (acac).

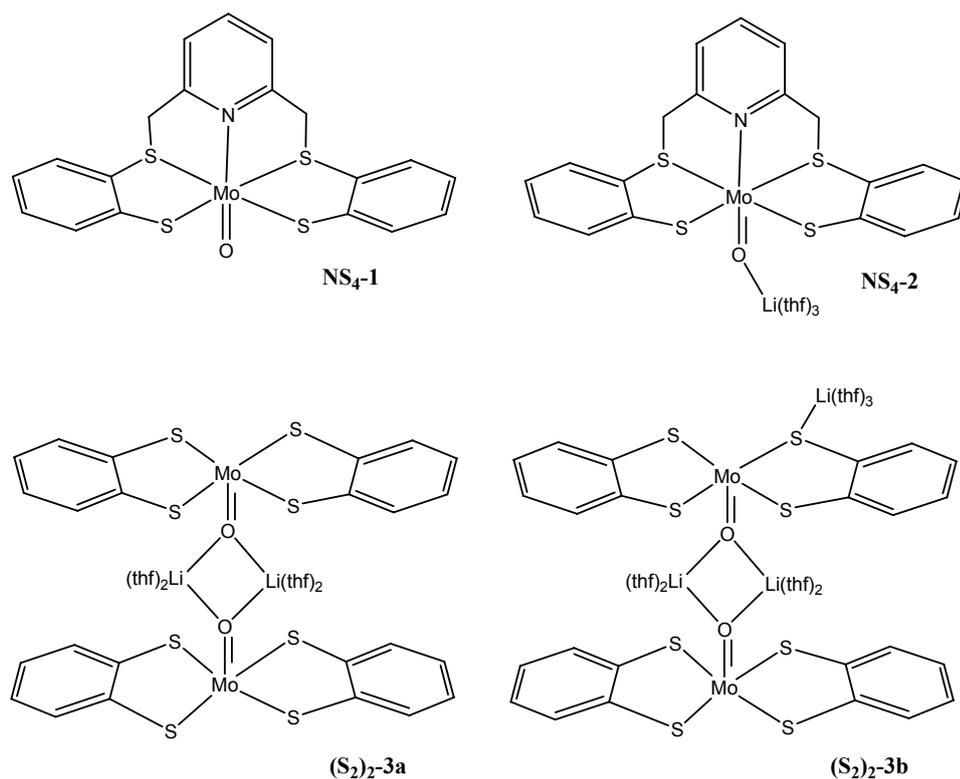
**Tabelle 14: Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>**

	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> I	NS <sub>4</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> II
vorgeschlagene Zusammensetzung	MoO(NS <sub>4</sub> )·3(thf)·16(LiCl)·6(acac)	MoO(NS <sub>4</sub> )·3(thf)· <sup>1</sup> / <sub>2</sub> LiCl
gefunden:	H 3,75; C 37,31; N 0,68; S 6,38; Mo 5,19	H 3,31; C 41,92; N 1,99; S 20,42
berechnet:	H 4,41; C 36,84; N 0,70; S 6,44; Mo 4,93	H 3,48; C 41,39; N 2,10; S 19,18

Darüber hinaus konnte für das Produkt aus der Umsetzung II ein Massenspektrum im FAB<sup>+</sup>-Modus aufgenommen werden: Signale für einen Komplex [NS<sub>4</sub>+MoO]<sup>+</sup> (m/z 498) wurden erhalten und decken sich mit den vorangehenden Ergebnissen.

Es wurden mehrere Kristalle (rot-braune Plättchen) aus dem Filtrat der Reaktion I mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Für alle vermessenen Kristalle wurde die gleiche Zusammensetzung erhalten, mit einer kleinen Modifikation ((S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3b statt (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a, siehe Abbildung 31).

Die Zusammensetzung der sehr großen Elementarzelle wurde bestimmt zu: Li<sub>7</sub>(thf)<sub>17</sub>{MoO}<sub>8</sub>(NS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·10thf·hexan (Summenformel: C<sub>238</sub>H<sub>322</sub>N<sub>4</sub>O<sub>35</sub>S<sub>32</sub>Mo<sub>8</sub>Li<sub>7</sub>); die verschiedenen Untereinheiten sind in Abbildung 31 dargestellt: je ein NS<sub>4</sub>-1, drei NS<sub>4</sub>-2, zwei (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a bzw. (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3b. Die Untereinheit NS<sub>4</sub>-1 konnte schon als NS<sub>4</sub>-1a aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> erhalten werden (Kapitel F.1.2) und zeigt nur geringfügig andere Bindungsparameter.



**Abbildung 31: Komponenten der Elementarzelle: NS<sub>4</sub>-1, NS<sub>4</sub>-2 und (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a (in einem Fall (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3b anstatt (S<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-3a) für die Kristalle aus der Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>**

Zusätzlich treten noch freie Lösungsmittelmoleküle THF und Hexan auf, deren Fehlorderungen für die Lösung der Struktur nicht berücksichtigt wurden. Die Bindungslängen in den THF-Molekülen wurden wie folgt festgelegt:  $d(\text{C-O}) = 1,43 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C-C}) = 1,52 \text{ \AA}$ ; Hexan:  $d(\text{C-C}) = 1,54 \text{ \AA}$ . Einige der Atome konnten nicht mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden (d.h. es ergaben sich keine physikalisch sinnvollen Werte).

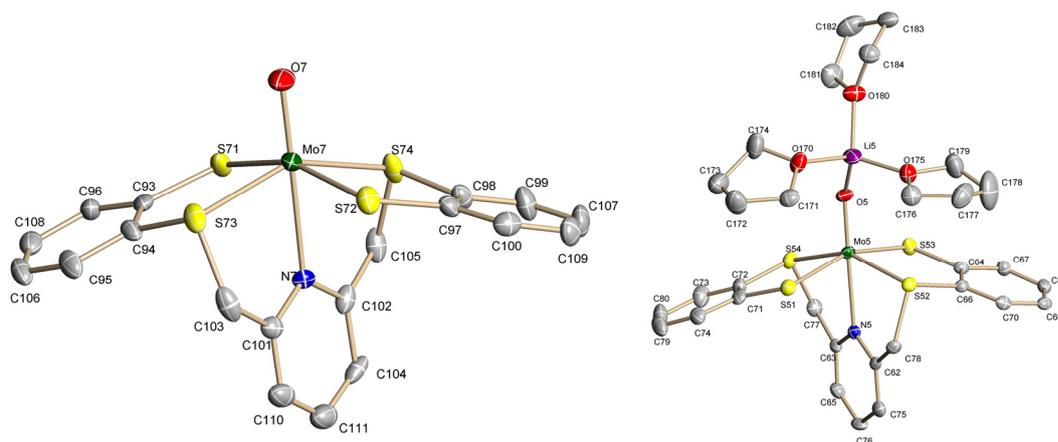
In den Verbindungen **NS<sub>4</sub>-1** und **NS<sub>4</sub>-2** liegt der intakte Ligand **NS<sub>4</sub>** koordiniert an das Molybdänzentrum vor. Die axialen Positionen werden vom Pyridin-Stickstoffatom und der Oxo-Funktion eingenommen, die Schwefelatome (je zwei Thioether- und zwei Thiolatoschwefelfunktionen) koordinieren in der äquatorialen Ebene. Das Molybdän liegt  $0,545 \text{ \AA}$  (**NS<sub>4</sub>-1**) /  $0,520 \text{ \AA}$  (**NS<sub>4</sub>-1a**) bzw.  $0,537 \text{ \AA}$  (**NS<sub>4</sub>-2**) ober- bzw. unterhalb einer gedachten Ebene, die durch die vier Schwefelatome aufgespannt wird, in Richtung der Oxo-Funktion. Die O=Mo-N Achse ist linear (die Winkel betragen zwischen  $177,6$  und  $179,1^\circ$ ); dies ist in Übereinstimmung mit dem von Sellmann *et al.* veröffentlichten Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{NS}_4]$ , aber in Gegensatz zum Komplex  $[\text{VBrNS}_4]$ , in dem der  $\angle \text{Br-V-N}$   $172,0^\circ$  beträgt.<sup>38,52</sup> Tabelle 15 zeigt ausgewählte Bindungslängen für **NS<sub>4</sub>-1a** und die Untereinheiten

NS<sub>4</sub>-1, NS<sub>4</sub>-2 sowie (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a/b. Auffällig ist hierbei, dass die Mo-S-Abstände für die Thiolato- und Thioetherfunktionen nicht unterschiedlich sind, bzw. nur geringe Unterschiede von ~ 0,01 Å aufweisen, während in [VBrNS<sub>4</sub>] die Abweichungen mit ~ 0,08 Å signifikanter ausfallen.<sup>38</sup>

**Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Oxidationsstufen für NS<sub>4</sub>-1, NS<sub>4</sub>-1a, NS<sub>4</sub>-2 und (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3**

	NS <sub>4</sub> -1 [Å]	NS <sub>4</sub> -1a [Å]	NS <sub>4</sub> -2 [Å]	(S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -3a/3b [Å]	Lit: (S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (bdt) <sub>2</sub> <sup>60</sup>
Oxidationsstufe Mo	IV	IV	III	V (3a) / IV (3b)	VI
<i>d</i> (Mo=O)	1,686	1,697	1,710	1,732/ 1,736	1,666 1,677
<i>d</i> (Mo-S) (thioether)	2,420 / 2,440	2,421 / 2,434	2,423 / 2,424	-	
<i>d</i> (Mo-S') (thiophenolato)	2,423 / 2,422	2,416 / 2,425	2,412 / 2,415	φ 2,366	2,387 2,384
<i>d</i> (Mo-N)	2,405	2,398	2,391	-	-
<i>d</i> (Li-O(M))	-	-	1,957	φ 1,965	-
<i>d</i> (Li-O(thf))	-	-	φ 1,904	φ 1,923	-

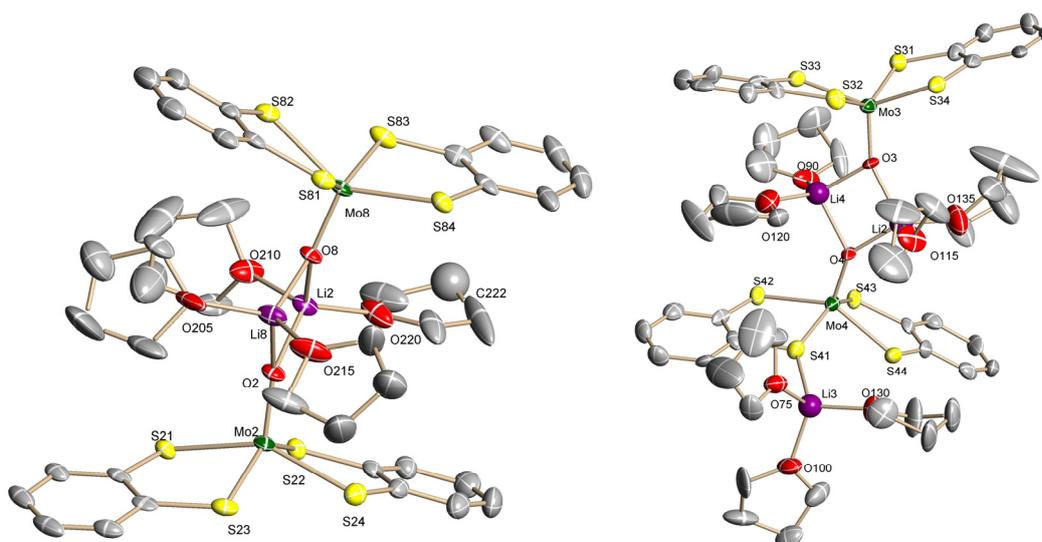
Die Mo=O-, Mo-S- und Mo-N-Abstände liegen allesamt im erwarteten Bereich; für ähnliche Komplexe sind in der Literatur folgende Parameter zu finden: Mo-S-Abstände 2,366-2,691 Å, Mo-N-Abstände 2,441-2,460 Å und Mo=O-Abstände 1,668-1,716 Å.<sup>56,60,61,62,63,64,65,66,67</sup> Außerdem sind die Mo-S- (2,37-2,47 Å) und Mo=O-Abstände (1,67-1,75 Å) in guter Übereinstimmung mit denen, die in nativen Molybdopterin-Kofaktoren gefunden werden.<sup>13,43</sup>



**Abbildung 32:** Molekülstrukturen von NS<sub>4</sub>-1 (links) und NS<sub>4</sub>-2 (Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Farbcode: Mo (dunkelgrün), C (grau), N (blau), S (gelb), Li (violett) und O (rot).

Die längsten Mo=O-Abstände werden in (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a/b beobachtet (Abbildung 33), wo zwei (thf)<sub>2</sub>Li<sup>+</sup>-Einheiten zwei Molybdänzentren verbrücken und dabei eine fast quadratische Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit bilden ( $\angle$  Li-O-Li: 86°), siehe Tabelle 15. Die Li-OMo-Abstände in (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a sind vergleichbar mit Literaturwerten.<sup>68</sup>

Gegenüber NS<sub>4</sub>-1 und NS<sub>4</sub>-2 ist der Abstand des Mo von der aus den vier Schwefelatomen aufgespannten Ebene in (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a mit 0,761 Å um ~ 0,200 Å größer. Molybdän liegt in einer leicht verzerrten quadratisch-pyramidalen Anordnung vor, mit  $\tau = 0,13$ .  $\tau$  gibt die Abweichung von einer idealen quadratischen Pyramide ( $\tau = 0$ ) bis hin zur trigonalen Bipyramide ( $\tau = 1$ ) an.

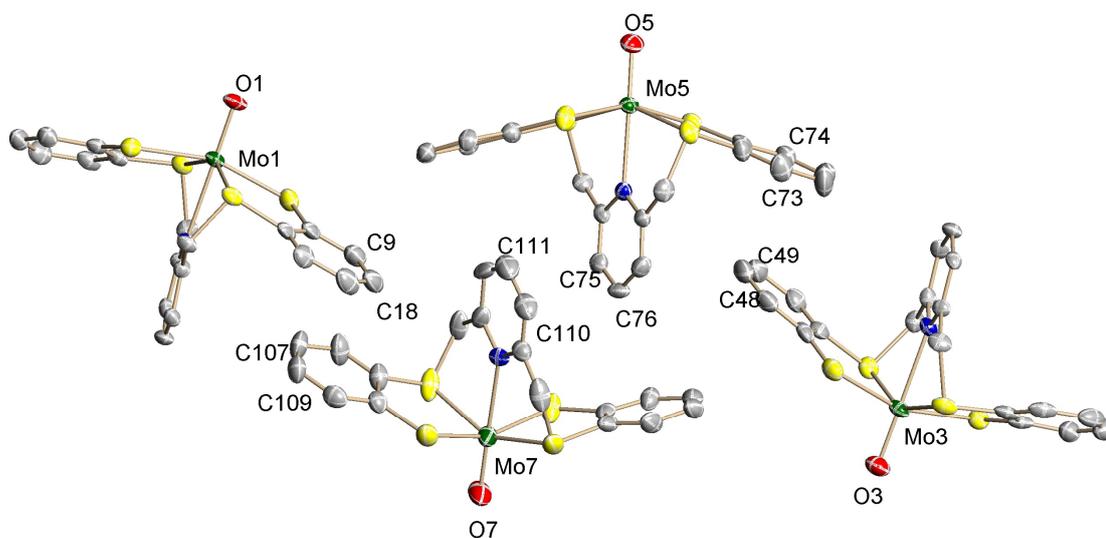


**Abbildung 33:** Molekülstrukturen von (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a (links) und (S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3b (rechts); Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Atome C222 (links) und Li (rechts) wurden isotrop belassen.

In **NS<sub>4</sub>-1** und **NS<sub>4</sub>-2** weisen die Ebenen, die durch die aromatischen Ringe gelegt werden, einen Winkel von 36° zueinander auf; die Pyridinringe schließen mit den aromatischen Ringen nicht ganz einen rechten Winkel ein (**NS<sub>4</sub>-1**:  $\sphericalangle$  75-83°, **NS<sub>4</sub>-2**:  $\sphericalangle$  77-102°). In **(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3** weisen die beiden aromatischen Ringe nur einen Winkel von 23° zueinander auf.

Interessant ist die Koordination einer vergleichsweise harten Sauerstofffunktion an das eher weiche Molybdänzentrum mit der Oxidationsstufe +III in Verbindung **NS<sub>4</sub>-2**, was selten zu beobachten ist. Der Abstand  $d(\text{Mo}=\text{O})$  von 1,71 Å übertrifft die üblichen  $d(\text{Mo}=\text{O})$ -Abstände um  $\sim 0,03$  Å leicht; der Doppelbindungscharakter ist durch die Wechselwirkung mit dem  $[\text{Li}(\text{thf})_3]^+$ -Fragment abgeschwächt.

Die Untereinheiten **NS<sub>4</sub>-1** und **NS<sub>4</sub>-2** stehen durch  $\pi$ -stacking-Wechselwirkung über die Pyridinringe miteinander in Kontakt (Abbildung 34). Die Abstände betragen:  $d(\text{C}110\cdots\text{C}76)$  3,372 Å;  $d(\text{C}111\cdots\text{C}75)$  3,620 Å;  $d(\text{C}48\cdots\text{C}73)$ ; 4,003 Å,  $d(\text{C}49\cdots\text{C}74)$  3,456 Å;  $d(\text{C}107\cdots\text{C}9)$  3,440 Å und  $d(\text{C}109\cdots\text{C}18)$  3,617 Å.



**Abbildung 34:**  $\pi$ -stacking zwischen **NS<sub>4</sub>-1** und **NS<sub>4</sub>-2** (Elipsoide 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die THF-Moleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Während mehrere der untersuchten Kristalle aus dem Filtrat der Reaktion I dieselbe Zusammensetzung zeigten, konnte bei *einem* Kristall aus diesem Ansatz eine interessante Ausnahme beobachtet werden: statt der Untereinheit **(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3a** trat **(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-3b** auf. Hier kommt eine zusätzliche  $[\text{Li}(\text{thf})_3]^+$ -Einheit vor, die an einen Thiolat-Schwefel gebunden ist. Der Abstand  $d(\text{Li}-\text{S})$  von 2,512 Å liegt im erwarteten Bereich; für andere Verbindungen mit dem  $(\text{thf})\text{Li}-\text{S}$ -Fragment werden  $d(\text{Li}-\text{S})$ -Abstände von 2,494 Å angegeben.<sup>69</sup> Durch die zusätzliche

Koordination der  $[\text{Li}(\text{thf})_3]^+$ -Einheit wird die Oxidationsstufe des Molybdänzentrums von +V ( $(\text{S}_2)_2\text{-3a}$ ) auf +IV ( $(\text{S}_2)_2\text{-3b}$ ) reduziert und hebt damit den Modellcharakter dieses Mo(V)/Mo(IV)-Systems für den 1+1 Elektronentransfer der Sulfitoxidase hervor (Kapitel C.2.1).<sup>56,70</sup>

Der Bildung der Komplexe  $(\text{S}_2)_2\text{-3a/3b}$  ist die oxidative Spaltung des ursprünglich eingesetzten Liganden  $\text{NS}_4$  zu Thiocatecholat vorgeschaltet, während der Mo(VI)-Precursor zu Mo(IV) und Mo(V) reduziert wird. Mögliche Oxidationsprodukte des Liganden, wie z.B. Dipicolin-/ Picolinsäure bzw. -aldehyd, konnten nicht nachgewiesen werden, möglicherweise wegen Decarboxylierung (Abbildung 35). Eine Oxidation von  $\text{NS}_4$  zum Diazaoctathia-cyclohexaeicosan, wie im System Vanadium/ $\text{NS}_4$  beobachtet, tritt hier nicht auf.<sup>54</sup>

Eine interessantes Charakteristikum in den hier beschriebenen Strukturen ist die

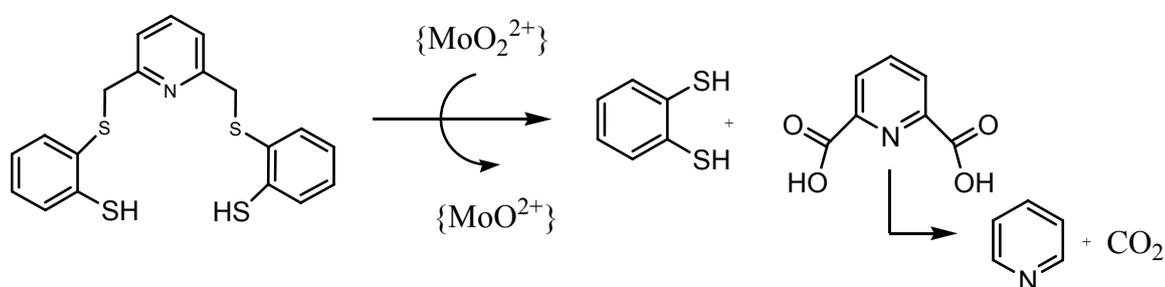


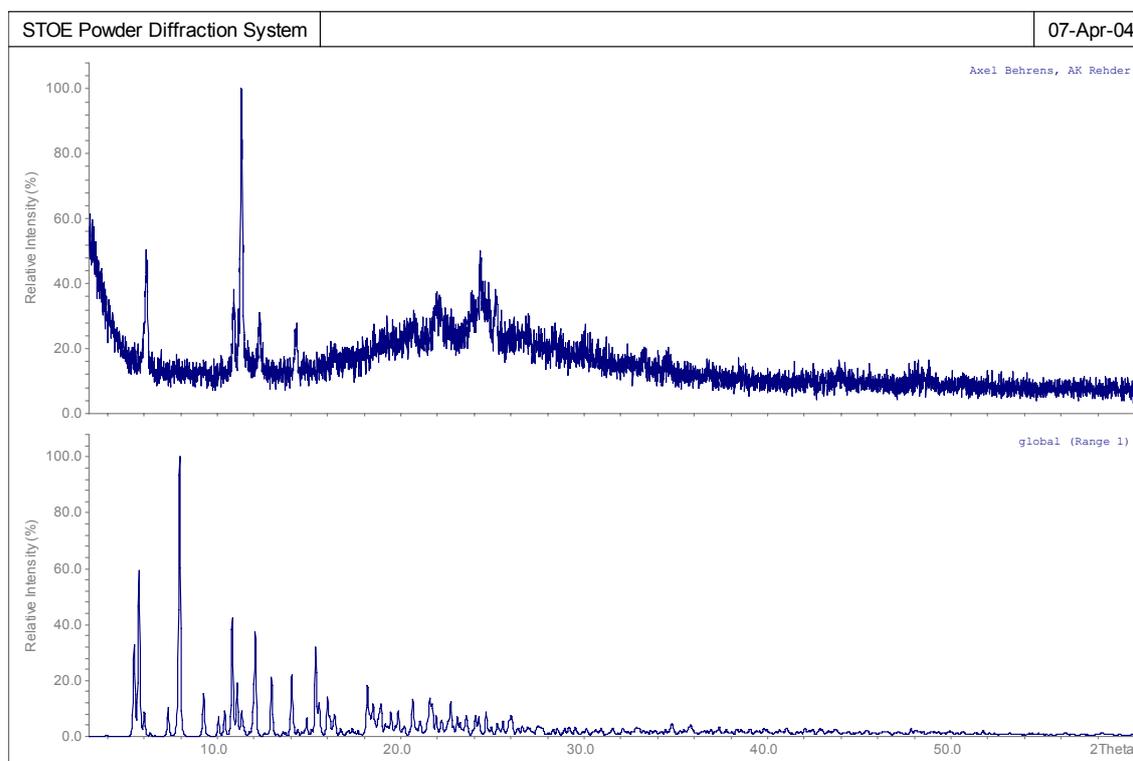
Abbildung 35: Vorschlag eines Mechanismus der oxidativen Spaltung des Liganden  $\text{NS}_4$

Koordinationsumgebung des  $\text{Li}^+$ -Ions in  $\text{NS}_4\text{-2}$  und  $(\text{S}_2)_2\text{-3}$ . In der Literatur ist nur ein einziges Beispiel einer Koordination von  $\text{Li}^+$  an die  $\text{O}=\text{Mo}$  Gruppe beschrieben:  $[\{\text{Li}(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2)_2]$ ; allerdings ist das  $\text{Li}^+$ -Ion dort noch zusätzlich an Alkoxid-Funktionen koordiniert.<sup>71,68</sup> Die Lithiumionen in  $\text{NS}_4\text{-2}$  und  $(\text{S}_2)_2\text{-3}$  sind tetraedrisch umgeben: in  $\text{NS}_4\text{-2}$  von drei THF und der Oxofunktion des MoO (durchschnittlicher Winkel am  $\text{Li}^+$ :  $\sphericalangle 109^\circ$ ), in  $(\text{S}_2)_2\text{-3}$  an zwei THF und zwei Oxofunktionen (durchschnittlicher Winkel am  $\text{Li}^+$ :  $\sphericalangle 109/113^\circ$ ). In  $(\text{S}_2)_2\text{-3a}$  beträgt der Winkel  $\sphericalangle \text{Mo-O-Li}$   $119^\circ$ .

Die Koordination von Lithiumionen an Oxofunktionen stark negativ geladener Polyoxomolybdate wurde mit Hilfe der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>72</sup> Um zu untersuchen, ob im vorliegenden Falle die Koordinationsumgebung des Lithiumions im Festkörper auch in Lösung erhalten bleibt, wurden einige Kristalle in  $\text{DMSO-d}_6$  gelöst (Konzentration  $\sim 1$  mM) und mit Hilfe der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine Resonanz bei  $-0,48$  ppm (Halbwertsbreite  $W_{1/2} = 9$  Hz) detektiert, was die Erhaltung der Koordinationsumgebung nahe legt.  $\text{Li}^+$ -Atome, die nur von DMSO oder THF koordiniert sind, weisen eine Verschiebung von  $\sim -1,05$  bzw.  $-0,85$  ppm auf.<sup>73</sup>

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie der mikrokristallinen, violetten Hauptmenge aus Ansatz I kann festgestellt werden, ob dort die gleiche Struktur wie im kristallinen Material

vorliegt. Dazu wurde das mikrokristalline Produkt vermessen und das Spektrum mit einem simulierten Spektrum verglichen, das aus der bekannten Kristallstruktur berechnet worden war (Abbildung 36). Die Spektren zeigen, dass das violette Bulk-Material eine von den Kristallen unterschiedliche Zusammensetzung hat.



**Abbildung 36: Vergleich der Pulverdiffraktogramme: Hauptmenge (oben) und Simulation mit dem Kristalldatensatz (unten) für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  I**

Ein hellblaues Produkt konnte aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  (Na-Aktivierung) mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (Umsetzung III) erhalten werden. Im IR-Spektrum sind Verschiebungen der charakteristischen Banden im Vergleich zum freien Liganden zu beobachten, was für eine Koordination des Liganden an das Metall spricht; es kann nur eine Bande bei  $944\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, die für die  $\text{Mo}=\text{O}$  Valenzschwingung charakteristisch ist. Eine Elementaranalyse unterstützt das Vorliegen eines Komplexes der Zusammensetzung  $\text{MoO-NS}_4$ .

Das Produkt II wurde auf die katalytische Aktivität in einer Bromierungsreaktion getestet. Als Substrat wurde Phenolrot gewählt, das zu Bromphenolblau umgesetzt wird.

Das zu untersuchende Produkt wird als Katalysator dem Modellsystem zugesetzt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen werden sodann mit den Geschwindigkeitskonstanten zweier Kontrollreaktionen (1. ohne Einsatz eines Metall-

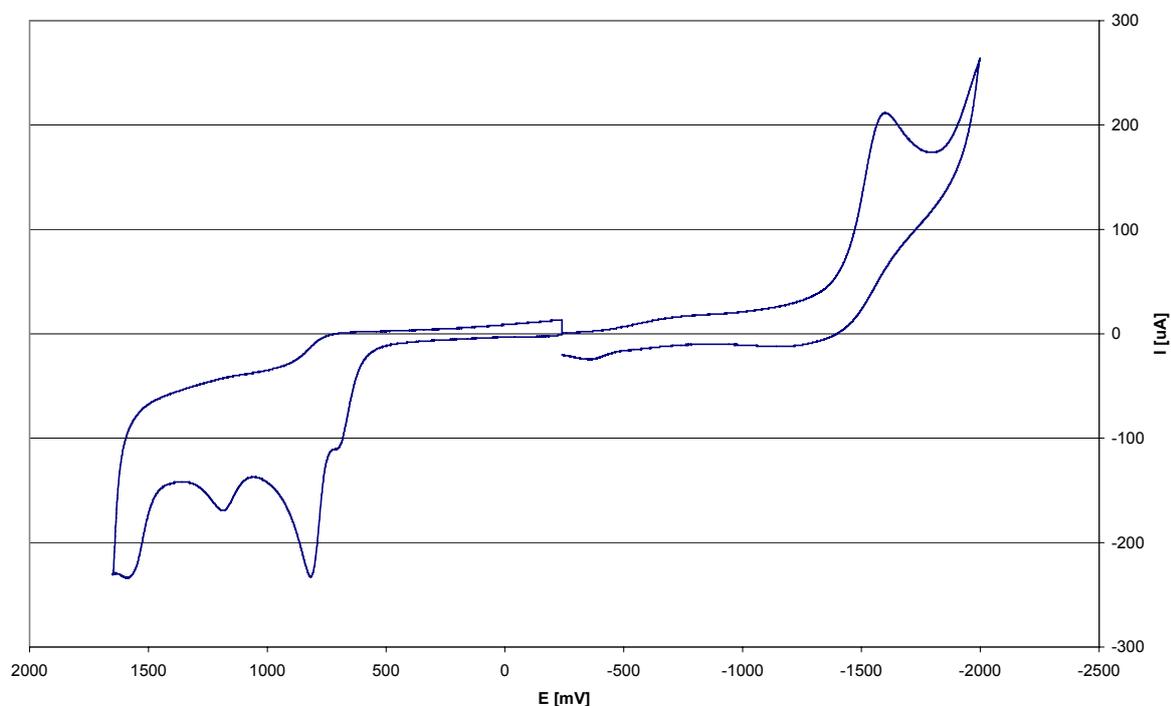
Katalysators (Bezeichnung Phenolrot Tabelle 16) und 2. mit dem Einsatz des Metall-Precursors anstelle des Komplexes) verglichen.

**Tabelle 16: Geschwindigkeitskonstanten der Bromierungsreaktion für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  mit  $\text{NS}_4$  k [ $l/\text{min}$ ] ( $\Delta$ : 390-585min)**

	$\text{NS}_4 + \text{MoO}_2(\text{acac})_2$ II	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}}$ 597 nm	0,0003328		
$\lambda_{\text{max}}$ 430 nm	0,0003693	0,0004950	0,000184

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Bromierung des Phenolrotes zum Bromphenolblau wurden mit Hilfe UV-Vis-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt und sind in Tabelle 16 aufgelistet. Sowohl der Precursor als auch das Produkt II zeigen gegenüber dem Ansatz „Phenolrot“ eine gewisse Bromoperoxidase-Aktivität.

Die Cyclovoltammetrie ist eine geeignete Untersuchungsmethode, um das Redoxverhalten von Komplexen zu untersuchen. Im Hinblick auf die katalytische Aktivität der zu untersuchenden Produkte ist es besonders interessant, ob ein reversibles Redoxverhalten vorliegt. Dazu wird die Oxidation und Reduktion mehrfach hintereinander durchgeführt, bei



**Abbildung 37: Kombiniertes Oxidations-/Reduktions-Cyclovoltogramm des Produktes II (in MeCN, Scanrate  $100 \text{ mV/s}$ )**

reversiblen Verhalten werden übereinstimmende Strom-/Spannungskurven erhalten. Das für das Produkt II aufgenommene Cyclovoltogramm in Abbildung 37 zeigt nur ein irreversibles Redoxverhalten (die getrennt aufgenommene Oxidation und Reduktion sind hier in einer Grafik kombiniert dargestellt). Oxidationsstufen sind bei +0,83 und +1,21 V, Reduktionsstufen bei -1,61 V zu beobachten.

### F.1.5. Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit W-Precursoren

Der Ligand NS<sub>4</sub> wurde vor den Umsetzungen mit den W-Precursoren WCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub><sup>74</sup>, WCl<sub>4</sub>(dme)<sub>2</sub><sup>74</sup> (dme = Dimethoxyethan) und WOCl<sub>4</sub> zunächst in das Lithiumsalz überführt. Nach Reaktion des aktivierten Liganden mit dem W-Precursor in abs. THF konnten die Produkte nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, getrocknet und charakterisiert werden.

Die IR-Spektren der Umsetzungen mit WCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> und WCl<sub>4</sub>(dme) zeigen für charakteristische Banden signifikante Verschiebungen gegenüber dem freien Liganden NS<sub>4</sub>, welche auf eine Koordination des Metalls an den Liganden hinweisen (siehe Tabelle 17). Die Bande der Valenzschwingung S-H bei ca. 2500 cm<sup>-1</sup> tritt bei den Spektren der Produkte erwartungsgemäß nicht mehr auf.

**Tabelle 17: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>4</sub> mit W-Precursoren [cm<sup>-1</sup>]**

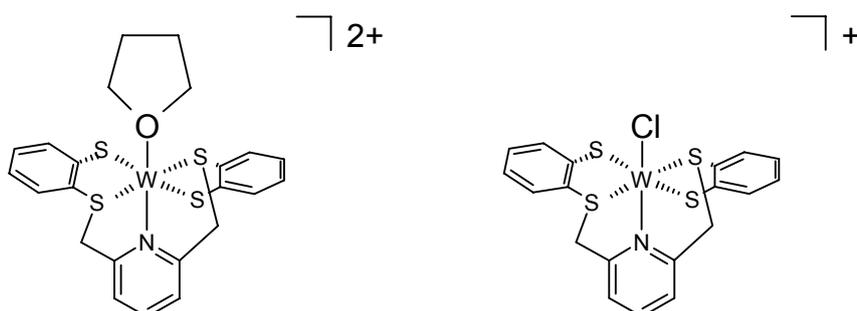
	NS <sub>4</sub>	NS <sub>4</sub> + WCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	NS <sub>4</sub> + WCl <sub>4</sub> (dme)	NS <sub>4</sub> + WOCl <sub>4</sub>
v(S-H)	2503			
v(C=C, C=N)	1589			
	1570	1569	1559	1560
v(C-S)	1450	1437	1451	1448
	1428	1420	1430	1417
γ(C=C, C-H)	1110	1101	1097	
	1042	1040	1022	
δ(disub. ar. C-H)	745	745	749	

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren insbesondere des Produktes der Umsetzung mit WCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> lässt auf eine Koordination des Liganden NS<sub>4</sub> an W schließen (siehe Tabelle 18).

**Tabelle 18:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{NS}_4$  mit W-Presursoren [ppm]

	$\text{NS}_4$	$\text{NS}_4 + \text{WCl}_4(\text{thf})_2$	$\text{NS}_4 + \text{WCl}_4(\text{dme})$
$\text{CH}_2$	4,27 s	4,43-4,20 m	4,28 m
ar. $\text{CH}$	7,70 – 7,02 m	8,35-7,00	7,80-7,00 m

In Abbildung 38 sind zwei Strukturvorschläge für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$  gezeigt.



**Abbildung 38:** Strukturvorschläge für das Produkt der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$

Die Signale des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums für das Produkt der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{WCl}_4(\text{dme})$  zeigen dagegen keine Verschiebungen. Ein  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum zeigt charakteristische Peaks für folgende Fragmente:  $[\text{NS}_4+\text{WO}+\text{Li}]^+$  ( $m/z$  594),  $[\text{NS}_4+\text{W}+\text{Li}]^+$  ( $m/z$  578),  $[\text{NS}_4+\text{thf}]^+$  ( $m/z$  460) und  $\text{NS}_4^+$  ( $m/z$  386).

## F.2. Synthese des Liganden N<sub>3</sub>S und Umsetzungen mit Precursoren

### F.2.1. Synthese des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N<sub>3</sub>S

Der Ligand N<sub>3</sub>S bietet ein interessantes Set an Funktionen, die sich zur Koordination an Metalle anbieten: zwei aromatische Stickstoff- (Pyridin), eine Amin- und eine Thiol-Funktion. Die Methylen- und Ethylenarme des Liganden gewährleisten eine ausreichende Flexibilität, um eine Koordination an das Metall zu ermöglichen. Analoge Liganden mit einem dritten aromatischen System anstatt des Ethylenarmes wurden erfolgreich in früheren Arbeiten zur Koordination an Molybdän eingesetzt.<sup>75</sup>

Der Ligand N<sub>3</sub>S ist über eine kurze Reaktionsfolge darstellbar (Abbildung 39): 2-Aminomethylpyridin und 2-Pyridincarbaldehyd reagieren zur Schiffbase und werden anschließend zum Dipicolylamin (DPA) reduziert. Das DPA wird mit Thiiran zum entsprechenden Thiol N<sub>3</sub>S umgesetzt. Vor den Umsetzungen mit den Metallprecursoren wurde der Ligand in das Lithium-Salz überführt.

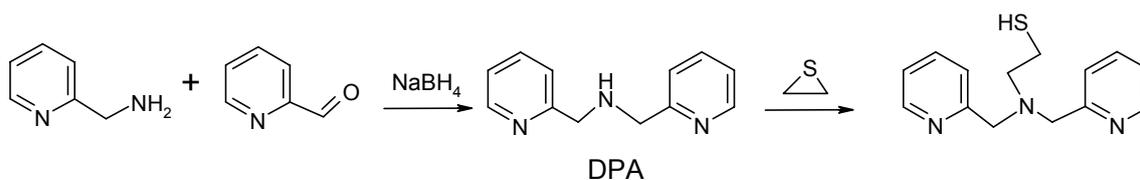


Abbildung 39: Syntheseweg für den Liganden N<sub>3</sub>S

### F.2.2. Umsetzungen von Oxo-V- und Mo-Precursoren mit N<sub>3</sub>S

Die Produkte aus den Umsetzungen des Liganden N<sub>3</sub>S mit den Metallprecursoren wurden mit den folgenden Untersuchungsmethoden charakterisiert: IR-, NMR-, EPR-, UV-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse (C, H, N und S), Cyclovoltammetrie und Röntgenstrukturanalyse.

Es konnten wegen des Paramagnetismus der Komplexe jeweils nur verrauschte und intensitätsschwache <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten werden. Daher konnten die Signale nicht integriert werden. Die für den Liganden charakteristischen Signale im aliphatischen Bereich waren zudem teilweise vom verwendeten Lösungsmittel (DMSO-d<sub>6</sub> bzw. H<sub>2</sub>O in DMSO) verdeckt. Auf andere Lösungsmittel konnte wegen der geringen Löslichkeit der Produkte nicht ausgewichen werden. Für die meisten Produkte konnten dennoch Verschiebungen der charakteristischen Signale des Liganden im aromatischen und aliphatischen Bereich beobachtet werden, was für eine Koordination des Liganden an das Metall spricht. Vorteil der paramagnetischen Substanzen: Die EPR-Spektroskopie wird zugänglich.

Einige Produkte wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie auf ihr Redoxpotential untersucht. Es wurden nur irreversible Redoxprozesse beobachtet. Mit dem Phenolrot-Test wurden ausgewählte Produkte auf die Bromperoxidase-Katalyse-Aktivität (Bromierungsreaktion) hin untersucht. Auf eine Oxo-Transfer-Katalyse-Aktivität wurden einige Produkte mit dem System  $\text{PPh}_3/\text{OPPh}_3$  getestet.

Eine Auswahl an charakteristischen IR-Banden für die Produkte ist in Tabelle 19 gezeigt. Im Vergleich zum freien Liganden zeigen z.B. die C=C und C=N Valenzschwingungsbanden teilweise deutliche Verschiebungen von 1591 zu 1608/1609  $\text{cm}^{-1}$ , während die Bande bei 1569  $\text{cm}^{-1}$  nahezu unverändert bleibt. Die C=C und C-H Deformationsschwingungen verschieben sich bei allen Produkten von 1149 zu 1155-1173  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabelle 19: IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit Oxo-Precursoren [ $\text{cm}^{-1}$ ]**

Produkte	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{M}=\text{O})$ Produkt	$\nu(\text{M}=\text{O})$ Precursor
$\text{N}_3\text{S}$	1591, 1569	1434	1149		
$\text{MoOCl}_4$	1607, 1570	1437	1160	962	919
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	1609, 1570	1437	1161	966, 899	934, 906
$\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$	1608, 1570	1440	1159	977	1007
$\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	1608, 1571	1435	1160	973	990
$\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$	1599, 1569	1438	1155	920	975
$\text{VO}(\text{O}i\text{Bu})_3$	1607	1437	1173	991	

Deutliche Verschiebungen sind auch bei den Mo=O und V=O Valenzschwingungen zu beobachten, z.B. von 1007 zu 977  $\text{cm}^{-1}$  (Einsatz von  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$ ) oder von 919 zu 962  $\text{cm}^{-1}$  (Einsatz von  $\text{MoOCl}_4$ ). Dies spricht für eine deutliche Änderung der Koordinationsumgebung am Metall.

Die Produkte aus den Umsetzungen der Oxo-Mo-Precursoren mit  $\text{N}_3\text{S}$  wurden mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 20 eingetragen. Die Detektion eines charakteristischen EPR-Signals zeigt, dass das Mo(VI) Edukt (diamagnetisch) zu Mo(V) (paramagnetisch) reduziert worden ist. Die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der Produkte aus den Umsetzungen der Oxo-Mo-Precursoren mit  $\text{N}_3\text{S}$  sind mit 48 bzw. 49  $\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  ähnlich. Dies und die relativ niedrigen g-Werte von  $\sim 1,945$  lassen auf eine Koordination von Halogenatomen zusätzlich zum Liganden schließen: z.B. hat der Komplex  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  ein  $A_0$  von  $\sim 45\text{-}47 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>58,59</sup>

Von den Produkten der Umsetzungen mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und  $\text{VO}(\text{O}i\text{Bu})_3$  konnten neben den isotropen Raumtemperatur- auch anisotrope Tieftemperatur-Spektren erhalten werden (ebenfalls Tabelle 20).

**Tabelle 20: EPR Parameter für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit Oxo-Precursoren**

	$g_0$	$A_0$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]
+ $\text{MoOCl}_4$	1,945	49				
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	1,946	48				
Lit <sup>58,59</sup> : $\text{R}_2\text{MoO-Hal}_5$	1,945	45,47				
+ $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$	1,975	90				
+ $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	1,972	93	1,980	165	1,980	60
+ $\text{VO}(\text{O}i\text{Bu})_3$	1,980	80	1,950	155	1,983	50
Lit <sup>76</sup> : $\text{VO-N}_3\text{S}$	1,975	85	1,980	151	1,965	52

Die  $g$ - und  $A$ -Werte liegen für alle Vanadiumkomplexe in einem recht engen Bereich. Für die Produkte aus den Umsetzungen mit  $\text{VO}(\text{O}i\text{R})_3$  muss Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert worden sein. Die EPR-Daten zeigen, dass von einer Koordination des Liganden an das Metall ausgegangen werden kann, da z.B. die Produkte aus den Umsetzungen mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$  im Vergleich zu den Edukten ( $A_0 = 100 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) niedrigere  $A_0$ -Werte zeigen, was auf eine Beteiligung der Schwefelfunktion an der Koordination des Liganden hindeutet: Die Koordination Schwefel-haltiger Liganden an das V-Zentrum verstärkt die Delokalisation des Elektrons. Als Beispiel ist das isotrope Spektrum der Produkte (es liegen mindestens zwei Verbindungen vor) aus der Umsetzung von  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  mit  $\text{N}_3\text{S}$  in Abbildung 40 gezeigt). Auch die anisotropen Parameter stimmen mit den Literaturwerten für  $\text{VO-N}_3\text{S}$ -Systeme überein.<sup>76</sup>

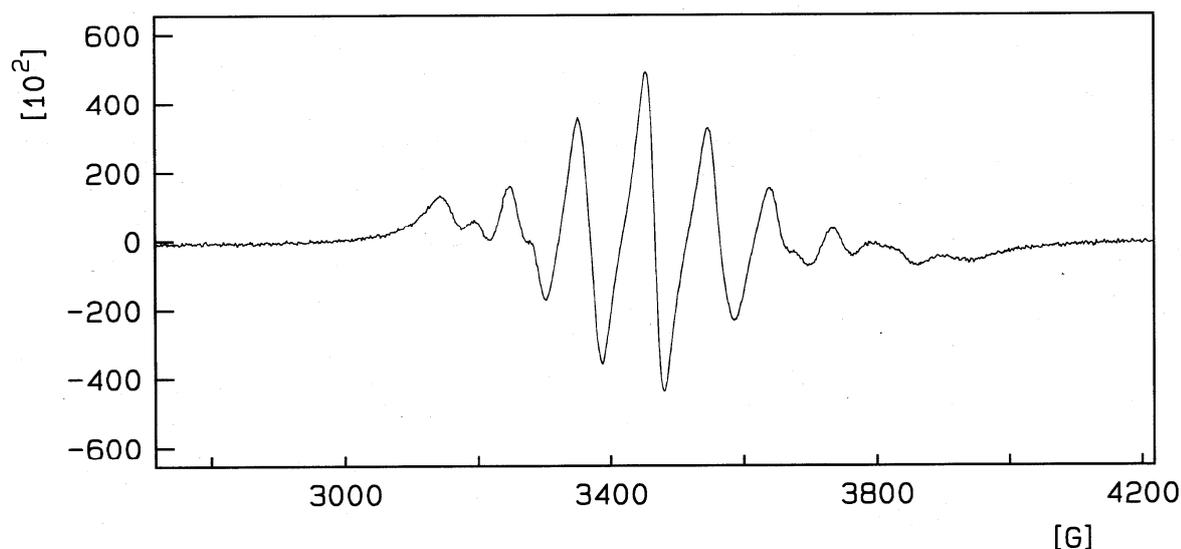


Abbildung 40: Isotropes EPR-Spektrum für die Produkte aus der Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VOCl_2(thf)_2$

Nur für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VO(OiBu)_3$  konnte ein  $^1H$ -NMR-Spektrum mit brauchbarem Signal-Rauschverhältnis erhalten werden. Die Verschiebungen der Protonensignale sind in Tabelle 21 aufgelistet. Interessant ist hierbei, dass von dem Produkt ein EPR und NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, obwohl die magnetischen Eigenschaften das eigentlich ausschließen sollten. Somit liegen möglicherweise Vanadium(IV) und Vanadium(V) nebeneinander vor.

Tabelle 21:  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von  $N_3S$  mit  $VO(OiBu)_3$  [ppm]

	aromat. C-H	aliphat. C-H
$N_3S$	8,46 d 2H; 7,74 t 2H; 7,52 d 2H; 7,22 t 2H	3,75 s 4H; 2,62 m 4H
$N_3S + VO(OiBu)_3$	8,46 d 2H; 7,75 t 2H; 7,54 d 2H; 7,22 t 2H	3,69 s 4H; 2,67 t 2H; 2,36 m 2H

Die Zusammensetzung der Produkte wurde mit Hilfe der Elementaranalyse (Elemente C, H, N, S) und Massenspektrometrie ( $FAB^+$ ) bestimmt. Dabei ergaben sich häufig Addukte mit dem Lösungsmittel (THF) und LiCl (Tabelle 22). Nicht immer konnten die berechneten Werte mit den gemessenen Massen-Prozenten in Einklang gebracht werden, etwaige Abweichungen sind angegeben. Auffällig ist der meist zu niedrige S-Gehalt der Produkte. Eventuell ist bei einem Teil des Liganden die Thiofunktion abgespalten worden; dies konnte für das Produkt aus der Umsetzung mit  $VOBr_2(thf)_2$  gut berechnet werden.

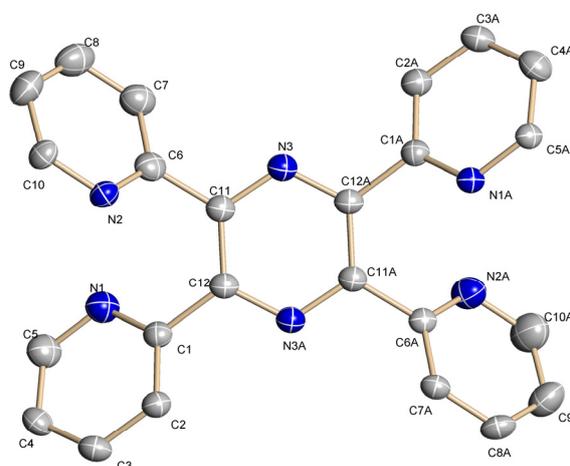
**Tabelle 22: Ergebnisse der Elementaranalysen und der Massenspektrometrie für die Produkte aus den Umsetzungen von N<sub>3</sub>S mit den Oxo-Precursoren**

	CHN	Abweichungen	FAB <sup>+</sup> -MS
+ WOCl <sub>4</sub>			WCl+(N <sub>3</sub> S)+(thf), WO+(N <sub>3</sub> S)+Li
+ MoOCl <sub>4</sub>	MoO(N <sub>3</sub> S)·3LiCl· <sup>1</sup> / <sub>2</sub> THF	C und S zu niedrig	MoOCl+(N <sub>3</sub> S)
+ MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> S)·2LiCl	C und S zu niedrig	MoOCl+(N <sub>3</sub> S), MoCl+(N <sub>3</sub> S)
+ VOBr <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	VOBr(N <sub>3</sub> S)·2LiCl	bei <sup>1</sup> / <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S nur N <sub>3</sub>	
+ VOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	VOCl(N <sub>3</sub> S)·2LiCl		
+ VO(OiPr) <sub>3</sub>	VO(N <sub>3</sub> S)·10LiCl·2THF	S zu niedrig	
+ VO(OiBu) <sub>3</sub>	VO(N <sub>3</sub> S)·2THF	S zu niedrig	

Das Filtrat der Reaktion aus der Umsetzung von N<sub>3</sub>S mit VO(OiPr)<sub>3</sub> wurde auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt, mit 5 mL abs. Hexan versetzt und bei 4 °C für mehrere Wochen gelagert. Es bildeten sich braune Kristalle, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden; die Zusammensetzung wurde bestimmt zu 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazin (Summenformel: C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>) (Abbildung 41).

In Abbildung 42 ist der von Okamoto *et al.* vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung des Pyrazins aufgeführt, in dem CoCl<sub>2</sub> als Katalysator eingesetzt wurde.<sup>77</sup> Offenbar wird im vorliegenden Falle die oxidative Kupplung zweier DPA-Einheiten (vgl. Abbildung 39) zum Pyrazin durch V(V)=O katalysiert.

Es sind schon einige Pyrazin-Strukturen literaturbekannt: die ermittelten Parameter sind vergleichbar (Tabelle 23).<sup>78,79</sup> Die verschiedenen Konformere unterscheiden sich z.B. in den



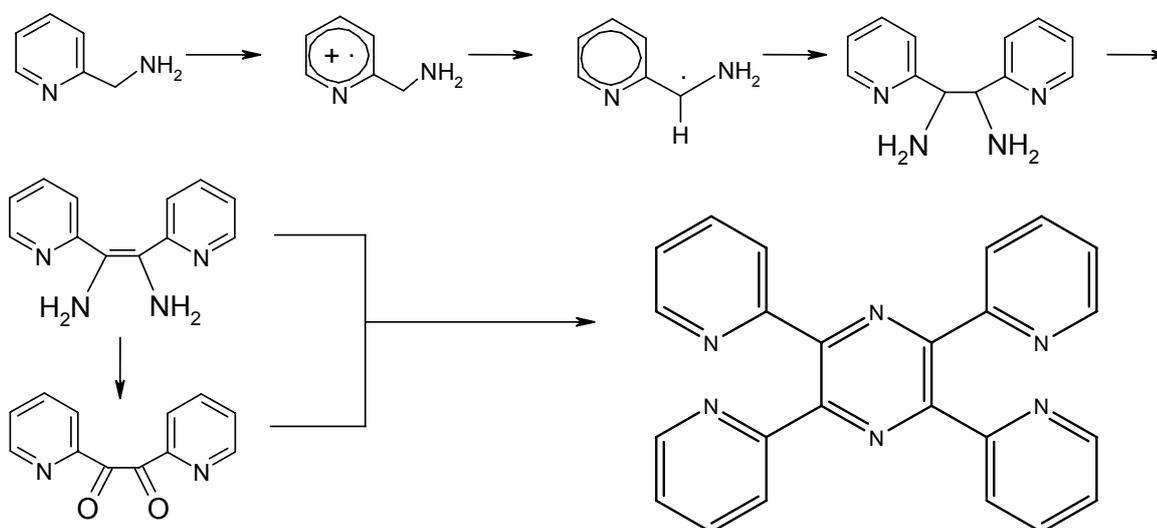
**Abbildung 41: 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl) pyrazin aus der Umsetzung von N<sub>3</sub>S mit VO(OiPr)<sub>3</sub>. Ellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau) und N (blau)**

Rotationswinkeln um die C1-C12- bzw. C6-C11-Achse, was sich stark auf den Abstand  $d(\text{N1}\cdots\text{N2})$  auswirkt.

**Tabelle 23: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] in Pyrazin-Systemen**

$d$ [Å]	N3-C11	C11-C6	C6-N2	N2-C10	N1 $\cdots$ N2
Kristall <sup>a</sup>	1,339	1,490	1,340	1,338	2,981
Literatur <sup>b,78</sup>	1,335	1,494	1,341	1,335	3,237
Literatur <sup>c,79</sup>	1,342	1,485	1,341	1,340	3,239

(Die Standardabweichungen für die Bindungslängen betragen maximal [Å]: a = 0,002; b = 0,005 und c = nicht angegeben)

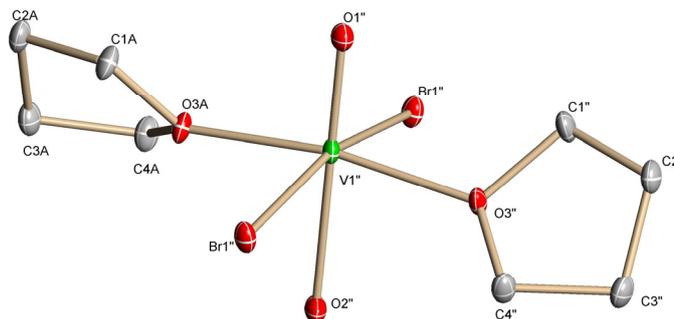


**Abbildung 42: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Pyrazin (CoCl<sub>2</sub> katalysiert)**

Das Filtrat der Reaktion aus der Umsetzung von N<sub>3</sub>S mit VOBr<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> wurde gleichfalls auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt, mit 5 mL abs. Hexan versetzt und bei 4 °C für mehrere Wochen gelagert. Es bildeten sich grüne Kristalle, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Zusammensetzung wurde bestimmt zu VOBr<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) (Summenformel: VC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Br) (Abbildung 43); es handelt sich um das eingesetzte Edukt, an das ein zusätzliches Wassermolekül aus dem Lösungsmittel (unzureichend getrocknetes THF) koordiniert. Zwischen den Protonen des Wassermoleküls und dem Bromatom eines benachbarten Moleküls bilden sich Wasserstoffbrücken mit einer Länge von  $d(\text{Br}\cdots\text{H}) = 2,481 \text{ \AA}$  aus. Außerdem kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Protonen zweier benachbarter THF-Ringe ( $d(\text{H}\cdots\text{H}) = 2,398 \text{ \AA}$ ).

Ein analoger Chloro-Komplex  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$  ist bekannt.<sup>80</sup>

Ausgewählte Bindungslängen sind im Vergleich zum Chloro-Analogon in Tabelle 24 zusammengestellt und weisen gute Übereinstimmung auf. Wie zu erwarten ist lediglich der Bindungsabstand  $d(\text{V-X})$  im Bromokomplex um  $\sim 0,140 \text{ \AA}$  aufgeweitet.



**Abbildung 43:** Die Elementarzelle enthält die Einheit  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$  viermal; Ellipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: V (grün), C (grau), Br (dunkelrot) und O (rot).

**Tabelle 24:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$ <sup>80</sup>

	$\text{VOBr}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{VOCl}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$ <sup>80</sup>
$d(\text{V}=\text{O})$	1,590	1,584
$d(\text{V}-\text{OH}_2)$	2,210	2,237
$d(\text{V}-\text{OC}_4\text{H}_8)$	2,067	2,073
$d(\text{V}-\text{Br}/\text{Cl})$	2,543	2,400

Das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{MoOCl}_4$  wurde auf die katalytische Bromierungs-Aktivität hin untersucht. Als Substrat wurde Phenolrot verwendet. Im Vergleich zum Phenolrot in Abwesenheit des Katalysators und zum Precursor ist eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 5-10 zu beobachten (Tabelle 25); dem entstandenen Komplex kann somit eine katalytische Aktivität zugesprochen werden (Spektren siehe Kapitel E.2).

**Tabelle 25:** Geschwindigkeitskonstanten der Bromierungsreaktion für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_4$  mit  $\text{N}_3\text{S}$ ,  $k$  [ $1/\text{min}$ ] ( $\Delta^{597}$ : 120-165 min,  $\Delta^{430}$ : 30-120 min)

	$\text{N}_3\text{S} + \text{MoOCl}_4$	$\text{MoOCl}_4$	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}} 597 \text{ nm}$	0,002464	0,000913	
$\lambda_{\text{max}} 430 \text{ nm}$	0,002331	0,000453	0,000184

Des Weiteren wurde das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{MoOCl}_4$  auch auf die katalytische Oxo-Transfer-Aktivität hin untersucht. Dazu wird  $\text{PPh}_3$  als Substrat eingesetzt

und die Fähigkeit des Oxo-Transfers auf das  $\text{PPh}_3$  (Überführung zu  $\text{OPPh}_3$ ) bestimmt. Bei Reaktionstemperaturen von 40 und 80 °C konnte Aktivität im Vergleich zu einer Blindprobe ohne Komplex festgestellt werden.

Während der Test auf die *Bromierungs-Aktivität* für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  und  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  keine katalytische Aktivität zeigte, wurde eine *Oxo-Transfer-Aktivität* bei 40 und 80 °C ermittelt.

In Tabelle 26 sind Vorschläge für die Zusammensetzungen der Produkte aus den Umsetzungen der Oxo-Precursoren mit  $\text{N}_3\text{S}$  zusammengefasst. Die Oxidationsstufe des Metallzentrums wurde teilweise darüber bestimmt, ob ein EPR-Signal detektiert werden konnte (entspricht dann Mo(V) bzw. V(IV)). Zur Absättigung der Koordinationsumgebung am Metall können THF-Moleküle aus dem verwendeten Lösungsmittel dienen. Darüber hinaus sind die Katalyseeigenschaften sowie erhaltene kristalline Nebenprodukte angeführt.

**Tabelle 26: Vorschläge für Zusammensetzungen der Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit Oxo-Precursoren**

$\text{N}_3\text{S}$	Zusammensetzung	Kristall	Katalyse-Aktivität
+ $\text{MoOCl}_4$	$[\text{MoOCl}(\text{N}_3\text{S})]^{2+}$		Bromierung, Oxo-Transfer 40/80 °C
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$[\text{MoOCl}(\text{N}_3\text{S})]^+$		Oxo-Transfer 40/80 °C
+ $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$	$[\text{VOBr}(\text{N}_3\text{S})]$	$\text{VOBr}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})$	
+ $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	$[\text{VOCl}(\text{N}_3\text{S})]$		
+ $\text{VOCl}(\text{OiPr})_2$	$[\text{VOCl}(\text{N}_3\text{S})]^+$		
+ $\text{VO}(\text{OiPr})_3$	$[\text{VO}(\text{N}_3\text{S})(\text{thf})]^{2+}$	Pyrazin	

### F.2.3. Umsetzungen von non-Oxo-V-/W-/Mo-Precursoren mit $\text{N}_3\text{S}$

Die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit den non-Oxo-Precursoren wurden ebenso wie die der Oxo-Precursoren (siehe oben) mittels der IR-Spektroskopie untersucht. Es ergeben sich ähnliche Verschiebungen charakteristischer Banden gegenüber dem nicht-koordinierten Liganden (Tabelle 27). Allerdings entfällt hier die Möglichkeit der Charakterisierung mit Hilfe der M=O-Valenzschwingung.

**Tabelle 27: IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen von N<sub>3</sub>S mit non-Oxo-Precursoren [cm<sup>-1</sup>]**

N <sub>3</sub> S	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$
N <sub>3</sub> S	1591, 1569	1434	1149
+ WCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	1610, 1572	1439	1161
+ WCl <sub>4</sub> (dme) <sub>2</sub>	1611, 1569	1439	1163
+ MoCl <sub>5</sub>	1608, 1570	1437	1159
+ MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	1605, 1570	1437	1157
+ MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	1608, 1572	1439	1157
+ VCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	1605, 1566	1440	1183
+ V(acac) <sub>3</sub>	1602, 1521	1412	1154
+ VBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	1606, 1567	1444	1161
+ VCl <sub>2</sub> (tmeda) <sub>2</sub>	1604, 1569	1440	1155

Auch die Produkte der Umsetzungen von N<sub>3</sub>S mit den non-Oxo-Precursoren wurden der EPR-Spektroskopie zugeführt (Tabelle 28). Nur Mo(III), Mo(V) und V(IV) sind paramagnetisch. Wenn also, wie in allen hier vorliegenden Fällen, EPR-Spektren aufgenommen werden konnten, spricht dies für eine Oxidation (oder Reduktion) des Mo(IV) der Ausgangsverbindung zu Mo(V) (oder Mo(III)) im Reaktionsprodukt, bzw. Oxidation des V(II)/V(III) zu V(IV)O. Wie für die Produkte aus den Oxo-Mo-Precursoren wurden auch hier A<sub>0</sub>-Werte erhalten, die für eine halogenhaltige Umgebung des Molybdänzentrums sprechen.<sup>58,59</sup>

**Tabelle 28: EPR Parameter für die Produkte der Umsetzungen von N<sub>3</sub>S mit non-Oxo-Precursoren**

N <sub>3</sub> S	g <sub>0</sub>	A <sub>0</sub> [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	g <sub>  </sub>	A <sub>  </sub> [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]	g <sub>⊥</sub>	A <sub>⊥</sub> [10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> ]
+ MoCl <sub>5</sub>	1,945	49				
+ MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	1,948	49				
+ VCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	1,975	90				
+ V(acac) <sub>3</sub>	1,980	80	1,949	157	1,983	50
+ VBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	1,980	85				
+ VCl <sub>2</sub> (tmeda) <sub>2</sub>	1,980	80				

Die EPR-Parameter für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit den Vanadium-non-Oxo-Precursoren liegen alle in dem Bereich für Vanadyl- $\text{N}_3\text{S}$  bzw.  $\text{N}_3\text{O}$ -Systeme.<sup>76</sup>

Auch für die Produkte aus den Umsetzungen mit den non-Oxo-Precursoren sind die Zusammensetzungen mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestimmt worden: Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 aufgelistet. Es wird die Bildung von Metall-Halogen-Ligand-Komplexen beobachtet, jeweils in Form von Addukten mit Lösungsmittel und LiCl.

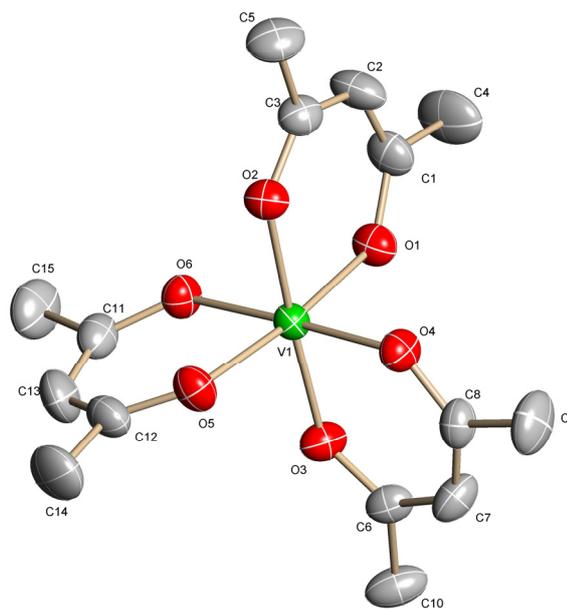
**Tabelle 29: Ergebnisse der Elementaranalysen und der Massenspektrometrie für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}$  mit den non-Oxo-Precursoren**

$\text{N}_3\text{S}$	CHN	Abweichungen	FAB <sup>+</sup> -MS
+ $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$	$\text{WCl}_2(\text{N}_3\text{S}) \cdot 3\text{LiCl}_3 \cdot \text{THF}$	C zu niedrig	$\text{WCl}+(\text{N}_3\text{S})$
+ $\text{WCl}_4(\text{dme})_2$	$\text{WCl}_2(\text{N}_3\text{S}) \cdot 4\text{LiCl} \cdot \text{THF}$		$\text{WCl}+(\text{N}_3\text{S})$
+ $\text{MoCl}_5$	$\text{MoCl}(\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{LiCl}$	S zu niedrig	$\text{MoCl}+(\text{N}_3\text{S})$
+ $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$	$\text{MoCl}_2(\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{LiCl} \cdot \text{THF}$	bei $\frac{1}{6} \text{N}_3\text{S}$ nur $\text{N}_3$	$\text{MoCl}_2+(\text{N}_3\text{S})$ , $\text{MoCl}+(\text{N}_3\text{S})$
+ $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$	$\text{MoCl}(\text{N}_3\text{S}) \cdot \text{LiCl}$	bei $\frac{1}{3} \text{N}_3\text{S}$ nur $\text{N}_3$	
+ $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$	$\text{VCl}(\text{N}_3\text{S}) \cdot \text{LiCl}$		
+ $\text{V}(\text{acac})_3$	$\text{V}(\text{N}_3\text{S}) \cdot (\text{acac}) \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$	C zu niedrig	
+ $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$	$\text{VBr}(\text{N}_3\text{S}) \cdot (\text{LiCl})_2$	C zu hoch	
+ $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$	$\text{VCl}(\text{N}_3\text{S}) \cdot \frac{1}{3}\text{LiCl} \cdot \frac{1}{3}\text{THF}$		

Im Falle der Wolfram-Komplexe wird im Massenspektrum nur jeweils ein koordiniertes Halogenatom gefunden, die CHN-Analyse zeigt jedoch zwei Halogenatome an. Während der Anregung im FAB<sup>+</sup>-Spektrometer könnte ein Atom abdissoziiert sein.

Das Filtrat der Reaktion aus der Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{V}(\text{acac})_3$  wurde auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 5 mL abs. Hexan versetzt. Nach Lagerung bei 4 °C bildeten sich rote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{V}(\text{acac})_3$  (Summenformel:  $\text{VC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ ). Damit konnte nur das eingesetzte Edukt  $\text{V}(\text{acac})_3$  kristallisiert werden (Abbildung 44). Die Struktur ist schon im Jahr 1969 erstmalig bestimmt worden.<sup>81</sup>

Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen im Vergleich mit bekannten Literaturwerten (alles Raumtemperatur-Messungen) sind in Tabelle 30 gegeben. Alle Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Der vermessene Kristall kristallisierte in der Raumgruppe *Pbca* und wurde bei Tieftemperatur vermessen (153 K). Die Struktur konnte bis zu einem R1-Wert von 3,80 % verfeinert werden (die R-Werte für die publizierten Kristalle variieren von 4,40 bis 10,20 %).



**Abbildung 44: Struktur von  $V(acac)_3$ ; Elipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: V (grün), C (grau) und O (rot).**

**Tabelle 30: Raumgruppen und ausgewählte Bindungslängen [Å] für  $V(acac)_3$  mit Vergleichsdaten aus der Literatur**

	Raumgruppe	$d(V-O)$	$d(C-O)$	$d(C-C)$
$V(acac)_3^a$	<i>Pbca</i>	1,964-2,004	1,264-1,286	1,373-1,398
Lit: $V(acac)_3^{b,81}$	<i>Pcab</i>	1,977-1,995	1,233-1,267	1,350-1,408
Lit: $V(acac)_3^{c,81}$	<i>P21/n</i>	1,968-2,003	1,233-1,306	1,358-1,418
Lit: $V(acac)_3^{d,82}$	<i>Pcab</i>	1,966-1,991	1,257-1,268	1,363-1,389

(Die Standardabweichungen für die Bindungslängen betragen maximal [Å]: a = 0,002; b = 0,021 c = 0,023 und d = 0,004)

Das Produkt der Umsetzung von  $N_3S$  mit  $MoCl_5$  wurde auf die katalytische Bromierungs-Aktivität hin untersucht. Es konnte für den Precursor  $MoCl_5$  ohne Hinzugabe vom Ligand  $N_3S$  keine Aktivität ermittelt werden. Für das Produkt ist im Vergleich zur Blindprobe aber eine Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 10 zu beobachten (Tabelle 31).

**Tabelle 31: Geschwindigkeitskonstanten der Bromierungsreaktion für das Produkt aus der Umsetzung von MoCl<sub>5</sub> mit N<sub>3</sub>S, k [1/min] ( $\Delta^{597}$ : 150-285 min,  $\Delta^{430}$ : 30-195 min)**

	N <sub>3</sub> S + MoCl <sub>5</sub>	MoCl <sub>5</sub>	Phenolrot
$\lambda_{\max}$ 597 nm	0,002370	-	
$\lambda_{\max}$ 430 nm	0,001756	-	0,000184

In Tabelle 32 sind Vorschläge für die Zusammensetzung der Produkte aus den Umsetzungen der non-Oxo-Precursoren mit N<sub>3</sub>S zusammengefasst. Die Oxidationsstufe der Metallzentren wurde teilweise darüber bestimmt, ob ein EPR-Signal detektiert werden konnte (entspricht dann Mo(V) bzw. V(IV)). Zur Absättigung der Koordinationsumgebung am Metall können THF-Moleküle aus dem verwendeten Lösungsmittel dienen.

**Tabelle 32: Vorschläge der Zusammensetzungen für die Produkte aus den Umsetzungen von N<sub>3</sub>S mit non-Oxo-Precursoren**

Precursor	Produkt-Zusammensetzung
WCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	[WCl <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> S)] <sup>+</sup>
WCl <sub>4</sub> (dme) <sub>2</sub>	[WCl <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> S)] <sup>+</sup>
MoCl <sub>5</sub>	[MoCl(N <sub>3</sub> S)] <sup>3+</sup>
MoCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	[MoCl <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> S)]
MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	[MoCl(N <sub>3</sub> S)] <sup>3+</sup>
VCl <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	[VCl(N <sub>3</sub> S)] <sup>2+</sup>
V(acac) <sub>3</sub>	[V(N <sub>3</sub> S)(acac)(thf)] <sup>2+</sup>
VBr <sub>3</sub> (thf) <sub>3</sub>	[VBr(N <sub>3</sub> S)] <sup>2+</sup>
VCl <sub>2</sub> (tmeda) <sub>2</sub>	[VCl(N <sub>3</sub> S)]

### F.3. Synthese des Liganden $N_3S_{ar}$ und Umsetzungen mit Precursoren

#### F.3.1. Synthese des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin $N_3S_{ar}$

Bei dem Liganden  $N_3S_{ar}$  handelt es sich um eine Variante des Liganden  $N_3S$ : Der Ethanthiol-Arm ist durch einen Mercaptobenzyl-Arm ersetzt worden. Es liegen ebenso wie bei  $N_3S$  drei Stickstoff- und eine Schwefel-Funktion für die Koordination an Mo und V vor.

Der Ligand  $N_3S_{ar}$  stand, an der Schwefelfunktion mit einer Cyanoethylgruppe geschützt, zur Verfügung und musste vor dem Einsatz nur noch entschützt werden (Abbildung 45). Es wurden einige Entschützungsreagentien ausprobiert: NaOMe,  $K_2CO_3$  und  $NaBH_4$  in DMF<sup>83</sup>,  $BF_3 \cdot Et_2O$ <sup>84</sup> oder  $NH_4OH$ <sup>85</sup>. Die Produkte zeigten stets noch die Signale für Methylenprotonen der Schutzgruppe bei  $\sim 3,2$  und  $\sim 2,7$  ppm (in DMSO- $d_6$ ); die Schutzgruppe konnte mit diesen Agentien nicht entfernt werden.

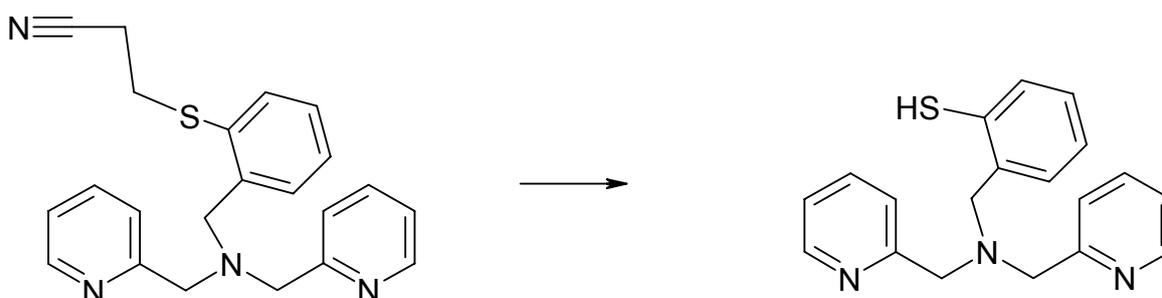


Abbildung 45: Geschützter Ligand  $N_3S_{ar}$  (links) und entschützter Ligand  $N_3S_{ar}$  (rechts)

Die Cyanoethylschutzgruppe konnte schließlich erfolgreich mit  $KOtBu$  in THF abgespalten werden. Das NMR-Spektrum zeigte keine Signale mehr für die Schutzgruppe, die Signale für den Liganden  $N_3S_{ar}$  waren unverändert. Der Ligand wurde geschützt, ungeschützt, mit und ohne Überführung in das Lithiumsalz mit Metall-Precursoren umgesetzt und die erhaltenen Produkte charakterisiert. Einige  $^1H$ -NMR-Spektren wiesen nur sehr schwache Signale auf, möglicherweise verursacht durch paramagnetische Störungen. Integration und genaue Zuordnungen der Signale waren nicht immer möglich.

#### F.3.2. Umsetzungen von Mo-Precursoren mit $N_3S_{ar}$

$MoO_2(acac)_2$  wurde auf unterschiedliche Weise mit dem Liganden umgesetzt: Einsatz des geschützten Liganden, als Lithiumsalz aktiviert, und ohne Aktivierung.

Zunächst wurden die Produkte mit der IR-Spektroskopie untersucht (Tabelle 33). Der Vergleich mit dem entschützten Liganden  $N_3S_{ar}$  zeigt, dass charakteristische Banden verschoben sind, was für eine Koordination des Liganden an Molybdän spricht. Die

Verschiebungen betragen für die C=N Valenzschwingung nur 1-8  $\text{cm}^{-1}$ , für die C-S Valenzschwingung dagegen signifikante 6-27  $\text{cm}^{-1}$ . Während die Verschiebungen der Mo=O Valenzschwingungen für das Produkt aus der Umsetzung des geschützten Liganden mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  im Bereich der Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrometers liegen (4  $\text{cm}^{-1}$ ), sind diese für die beiden anderen Produkte meist signifikant (2-20  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabelle 33: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte der Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]**

	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$	Geschützt. $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ (Li aktiv.) + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1615	1607	1614	1611
	1533	1527	1528	1528
$\nu(\text{C}-\text{S})$	1464	1437	1458	1446
$\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$	1157	1162	1180	1161
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1037	1023	1059	1028
$\delta(\text{ar. C}-\text{H})$	761	767	769	764
$\nu(\text{Mo}=\text{O})$		936, 901	945, 904	952, 898

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das Produkt aus der Umsetzung von nicht aktiviertem  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  zeigte eine Aufspaltung der aromatischen Signale in 12 diskrete Signale; alle Protonen am Phenyl- und den beiden Pyridinringen sind demnach magnetisch inäquivalent. Dies wurde auch für ein analoges System (Thiolgruppe durch OH ersetzt) beobachtet.<sup>75</sup> Die sechs Methylenprotonen des Liganden im Produkt sind gleichfalls inäquivalent; es werden sechs Resonanzen im Bereich 5,2 – 3,9 ppm detektiert (im freien Liganden nur zwei Resonanzen). Auch bei den beiden anderen Produkten sind die Resonanzen im Vergleich zum Liganden verschoben, so dass von einer Koordination des Liganden an Molybdän auszugehen ist (Tabelle 34).

Tabelle 34:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Signale für die Produkte der Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  [ppm]

	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$	Geschützt. $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ (Li aktiv.) + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ + $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
$\text{CH}_2$	4,35 s 3,75 s	4,82 d 3,89 d 3,78 d	4,00 s 3,90 s	5,19 d; 4,87 d 4,64 d; 4,34 d 4,20 d; 3,95 d
ar. CH	7,43-6,94 m  7,90 m 8,43 t 8,82 d	7,25 d 7,42 m; 7,32 7,64 d; 7,52 m 7,88 d 8,78 d	8,66-7,08 m	6,88 t 7,21 m; 7,16 m 7,44 d; 7,34 d 7,60 m; 7,53 t 8,18 t; 7,74 d 8,97 m; 8,79 m

Aus der Elementaranalyse ließ sich keine plausible Formulierung für das Produkt herleiten. Das Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ) der Umsetzung von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  mit dem geschützten Liganden zeigt ein Signal für  $[\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{MoO}_2]^+$  ( $m/z$  448) und damit Koordination bei gleichzeitiger Entschützung.

Interessanterweise konnte für das Produkt aus der Umsetzung des Liganden mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ohne vorherige Aktivierung als Lithiumsalz sowohl ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 34) als auch ein EPR-Spektrum erhalten werden. Hier liegt offenbar ein Produktgemisch vor. Die isotropen EPR-Parameter des paramagnetischen Nebenproduktes ( $g_0 = 1,948$ ;  $A_0 = 47 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) deuten auf einen Komplex mit einem  $\text{Cl}_4$  bzw.  $\text{N}_2\text{Cl}_2$  – Ligandensatz hin.<sup>58</sup>

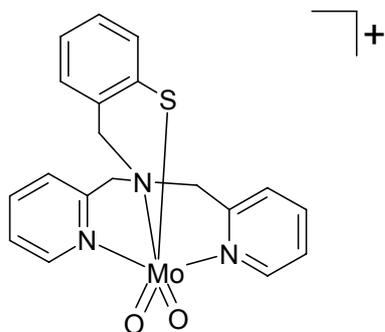


Abbildung 46: Strukturvorschlag für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Die Produkte aus ausgewählten Umsetzungen wurden auf ihre Aktivität in der Oxo-Transfer-Katalyse untersucht (Erläuterung zur Methode siehe Kapitel E.3): Sie sind bezüglich der Überführung von  $\text{PPh}_3$  in  $\text{OPPh}_3$  inaktiv. Auf der Grundlage der oben skizzierten Ergebnisse wird für das Hauptprodukt mit  $\text{Mo(VI)}$  der in Abbildung 46 gezeigte Strukturvorschlag gemacht. Insbesondere die IR-Spektren zeigen, dass eine  $\text{MoO}_2^{2+}$ -Einheit vorliegt.

### F.3.3. Umsetzungen von V-Precursoren mit N<sub>3</sub>S<sub>ar</sub>

Als Vanadium-Precursoren für die Umsetzungen mit dem Liganden N<sub>3</sub>S<sub>ar</sub> dienten VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> und VOSO<sub>4</sub>.

Eine Auswahl an charakteristischen IR-Banden für die erhaltenen Produkte ist in Tabelle 35 zusammengestellt. Im Vergleich zum freien Liganden treten für charakteristische Banden Verschiebungen auf, die für eine Koordination des Liganden an das Vanadium sprechen. Die Verschiebungen betragen für die C=N Valenzschwingung 7-8 cm<sup>-1</sup>. Die Verschiebungen der C=C und C-H Deformationsschwingungen (out of plane) liegen innerhalb der Auflösungsgrenze des Spektrometers (4 cm<sup>-1</sup>), während die C-H Deformationsschwingungen mit 4-26 cm<sup>-1</sup> signifikant ausfallen. Die Verschiebungen der V=O Valenzschwingungen für die Produkte fallen mit 14-49 cm<sup>-1</sup> ebenso deutlich aus und deuten auf eine signifikante Veränderung der Koordinationsumgebung im Vergleich zum eingesetzten Vanadium-Precursor hin.

**Tabelle 35: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte der Umsetzungen von N<sub>3</sub>S<sub>ar</sub> mit V-Precursoren [cm<sup>-1</sup>]**

	N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub>	N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> + VOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> + VO(acac) <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> S <sub>ar</sub> + VOSO <sub>4</sub>
v(C=N)	1615	1608	1607	1608
v(C-S)	1464	1484, 1433	1462, 1434	1463, 1434
γ(C=C, C-H)	1157	1158	1161	1161
δ(C-H)	1037	1057, 1026	1034, 1024	1033, 1025
δ(ar. C-H)	761	768, 735	777, 764, 748	777, 764, 748
v(V=O) (Edukt)		976 (990)	953 (998)	954 (1003)

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für die Produkte aus den Umsetzungen mit VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> und VO(acac)<sub>2</sub> zeigen wegen des Paramagnetismus der Verbindungen nur sehr schwache Signale (Tabelle 36). Dennoch können Verschiebungen der aromatischen Resonanzen von ~ 0,2 ppm ausgemacht werden. Die aliphatischen Signale sind ebenso verschoben; im Spektrum des Produktes aus der Umsetzung mit VO(acac)<sub>2</sub> zeigen sie zusätzlich eine Aufspaltung: alle sechs Methylenprotonen (und damit die drei Arme des Liganden) sind magnetisch inäquivalent.

**Tabelle 36:**  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit V-Precursoren [ppm]

	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{VO}(\text{acac})_2$
<b>CH<sub>2</sub></b>	4,35 s 3,75 s	4,13 s 3,85 s	4,13 s 4,02 s 3,90 s
<b>ar.</b>	7,43-6,94 m	7,87-7,19 m	8,66-7,04 m
<b>CH</b>	7,90 m 8,43 t 8,82 d	8,57 s	

Die Ergebnisse der Elementaranalysen konnten nur im Falle der Umsetzung mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  mit einer plausiblen Formulierung des Produktes in Übereinstimmung gebracht werden (Tabelle 37).

**Tabelle 37:** Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und  $\text{VO}(\text{acac})_2$

	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	$\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{VO}(\text{acac})_2$
vorgeschlagene Zusammensetzung	$\text{VOCl}(\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}) \cdot 4\text{LiCl}$	$[\text{VO}(\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}})]^+ \cdot 3\text{CH}_3\text{OK}$
gefunden:	H 3,47; C 38,72; N 7,52	H 3,66; C 42,25; N 8,70; S 5,03
berechnet:	H 3,07; C 38,65; N 7,12	H 4,56; C 44,22; N 7,04; S 5,36

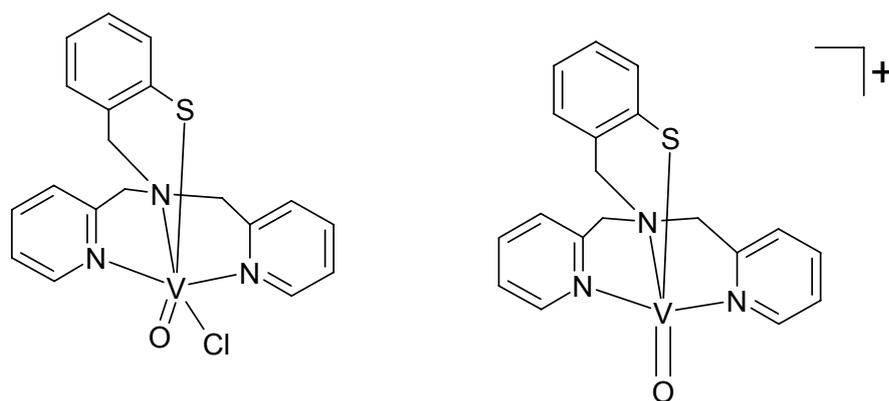
Für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  konnten EPR-Spektren erhalten werden (Tabelle 38). Die Oxidationsstufe des Vanadiums blieb im Laufe der Reaktion somit unverändert. Ein Literaturwert für den  $A_0$ -Parameter für einen  $\text{VOCl}$ -Komplex mit  $\text{N}_3\text{S}$ -Ligandensatz war nicht verfügbar: Allerdings liegt der ermittelte  $A_0$ -Wert von  $100 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  im erwarteten Bereich. Komplexe mit ähnlichen  $A_0$ -Werten sind:  $\text{VOCl}(\text{N}_2\text{S}_2)$  ( $111 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>86</sup>,  $\text{VO}(\text{N}_2\text{SO})$  ( $92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>87</sup> und  $\text{VOCl}(\text{ONS})$  ( $94\text{-}101 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>88</sup>.

Die Hyperfeinkopplungskonstante  $A_0$  von  $85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  für das Produkt aus der Umsetzung mit  $\text{VO}(\text{acac})_2$  unterstützt die Ergebnisse der Elementaranalyse: Ein Vergleich mit Literaturwerten lässt auf einen  $\text{VO}$ -Komplex mit  $\text{N}_3\text{S}$ -Ligandensatz schließen.<sup>76</sup>

**Tabelle 38: Isotrope EPR-Parameter für die Produkte aus den Umsetzungen von  $N_3S_{ar}$  mit V-Precursoren**

	$N_3S_{ar} + VOCl_2(thf)_2$	$N_3S_{ar} + VO(acac)_2$
$g_0$	1,965	1,978
$A_0 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	100	85

Mit diesen Ergebnissen können die in Abbildung 47 gezeigten Strukturvorschläge für die Produkte aus den Umsetzungen von  $N_3S_{ar}$  mit  $VOCl_2(thf)_2$  und  $VO(acac)_2$  aufgestellt werden. Bei beiden Komplexen handelt es sich um Vanadium in der Oxidationsstufe +IV. Für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_3S_{ar}$  mit  $VOCl_2(thf)_2$  kann ein neutraler Ligand formuliert werden, da sich die Gegenwart eines Chlorid-Ions aus dem Ergebnis der Elementaranalyse ergibt (Abbildung 47 links). Für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_3S_{ar}$  mit  $VO(acac)_2$  dagegen konnte kein Gegenion bestimmt werden (Abbildung 47 rechts).

**Abbildung 47: Strukturvorschläge für die Produkte aus den Umsetzungen von  $N_3S_{ar}$  mit  $VOCl(thf)_2$  (links) und  $VO(acac)_2$  (rechts)**

## F.4. Synthese des Liganden $N_2S$ und Umsetzungen mit Precursoren

### F.4.1. Synthese des Liganden N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid $N_2S$

Für die Synthese von  $N_2S$  sind in der Literatur verschiedene Syntheserouten dokumentiert.<sup>89,90</sup> Während die Bildung der Amid-Bindung aus dem Chlorid der Picolinsäure mit einem Disulfid des 2-Aminothiophenols möglich ist, wird auch über eine Knüpfung der Bindung ohne Einsatz des Disulfides berichtet. Beide Varianten wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mehrfach durchgeführt: Leider konnte der Ligand nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Vermutlich gab es bei der Überführung der Picolinsäure in das entsprechende, stark hydrolyse-empfindliche Chlorid Probleme, obwohl auch für diese Reaktion verschiedene Syntheserouten und –ansätze probiert worden sind (Überführung in das Chlorid durch Thionylchlorid und Oxalylchlorid).

Das gewünschte Produkt konnte schließlich in höheren Ausbeuten über eine Synthese mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid erhalten werden.<sup>91</sup> DCC wird zur Knüpfung von Amid-Bindungen in Peptiden eingesetzt, um die entsprechenden Säuren zuvor zu aktivieren (Abbildung 48).

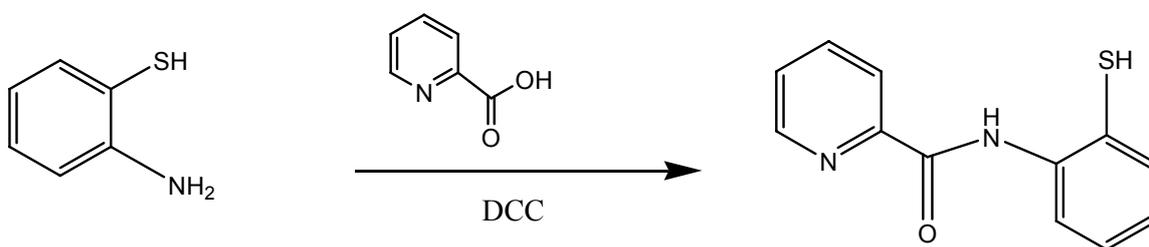
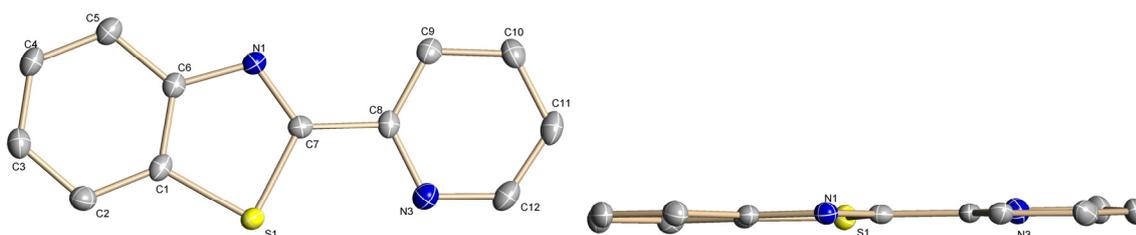


Abbildung 48: Syntheseweg für  $N_2S$

Aus den Syntheseversuchen zur Darstellung des Liganden  $N_2S$  konnten drei Nebenprodukte mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert werden. Aus dem Ansatz der Synthesemethode III (Syntheseweg über Picolylchlorid und 2-Aminothiophenol) zur Synthese von  $N_2S$  (Direktsynthese ohne Schutzgruppe an der Thiolfunktion) konnten Kristalle isoliert werden, bei denen es sich um ein Thiazol-Derivat handelt (Abbildung 49). Über Thiazolbildung bei Einsatz von Aminothiophenolen wird u.a. bei Farahbakhsh und Chakravorty *et al.* berichtet.<sup>92,93</sup>



**Abbildung 49: Struktur des Thiazols; Elipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), N (blau) und S (gelb).**

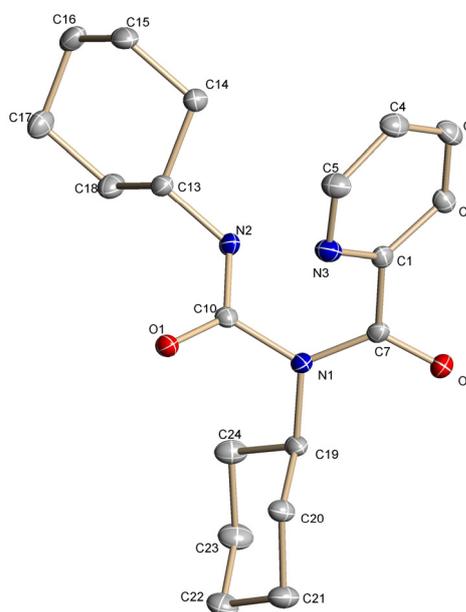
Die Bindungsabstände sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten (Tabelle 39).

**Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für das Thiazolsystem**

	$d(\text{N3-C8})$	$d(\text{C8-C7})$	$d(\text{C7-N1})$	$d(\text{N1-C6})$	$d(\text{C7-S1})$	$d(\text{S1-C1})$
Thiazol	1,336	1,471	1,306	1,390	1,742	1,743
Lit <sup>92</sup> : Thiazol	1,347	1,432	1,269	1,401	1,727	1,732

Die Methode II (Synthese über Picolinsäure/DCC und 2-Aminothiophenol in Dichlorethan) zur Synthese des Liganden  $\text{N}_2\text{S}$  lieferte das in Abbildung 50 gezeigte DCC-Derivat als Nebenprodukt. Gut zu erkennen ist der sesselförmige Cyclohexyl-Ring (C13-C18, C19-C24) und der planare Pyridinring (C1-N3). Das DCC ist zum Harnstoffderivat oxidiert worden und es hat sich eine Amidbindung zwischen diesem und der Picolinsäure gebildet.

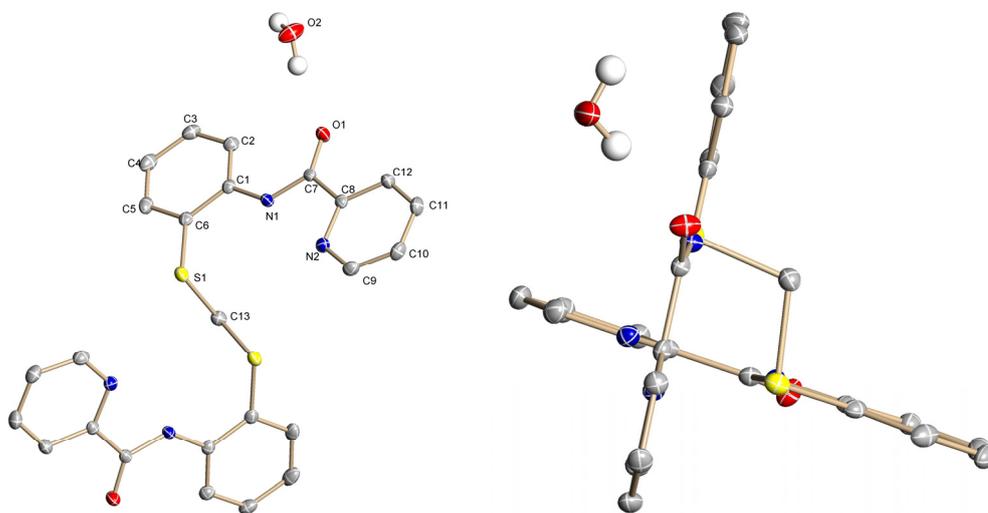
Auch aus der Produktfraktion der säulenchromatographischen Aufreinigung der Synthese von  $\text{N}_2\text{S}$  nach Methode I (Synthese über Picolinsäure/DCC und



**Abbildung 50: Struktur des DCC-Derivates, Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), N (blau) und O (rot).**

2-Aminothiophenol in Dichlormethan) konnten Kristalle isoliert werden, bei denen es sich um  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 51) handelte. Zwei Einheiten des Liganden  $\text{N}_2\text{S}$  sind an den Schwefelfunktionen über eine Methylengruppe (C13) verbrückt, die vermutlich dem

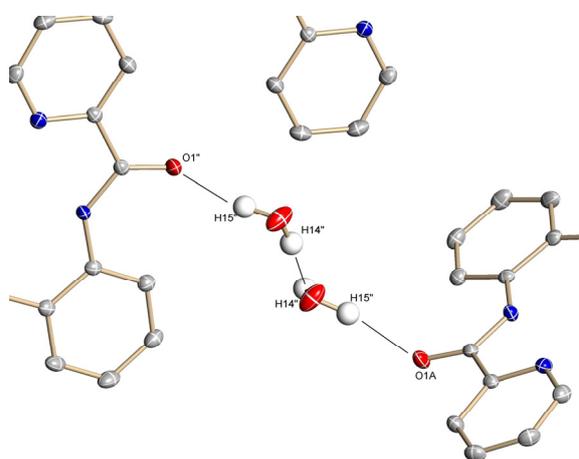
Lösungsmittel Dichlormethan entstammt. In Dichlorethan als Lösungsmittel wurde der Ligand nicht erhalten.



**Abbildung 51: Struktur von  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$ , Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), N (blau), S (gelb) und O (rot).**

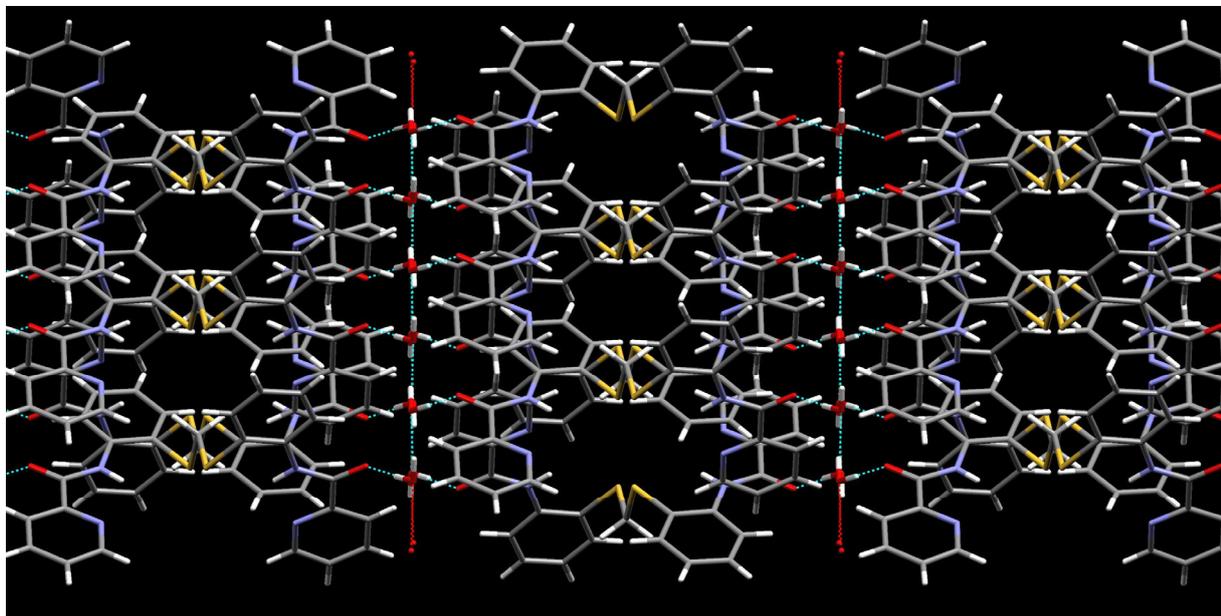
Es sind mehrere Vanadium-, Kobalt- und Eisenkomplexe des Liganden  $\text{N}_2\text{S}$  bekannt.<sup>54,89,94</sup> Komplexe mit dem methylenverbrücktem Liganden  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$  sind nicht bekannt, wohl aber Nickelkomplexe mit propylenverbrücktem  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$  und Nickel- und Kupferkomplexe mit dem ethylenverbrücktem  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$ .<sup>95</sup>

Im Kristall von  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$  wird die Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert (Abbildung 53), die zwischen der Oxo-Funktion und Kristallwasser ausgebildet werden (Abbildung 52):  $d(\text{H14}\cdots\text{O2})$  1,857 und  $d(\text{H15}\cdots\text{O1})$  1,972 Å.<sup>96</sup>



**Abbildung 52: Wasserstoffbrücken in  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit**

Die Produkte aus den Umsetzungen des Liganden  $N_2S$  mit den Metallprecursoren wurden mit den folgenden Untersuchungsmethoden charakterisiert: IR-, NMR- und EPR-Spektroskopie, Elementaranalyse (Elemente C, H, N und S) und Röntgenstrukturanalyse.



**Abbildung 53:** Mercury-Ansicht einer Packung von  $N_2S-CH_2-N_2S$  und  $H_2O$ . Die Wasserstoffbrücken sind als türkis gepunktete Linien gekennzeichnet. Farbcode: C (grau), N (blau), O (rot) und S (gelb).

#### F.4.2. Umsetzungen von V-/Mo-Precursoren mit $N_2S$

Für die Umsetzungen des Liganden wurden  $VO(acac)_2$  als Vanadiumprecursor,  $MoOCl_4$  sowie  $MoO_2(acac)_2$  als Vertreter für Molybdänprecursoren verwendet. Für die Umsetzung mit  $MoO_2(acac)_2$  wurden unterschiedliche Mengen an Butyllithium eingesetzt (Methode I: 1,5 Äquivalente und Methode II: 2,0 Äquivalente Butyllithium); in Methode III wurde die Umsetzung und Synthese des Liganden in einer Eintopfsynthese durchgeführt (ohne Butyllithium, Einsatz von Picolinsäure/DCC und 2-Aminothiophenol; zu den Methoden siehe Experimenteller Teil).

Die Produkte wurden zunächst mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Eine Auswahl an charakteristischen Banden ist in Tabelle 40 aufgelistet. Signifikant ist die starke Verschiebung der  $C=O$  Valenzschwingungsbande von  $1679$  zu  $1632\text{ cm}^{-1}$  für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_2S$  mit  $MoOCl_4$ . Dies könnte darauf hindeuten, dass die Sauerstoff-Funktion an der Koordination an das Metall beteiligt ist. Für die anderen Produkte liegen diese Verschiebungen zwischen  $9$  und  $13\text{ cm}^{-1}$ . Bei Einsatz von  $MoO_2(acac)_2$  nach Syntheseweg I wird keine  $Mo=O$  Valenzschwingung beobachtet. Die N-H Deformationsschwingungsbande bei  $1516\text{ cm}^{-1}$  im Liganden  $N_2S$  wird bei den Produkten aus

den Umsetzungen mit  $\text{MoOCl}_4$  und  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach Methode I nicht beobachtet. Während diese Bande bei der Umsetzung mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach Syntheseweg II nicht verschoben ist, treten charakteristische Verschiebungen ( $11\text{-}21\text{ cm}^{-1}$ ) bei Einsatz von  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach Methode III ( $21\text{ cm}^{-1}$ ) sowie bei der Umsetzung mit  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ( $11\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Signifikante Verschiebungen der Metall=O Valenzschwingungsbanden werden nur für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach Weg III ( $9\text{-}14\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet, was auf eine Änderung der Koordinationsumgebung am Molybdänzentrum hinweist.

**Tabelle 40: IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen mit  $\text{N}_2\text{S}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]**

$\text{N}_2\text{S}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{M}=\text{O})$ Produkt	$\nu(\text{M}=\text{O})$ Precursor
$\text{N}_2\text{S}$	1679	1576	1516	1441, 1427		
+ $\text{MoOCl}_4$	1632	1576		1443	915	919
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ I		1580		1419	929	934, 906
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ II	1688	1592	1515	1428	938, 907	934, 906
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ III	1666	1576	1537	1448, 1437	943, 892	934, 906
+ $\text{VO}(\text{acac})_2$	1692	1573	1527	1439, 1424	993	998

Für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach I und III konnten nur sehr schwache  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten werden, möglicherweise liegen hier Störungen durch paramagnetische Verbindungen vor. Die übrigen Produkte konnten mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden (Tabelle 41); der Vanadium(IV)-Precursor scheint zu V(V) oxidiert worden zu sein. Allerdings sind keine Verschiebungen der Signale zu beobachten, es kann also nicht auf eine Koordination des Liganden an das Vanadium geschlossen werden. Die Verschiebungen der Signale für das Produkt aus der Umsetzung mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach II sind ebenso zu gering, als dass sie auf eine Koordination hindeuteten. Lediglich die Protonen-Signale des Produktes aus der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoOCl}_4$  zeigen mit bis zu  $\sim 0,4$  ppm deutliche Verschiebungen, so dass von einer Koordination des Liganden an das Molybdänzentrum ausgegangen werden kann. Das ist in Einklang mit den Ergebnissen des IR-Spektrums für dieses Produkt.

Tabelle 41:  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_2\text{S}$  [ppm]

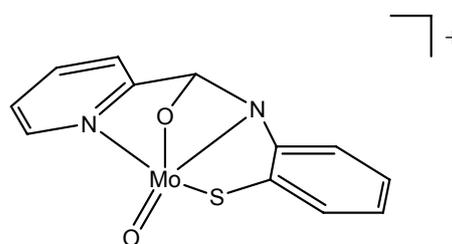
$\text{N}_2\text{S}$	N-H	aromat. C-H					
$\text{N}_2\text{S}$	10,79	8,55	8,30	8,06	7,66	7,31	7,07
+ $\text{MoOCl}_4$	10,89	8,92	8,58	8,04	7,50	7,26	6,87
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ II	10,85	8,56	8,32	8,04	7,64	7,31	7,07
+ $\text{VO}(\text{acac})_2$	10,79	8,55	8,29	8,06	7,65	7,31	7,07

Die Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte aus den Umsetzungen mit  $\text{N}_2\text{S}$  sind in Tabelle 42 aufgelistet und entsprechen in etwa den Erwartungen: gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten erhält man, wenn man in den Formulierungen der Komplexe  $\text{LiCl}$  und THF berücksichtigt.

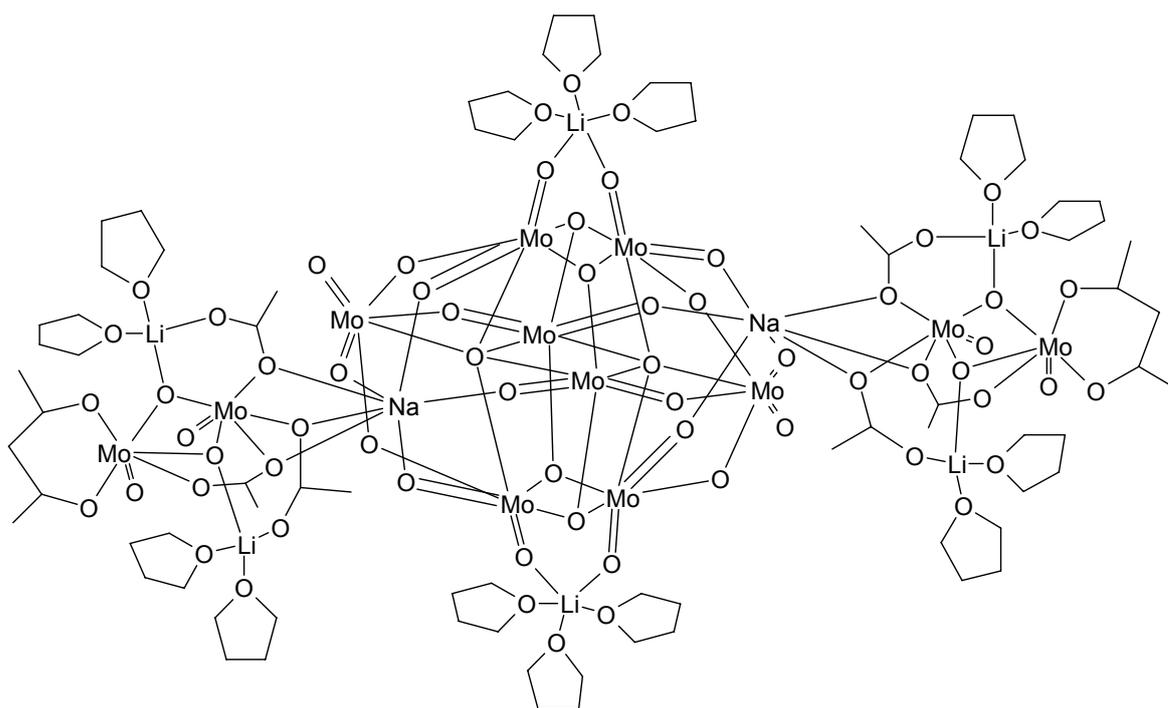
Tabelle 42: Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte der Umsetzungen von  $\text{N}_2\text{S}$ 

$\text{N}_2\text{S}$	CHN	Abweichungen
+ $\text{MoOCl}_4$	$\text{MoO}(\text{N}_2\text{S}) \cdot 3\text{THF} \cdot 6\text{LiCl}$	
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ II	$\text{MoO}_2(\text{N}_2\text{S}) \cdot 2\text{THF}$	$^{2/5}$ von $\text{N}_2\text{S}$ nur $\text{N}_2$
+ $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ III	$\text{MoO}_2(\text{N}_2\text{S}) \cdot 2\text{THF} \cdot \text{DCC}$	N zu hoch

Ein Strukturvorschlag für dieses Produkt ist in Abbildung 54 gezeigt: der Ligand  $\text{N}_2\text{S}$  koordiniert über die beiden Stickstoff-, die Schwefel- und Sauerstoff-Funktionen an eine  $\text{Mo}=\text{O}$ -Einheit.

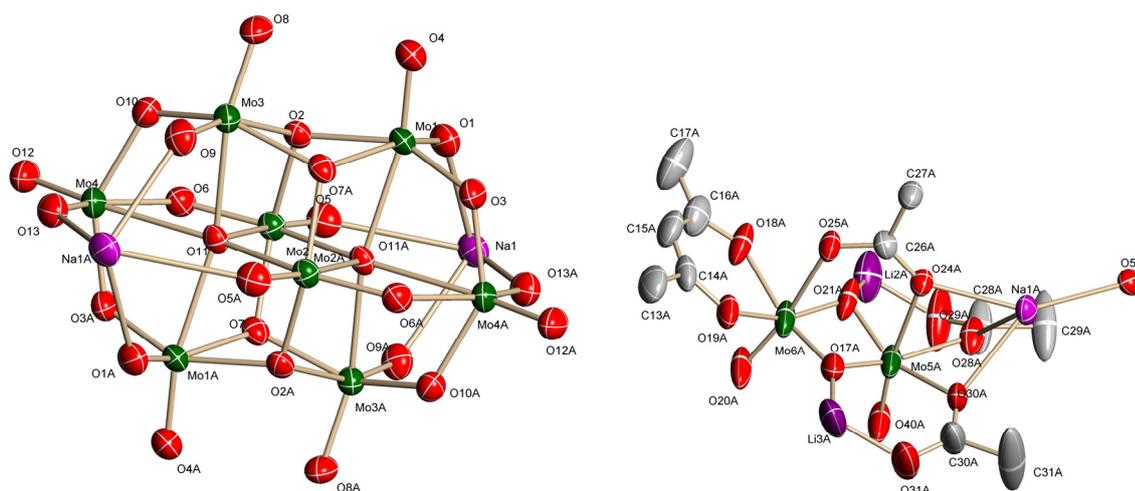
Abbildung 54: Strukturvorschlag für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoOCl}_4$ 

Aus dem Filtrat der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach Methode I konnten nach einigen Wochen Lagerung bei 4 °C orangefarbene Kristalle gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab ein Oktamolybdat (Abbildung 55). Die  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheit (mit  $\text{Mo}(\text{VI})$ ) liegt in der  $\beta$ -Form vor: ein  $\text{Mo}_6\text{O}_6$ -Ring wird von zwei  $\text{MoO}_6$ -Einheiten flankiert.<sup>97</sup> Als Gegenionen treten  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen auf, die zu THF- bzw.  $[\text{MoO}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2-(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheiten verbrücken (Abbildung 56).



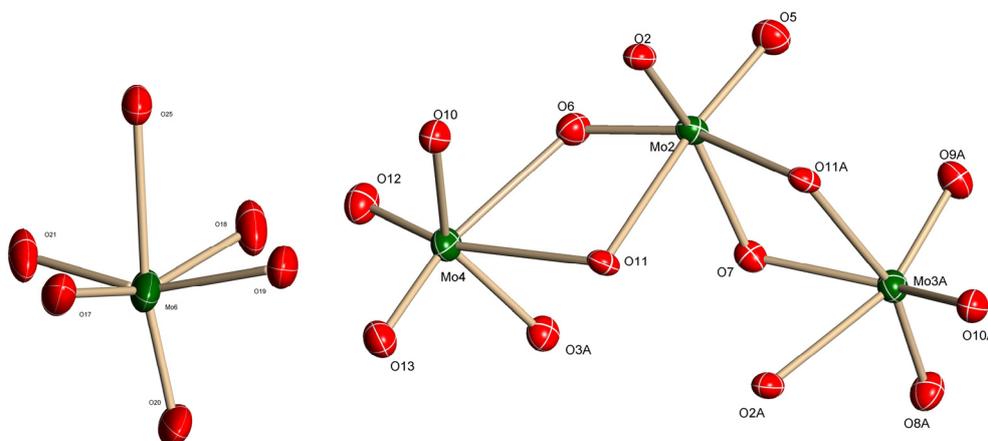
**Abbildung 55: Molekülstruktur aus der Kristallstrukturanalyse der Kristalle aus der Umsetzung  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  nach I**

Es sind mehrere  $\beta$ -Oktamolybdate mit diversen Gegenionen publiziert worden, meist über Hydrothermalverfahren synthetisiert.<sup>97,98</sup> Mit den flankierenden Einheiten  $[(\text{Li}(\text{thf})_2\text{acetat})_2[\text{MoO}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2\text{-}(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]]$  (mit Mo(V)) liegt eine bislang unbekannte Variante vor; es sind aber z.B. über Kupferkomplexe verbrückte  $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{2-}$ -Einheiten bekannt.<sup>99</sup> Die Verknüpfung über  $\text{Na}^+$ -Ionen ist von Liu *et al.* beschrieben worden.<sup>100</sup> Murray *et al.* setzten für die Synthese eines  $\beta$ -Oktamolybdates ebenso  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ein, während im Allgemeinen meist andere Mo-Quellen verwendet werden, z.B.  $\text{MoO}_3$ .<sup>101</sup>



**Abbildung 56:**  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ - (links) und  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2\text{-}(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheiten (rechts) aus der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  I, Ellipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Farbcode: Mo (dunkelgrün), Na (pink), Li (violett), C (grau), N (blau) und O (rot).

In der  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2\text{-}(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheit liegen die beiden Molybdänzentren verzerrt oktaedrisch vor; es koordinieren eine acac-Gruppe, drei Acetat-Gruppen sowie zwei



**Abbildung 57:** Mo-Umgebungen der  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2\text{-}(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ - (links) und  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheiten (rechts), Ellipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$\mu\text{-O}$ -Funktionen. Die Winkel betragen:  $\angle \text{O}25\text{-Mo}6\text{-O}20$   $170,5^\circ$  und  $\angle \text{O}25\text{-Mo}6\text{-O}17$   $81,4^\circ$  (Abbildung 57 links).

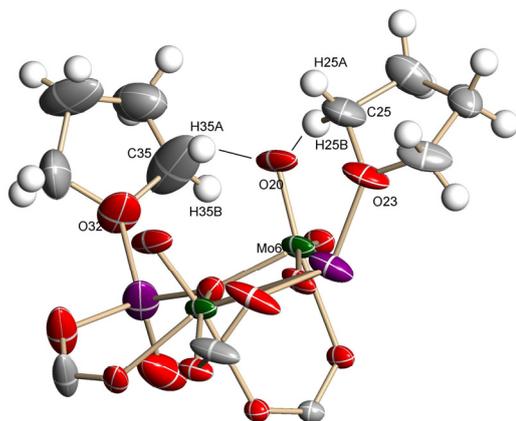
Die Molybdänatome in der  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheit liegen stark verzerrt oktaedrisch koordiniert vor, ausgewählte Winkel betragen:  $\angle \text{O}6\text{-Mo}4\text{-O}13$   $161,7^\circ$  und  $\angle \text{O}12\text{-Mo}4\text{-O}10$   $103,8^\circ$ ;  $\angle \text{O}6\text{-Mo}2\text{-O}11$   $157,6^\circ$  und  $\angle \text{O}6\text{-Mo}2\text{-O}5$   $107,0^\circ$ ;  $\angle \text{O}11\text{-Mo}3\text{-O}8$   $162,2^\circ$  und  $\angle \text{O}10\text{-Mo}3\text{-O}8$   $103,5^\circ$  (Abbildung 57 rechts).

Die Lithium-Ionen entstammen der Aktivierung des Liganden  $N_2S$  als Lithiumsalz, während die Natrium-Ionen aus der Vorstufe des Liganden  $N_2S$  herrühren (Reduktion der Disulfidbindung mit  $NaBH_4$ ).

Die Mo-O-Bindungsabstände im Oktamolybdat lassen sich in drei Bereiche einteilen: 1,688-1,753; 1,883-1,931 und 2,001-2,455 Å. Diese liegen in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Oktamolybdaten (Tabelle 43). Die Abstände zwischen benachbarten Molybdänatomen sind mit 3,205-3,215 Å ebenso im erwarteten Bereich.

**Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Abstände für das Oktamolybdat**

	Oktamolybdat [Å]	Lit <sup>101</sup> [Å]	Lit <sup>99</sup> [Å]	Lit <sup>97</sup> [Å]	Lit <sup>98</sup> [Å]
$d(\text{Mo-O})$	1,688-1,753	1,683-1,747	1,687-1,748	1,690-1,760	1,686-1,749
$d(\text{Mo-O})$	1,883-1,931	1,875-1,990	1,883-1,999	1,897-1,986	1,906-1,983
$d(\text{Mo-O})$	2,001-2,455	2,139-2,452	2,010-2,414	2,001-2,460	2,141-2,414
$d(\text{Mo}\cdots\text{Mo})$	3,205-3,215				3,206

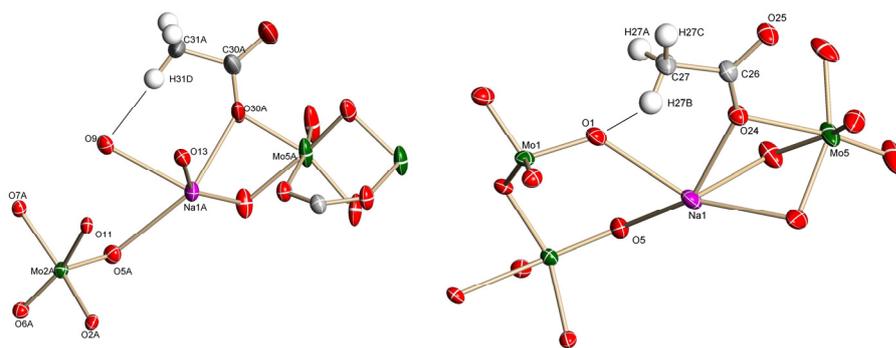


**Abbildung 58: Wasserstoffbrücken O20 $\cdots$ H35A und O20 $\cdots$ H25A. Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit**

(Abbildung 59 links) und  $d(\text{H27B}\cdots\text{O1})$  3,129 Å (Abbildung 59 rechts).

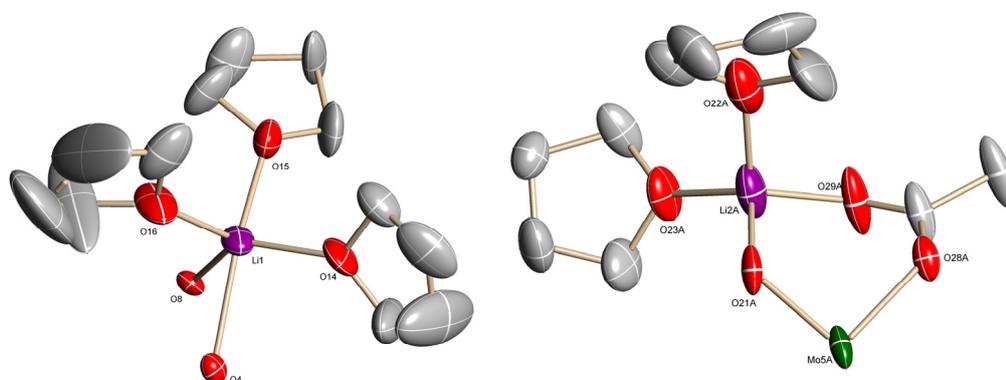
Die Struktur der  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2-(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheit wird durch Wasserstoffbrücken stabilisiert. Es bilden sich zwei Wasserstoffbrücken zwischen der Oxofunktion O20 und Wasserstoffatomen von THF-Molekülen mit folgenden Abständen aus:  $d(\text{H35A}\cdots\text{O20})$  2,830 und  $d(\text{H25A}\cdots\text{O20})$  2,648 Å (Abbildung 58).

Weitere Wasserstoffbrücken werden zwischen den Einheiten Mo- $\mu$ -Oxo-Na und Wasserstoffatomen von Methylgruppen der Actetate ausgebildet:  $d(\text{H31A}\cdots\text{O9})$  2,171



**Abbildung 59:** Wasserstoffbrücken O9...H31A (links) und O1...H27B (rechts); Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Während die Lithiumionen in den Komplexen aus der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ausschließlich tetraedrisch koordiniert sind (siehe Kapitel F.1.4), tritt Lithium hier tetraedrisch und trigonal-bipyramidal auf: Die direkt an die  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheit koordinierenden Lithiumionen sind trigonal-bipyramidal koordiniert, die Achse schließt einen Winkel von  $\sphericalangle \text{O4-Li1-O15}$   $170,5^\circ$  ein, weicht also von der idealen Geometrie ab ( $\tau = 0,90$ , Abbildung 60 links). Die Winkel  $\sphericalangle \text{O4-Li1-O8/15/16}$  liegen zwischen  $80,1$  und  $91,5^\circ$ , weichen also auch leicht vom idealen Winkel  $90^\circ$  ab.



**Abbildung 60:** Umgebung am Li-Atom der  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ - (links) und  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheiten (rechts); Elipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die an die  $[\text{OMo}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-acetat})\text{MoO}]$ -Einheit koordinierten  $\text{Li}^+$  sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Winkel liegen zwischen  $102,3$ - $117,2^\circ$  (Abbildung 60 rechts). Die Lithium-Sauerstoff-Abstände von  $1,875$ - $1,947$  Å sind vergleichbar mit denen der Umsetzung von  $\text{NS}_4$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ( $1,904$ - $1,965$  Å).

## F.5. Synthese des Liganden $N_2O_2S_2$ und Umsetzungen mit Precursoren

### F.5.1. Der Liganden Bis(thiophen-1-carbo)-*o*-phenylendiamid $N_2O_2S_2$

Der Ligand  $N_2O_2S_2$  hat sechs mögliche Funktionen, die für eine Koordination zur Verfügung stehen: zwei Stickstoff-, zwei Sauerstoff- und zwei Schwefel-Funktionen. Dieser Ligand wurde gewählt, um die Umgebung des Vanadiums im aktiven Zentrum der Nitrogenase (zweimal Sauerstoff von Homocitrat, ein Stickstoff von Histidin und drei Sulfid-Schwefel) zu modellieren. Aus sterischen Gründen ist zu erwarten, dass nicht alle Funktionen gleichzeitig koordinieren können. Zur Koordination des Amidstickstoffes ist außerdem dessen Deprotonierung erforderlich.

Dieser Ligand (Abbildung 61) war im Arbeitskreis in ausreichender Menge vorhanden. Seine Reinheit wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sichergestellt. Vor der Umsetzung mit Mo- und V-Precursoren wurde der Ligand in das Lithium-Salz überführt.

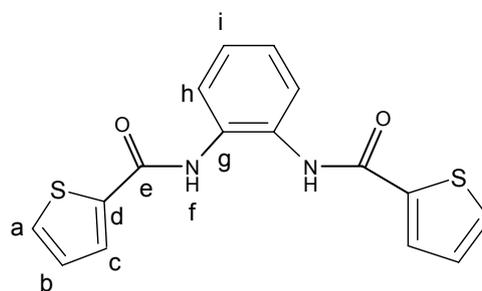


Abbildung 61: Ligand  $N_2O_2S_2$

### F.5.2. Umsetzungen von V- und Mo-Precursoren mit $N_2O_2S_2$

Aus den Umsetzungen von  $V(acac)_3$  und  $VO(acac)_2$  mit dem Liganden  $N_2O_2S_2$  konnten erst nach Einengen der Filtrate Produkte erhalten werden, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht wurden. Für beide Produkte konnten Verschiebungen der charakteristischen Banden beobachtet werden konnten: Im Falle des Produktes aus der Umsetzung von  $VO(acac)_2$  waren die Banden aber recht schwach und einige charakteristische Banden fehlten. Die Verschiebungen der Banden für die Amid-Bindung deuteten auf eine Beteiligung der Amidfunktion an der Koordination an das Vanadium hin: 3220 zu 3229/3239  $cm^{-1}$  ( $\nu(N-H)$ ), 1645 zu 1651/1640  $cm^{-1}$  ( $\nu(C=O)$ ) und 1625 zu 1600/1602  $cm^{-1}$  (Tabelle 44). Die Banden für die C-S Valenzschwingungen weisen nur geringe Verschiebungen auf, die Schwefelfunktion ist daher nicht an einer Koordination beteiligt. Die Bande der  $V=O$  Valenzschwingung ist im Produkt aus der Umsetzung von  $N_2O_2S_2$  mit  $VO(acac)_2$  signifikant, nämlich um 27  $cm^{-1}$  verschoben.

**Tabelle 44: Ausgewählte IR-Banden für die Produkte aus den Umsetzungen mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>]**

	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + V(acac) <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + VO(acac) <sub>2</sub>
v(N-H)	3220	3229	3239
v(C=O)	1645	1651	1640
v(C=C)	1625, 1595	1600, 1584	1602
δ(N-H)	1532	1520	1519
v(C-S)	1445, 1418	1450, 1427	1417
δ(C-H)	1246	1243	1256
δ(disubst. Aromat)	755, 739, 723	760, 744, 717	743, 719
v(V=O)			971

Für beide Vanadiumkomplexe konnten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten werden; eine Übersicht der Signale zeigt Tabelle 45. Die N-H-Protonen für das Produkt aus der Umsetzung mit V(acac)<sub>3</sub> sind nicht mehr zu detektieren; für das Produkt aus der Umsetzung mit VO(acac)<sub>2</sub> sind diese Signale um 1,3 ppm verschoben und sehr intensitätsschwach. Das war zu erwarten, da der Ligand als Li-Salz eingesetzt worden ist (Austausch H<sup>+</sup> gegen Li<sup>+</sup>). Bei der Umsetzung mit dem Vanadium-Precursor koordiniert der Stickstoff dann an das Vanadiumzentrum (Austausch gegen das Lithiumion). Die größten Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind für die Signale H<sub>c</sub> (7,87 zu 7,65/7,64) und H<sub>h</sub> (7,22 zu 6,78/6,76 ppm) zu beobachten und deuten auf eine Koordination des Liganden an Vanadium über die Amidfunktionen hin.

**Tabelle 45: <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) Signale für die Produkte aus den Umsetzungen mit N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> [ppm] (Nummerierung der Atome: siehe Abbildung 61)**

	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + V(acac) <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + VO(acac) <sub>2</sub>
H <sub>f</sub> (N-H)	10,13		11,42 (nur 0,6H)
H <sub>a</sub>	7,95	7,97	7,96
H <sub>c</sub>	7,87	7,65	7,64
H <sub>i</sub>	7,63	7,60	7,58
H <sub>h</sub>	7,28	7,12	7,11
H <sub>b</sub>	7,22	6,78	6,76

Die Ergebnisse aus der Elementaranalyse für die Produkte stimmen gut mit einem Komplex überein, der zusätzlich noch zwei bzw. drei Äquivalente THF und Li(acac) enthält (Tabelle 46).

Tabelle 46: Ergebnisse der Elementaranalysen für die Produkte aus den Umsetzung mit  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 

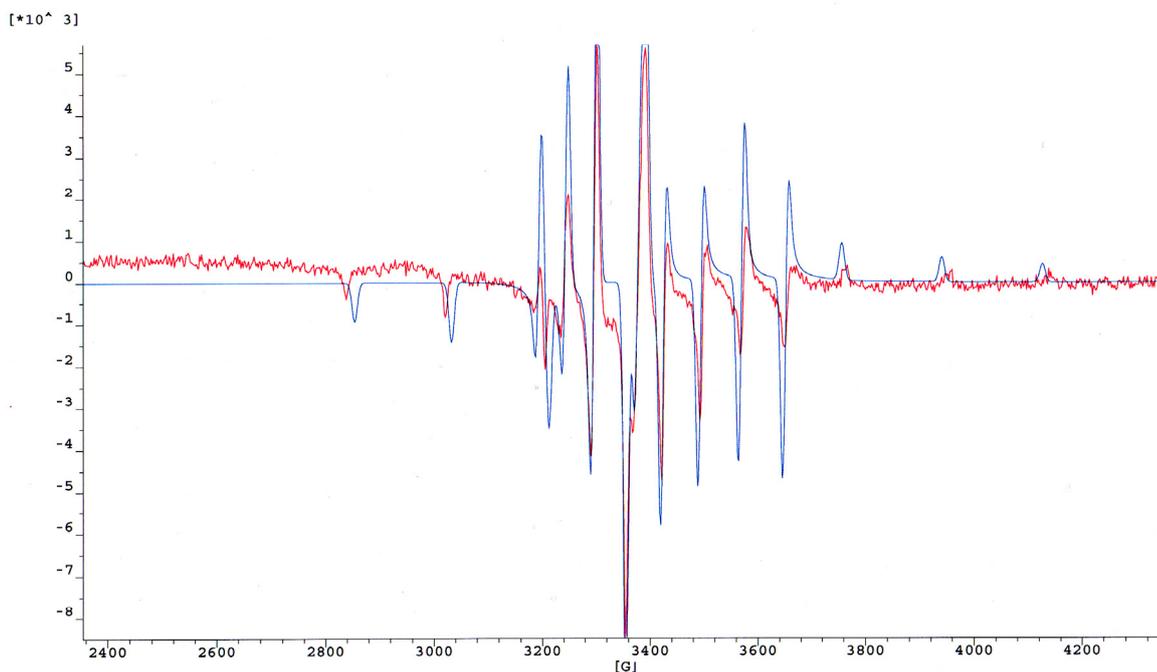
	$\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 + \text{V}(\text{acac})_3$	$\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 + \text{VO}(\text{acac})_2$
vorgeschlagene Zusammensetzung	$\text{V}(\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{THF} \cdot 3\text{Li}(\text{acac})$	$\text{VO}(\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 2\text{THF} \cdot 2\text{Li}(\text{acac})$
gefunden:	H 6,19; C 55,69; N 2,81; S 6,41	H 5,34; C 55,48; N 3,72; S 8,47
berechnet:	H 6,60; C 56,31; N 3,06; S 6,98	H 5,89; C 54,17; N 3,72; S 8,49

Für das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  mit  $\text{V}(\text{acac})_3$  konnte sowohl ein  $^1\text{H-NMR}$  als auch ein EPR-Spektrum mit charakteristischem V(IV)-Signal erhalten werden.

Die mit Hilfe einer Simulation (Abbildung 62) erhaltenen EPR-Parameter sind in Tabelle 47 aufgelistet. Der Vergleich der Hyperfeinkopplungskonstanten A mit bekannten Komplexen mit  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ligandensatz deutet auf eine Beteiligung von Stickstoff- und Sauerstoff-Funktionen an der Koordination am Vanadium hin; Schwefel scheint dabei unbeteiligt.<sup>76</sup>

Tabelle 47: EPR-Parameter für die Produkte aus den Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  mit  $\text{V}(\text{acac})_3$ 

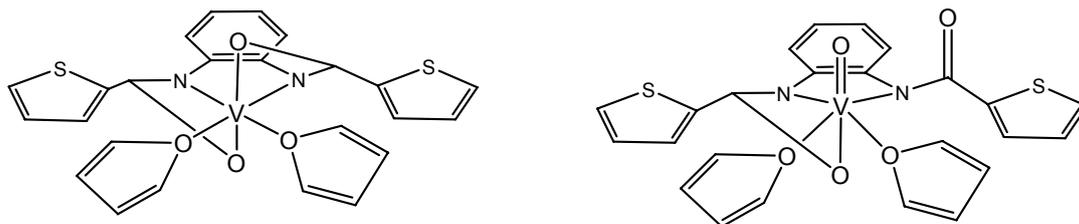
	g Produkt	g Lit: $\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>76</sup>	A [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] Produkt	A [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] Lit: $\text{N}_2\text{O}_2$ <sup>76</sup>
Isotrop	1,970	1,977	92	92
Anisotrop $\parallel$	1,945	1,955	165	166
Anisotrop $\perp$	1,980	1,988	60	56



**Abbildung 62: Gemessenes (rot) und simuliertes (blau) anisotropes EPR-Spektrum für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_2O_2S_2$  mit  $V(acac)_3$**

Das Produkt aus der Umsetzung von  $N_2O_2S_2$  mit  $VO(acac)_2$  zeigte ein charakteristisches Signal im  $^{51}V$ -NMR-Spektrum bei  $-583$  ppm. Das deutet auf eine Oxidation zum Vanadium(V) hin (möglich durch Luftsauerstoff im Lösungsmittel). Die Lage des Signals lässt auf einen Komplex mit  $N_xO_y$ -Ligandensatz schließen; Schwefel ist nicht an der Koordination beteiligt.<sup>102</sup>

Mit diesen Ergebnissen lassen sich Strukturvorschläge für die Produkte formulieren (Abbildung 63). Für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_2O_2S_2$  mit  $V(acac)_3$  wird im IR-Spektrum keine  $V=O$  Valenzschwingung gefunden. Es ergibt sich daher ein Komplex, in dem die beiden Sauerstoff- und Stickstoff-Funktionen sowie Lösungsmittelmoleküle koordinieren (Abbildung 63 links). Die Ergebnisse der Elementaranalyse für das Produkt aus der Umsetzung von  $N_2O_2S_2$  mit  $VO(acac)_2$  deuten auf die Koordination von zwei THF-Molekülen hin. Da eine weitere Position durch den Oxoliganden besetzt ist, wird vorgeschlagen, dass nur eine der Sauerstoff-Funktionen des Liganden aus der Amidgruppierung an das Metall koordiniert (Abbildung 63 rechts).



**Abbildung 63:** Strukturvorschläge für die Produkte aus den Umsetzungen von  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  mit  $\text{V}(\text{acac})_3$  (links) und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (rechts)

Für die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  wurde der Ligand nicht in das Lithiumsalz überführt. Das IR-Spektrum des Produktes zeigt keine Abweichungen zu dem des freien Liganden. Es kam also nicht zu einer Koordination des Liganden an das Molybdän; auf weitere Charakterisierungsmethoden wurde daher verzichtet.

## F.6. Synthese des Liganden NS<sub>2</sub> und Umsetzungen mit Precursoren

### F.6.1. Synthese der Komplexe von N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin NS<sub>2</sub>

Die Komplexe mit dem Liganden NS<sub>2</sub> wurden über eine Eintopf-Reaktion aus Bis(2-formylphenyl)disulfid (entsteht aus der Oxidation von zwei Äquivalenten 2-Mercaptobenzylalkohol), 2-Aminothiophenol und dem Metallprecursor dargestellt; die Disulfidbrücke wird dabei reaktiv gespalten (Reduktionsmittel ist der Metallprecursor), und es bildet sich eine Schiffbase, die das Metall koordiniert (Abbildung 64).

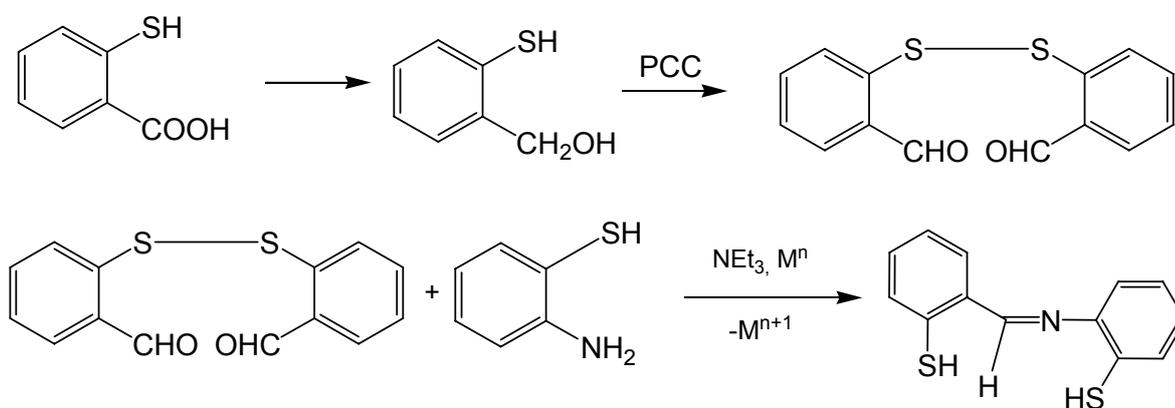


Abbildung 64: Syntheseweg für den Liganden NS<sub>2</sub>

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind alle durch paramagnetische Substanzen gestört. Neben VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>, MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> und MoCl<sub>5</sub> wurden auch die Mo(VI) Precursoren MoOCl<sub>4</sub> und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> eingesetzt.

Insgesamt ließen die durchgeführten Charakterisierungsmethoden keine zweifelsfreien Schlüsse auf die Struktur der entstandenen Komplexe zu.

Die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>2</sub> mit den Precursoren wurden mittels der IR-Spektroskopie untersucht, ausgewählte Banden sind in Tabelle 33 aufgeführt. Auffällig ist das Auftreten der S-H Valenzschwingungsbande bei ~ 2500 cm<sup>-1</sup> in allen Produkten, obwohl diese bei erfolgter Koordinierung des Liganden an das Metall nicht mehr auftreten sollte. Entweder ist es nicht zu einer Koordinierung über die Schwefelfunktion gekommen oder 2-Aminothiophenol liegt im Reaktionsansatz im Überschuss vor.

Die charakteristische C=N Valenzschwingungsbande bei ~ 1580 cm<sup>-1</sup> konnte auch nur in den Produkten aus den Umsetzungen von NS<sub>2</sub> mit VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> detektiert werden. Ungewöhnlich ist auch, dass die im Allgemeinen intensitätsstarke Mo=O Valenzschwingungsbande im Produkt aus NS<sub>2</sub> und MoOCl<sub>4</sub> nicht beobachtet wird. Die

Verschiebung der V=O Valenzschwingungsbande im Produkt aus  $\text{NS}_2$  und  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  um  $47 \text{ cm}^{-1}$  spricht dagegen für eine Koordination.

**Tabelle 48: Ausgewählte IR-Banden für die Umsetzungen von  $\text{NS}_2$  mit Mo-/V-Precursoren [ $\text{cm}^{-1}$ ]**

	$\text{NS}_2 + \text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	$\text{NS}_2 + \text{MoO}_2(\text{acac})_2$	$\text{NS}_2 + \text{MoCl}_5$	$\text{NS}_2 + \text{MoOCl}_4$	$\text{NS}_2 + \text{MoCl}_4(\text{thf})_2$
$\nu(\text{S-H})$	2498	2490	2498	2493	2497
$\nu(\text{C=N})$	1586	1582	-	-	-
$\nu(\text{C-S})$	1477, 1445	1458, 1402	1476, 1445	1476, 1444	1476, 1445
$\delta(\text{C-H})$	1173	1170	1173	1172	1173
	1073, 1037	1075, 1038	1072, 1037	1072, 1037	1079, 1037
$\delta(\text{ar. C-H})$	762	764, 726	-	804	707
$\nu(\text{M=O})$ (Edukt)	1037 (990)	946 (934), 907 (906)	-	-(919)	-

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Produkt der Umsetzung von  $\text{NS}_2$  und  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  wurden schwache Signale im Bereich der aromatischen und C=NH-Protonen gefunden: 9,06 (N-H) und 8,01-7,10 ppm ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ), die auf Bildung des Liganden  $\text{NS}_2$  und Koordination an Molybdän schließen lassen.

Das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_2$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  wurde auch mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht. Es lieferte ein schwaches, aber für V(IV) charakteristisches Signal (Tabelle 49). Die Parameter unterscheiden sich aber nicht wesentlich von denen des Eduktes. Im Falle einer Koordination einer oder beider Schwefelfunktionen an Vanadium wären niedrigere Werte für die Hyperfeinkopplungskonstante  $A_0$  zu erwarten gewesen, da das ungepaarte Elektron gut über die Schwefelatome delokalisiert werden kann.

**Tabelle 49: Isotrope EPR-Parameter für die Umsetzung von  $\text{NS}_2$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$**

	$\text{NS}_2 + \text{VOCl}_2(\text{thf})_2$	$\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$
$g_0$	1,965	1,970
$A_0 [10^{-4} \text{ cm}^{-1}]$	100	100

Das Produkt aus der Umsetzung von  $\text{NS}_2$  mit  $\text{MoOCl}_4$  wurde auf die katalytische Bromierungs-Aktivität hin untersucht. Im Vergleich zur Blindprobe und zum Precursor selbst ist eine leichte Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten zu beobachten (Tabelle 25); dem entstandenen Komplex kann daher eine geringe katalytische Aktivität zugesprochen werden.

**Tabelle 50: Geschwindigkeitskonstanten für den Test auf Bomperoxidase-Kataylse-Aktivität k [ $l^1/min$ ] ( $\Delta^{597}$ : 30-160 min,  $\Delta^{430}$ : 30-160 min)**

	NS <sub>2</sub> + MoOCl <sub>4</sub>	MoOCl <sub>4</sub>	Phenolrot
$\lambda_{max}$ 597 nm	0,0022043	0,0020356	
$\lambda_{max}$ 430 nm	0,0007890	0,00067391	0,000184

Für die Produkte aus den Umsetzungen von NS<sub>2</sub> mit MoCl<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> und MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> konnten keine katalytischen Bromierungs-Aktivitäten festgestellt werden.

Die Massenspektren der Produkte aus den Umsetzungen mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, MoOCl<sub>4</sub> und MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> lassen auf eine erfolgreiche Synthese des Liganden und Bildung der entsprechenden Komplexe oder Adduktbildung schließen. Eine Übersicht der erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 51 finden.

**Tabelle 51: Ergebnisse der Massenspektrometrie (FAB<sup>+</sup>) für die Produkte der Umsetzungen mit NS<sub>2</sub>**

	NS <sub>2</sub> + MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	NS <sub>2</sub> + MoOCl <sub>4</sub>	NS <sub>2</sub> + MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>
Zusammen- Setzung	[NS <sub>2</sub> + MoO <sub>2</sub> (thf)]	[NS <sub>2</sub> + MoO] <sup>2+</sup>	[NS <sub>2</sub> + MoCl <sub>2</sub> ]
Massepeak [m/z]	444	355	410

Gemäß den Ergebnissen der IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen war es nur bei der Umsetzung von NS<sub>2</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> zur Bildung des Liganden und dessen Koordination an das Molybdän gekommen (z.B. Detektion vom C=NH-Proton im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Die Ergebnisse der Massenspektrometrie im Falle von MoOCl<sub>4</sub> und MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> müssen daher mit Addukt-Bildung unter den Bedingungen der Aufnahme der Spektren interpretiert werden. Auf Strukturvorschläge für die Produkte wird daher verzichtet.

## F.7. Synthese des Liganden $N_5$ und Umsetzungen mit Precursoren

### F.7.1. Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl-methylen $N_5$

Das ursprüngliche Ziel war, mit dem Liganden  $N_5S$  ein Analogon zum Liganden  $N_3S$  zu synthetisieren. In  $N_5S$  sollten statt der Pyridinringe Imidazolyl-Funktionen eingeführt werden, um den Modellcharakter für die Nitrogenase zu erhöhen (Abbildung 65); in dieser koordiniert das Zentralatom (Mo/V) an eine Stickstoff-Funktion eines Histidins. Der letzte, zum  $N_5S$  führende Syntheseschritt wurde aber nicht mehr durchgeführt, da die Synthese des hierfür erforderlichen Eduktes  $N_5$  nicht erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

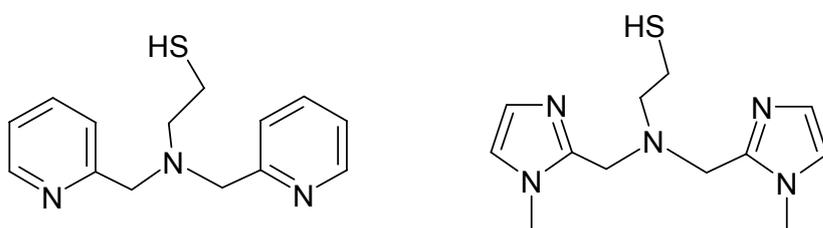


Abbildung 65: Die Liganden  $N_3S$  (links) und  $N_5S$  (rechts)

Die Synthese der Ausgangsverbindung 2-Aminomethyl-1-methylimidazol bereitete einige Schwierigkeiten: Das Produkt konnte anfangs nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Zunächst wurde der 1-Methyl-imidazolcarbaldehyd (Aldehyd) mit Hydroxylamin in das entsprechende Oxim 1-Methyl-2-imidazolyloxim überführt, was nahezu vollständig gelang (Abbildung 66).

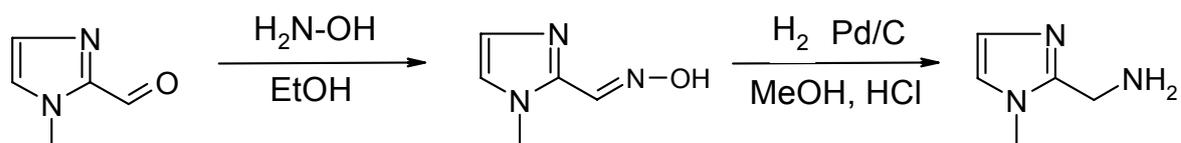
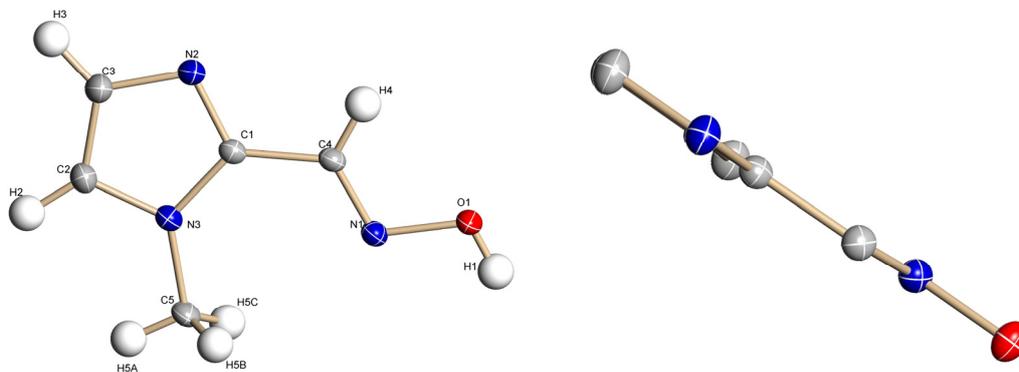


Abbildung 66: Syntheseweg für die Darstellung von 2-Aminomethyl-1-methylimidazol

Das Oxim 1-Methyl-2-imidazolyloxim wurde dann in HCl-haltiger methanolischer Lösung (HCl-Gas in abs. MeOH eingeleitet) an einem Pd/C-Katalysator mit  $H_2$  zum Amin reduziert. Für diese Synthese wurden die Reaktionsbedingungen variiert (Temperatur, Lösungsmittel, Dauer der Reduktion, Art der  $H_2$ -Einleitung), um die Ausbeute zu optimieren. Schließlich erwiesen sich folgende Bedingungen als geeignet: Lösungsmittel Methanol,  $H_2$  wird für 30 min. über die Reaktionslösung geleitet, und anschließend wird der Reaktionsansatz für 30 min. bei 65 °C Ölbadtemperatur gerührt. Wichtig war dabei, den abfiltrierten Katalysator

mehrfach mit MeOH zu waschen, denn das 2-Aminomethyl-1-methylimidazol adsorbiert stark an Pd/C.

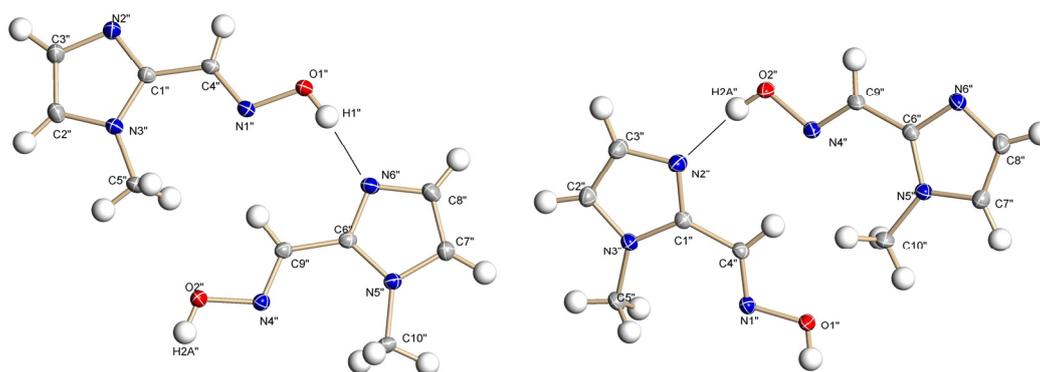
Von dem Amin und der Oxim-Vorstufe konnten Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen (1-Methyl-2-imidazolyloxim = Oxim, Summenformel:  $C_{10}H_{14}N_6O_2$ ; 2-Aminomethyl-1-methylimidazol = Amin, Summenformel:  $C_{10}H_{22}Cl_4N_6$ ) sind in Abbildung 67



**Abbildung 67: Ansichten des Oxims 1-Methyl-2-imidazolyloxim aus der Synthese von  $N_5$ ; Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), N (blau) und O (rot).**

und Abbildung 69 abgebildet. Von dem Oxim konnten zwei unterschiedliche Kristalle (auskristallisiert in unterschiedlichen Raumgruppen) mit analogen Molekülstrukturen erhalten werden; hier wird nur auf die monokline Struktur in der Raumgruppe  $C2/c$  eingegangen. Zwei unabhängige Moleküle des Oxims befinden sich in der Elementarzelle, die Abstände und Winkel der Bindungen sind aber vergleichbar. Das Molekül ist vollkommen planar (Abbildung 67 rechts).

Die Struktur in der Zelle wird stabilisiert durch Wasserstoffbrücken, die sich zwischen den beiden unabhängigen Molekülen ausbilden:  $d(H1 \cdots N6)$  1,865 und  $d(H2A \cdots N2)$  1,874 Å (Abbildung 68).



**Abbildung 68:** Wasserstoffbrücken im Kristall des Oxims:  $d(\text{H1}\cdots\text{N6})$  1,865 und  $d(\text{H2A}\cdots\text{N2})$  1,874 Å; Elipsiode entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Ausgewählte Bindungslängen der beiden Moleküle sind in Tabelle 52 aufgeführt.

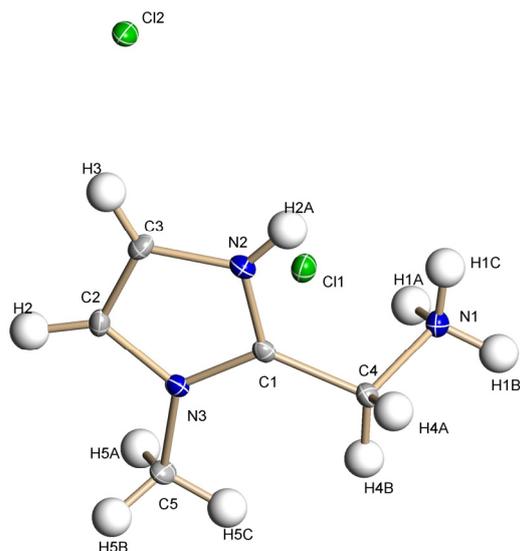
**Tabelle 52:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] für das Oxim und das Amin

	$d(\text{C4-N1})$	$d(\text{C1-C4})$	$d(\text{N2-C3})$	$d(\text{C3-C2})$	$d(\text{C2-N3})$	$d(\text{N3-C5})$
Oxim	1,276	1,447	1,365	1,360	1,369	1,458
Oxim Lit <sup>103</sup>	1,269	1,453	1,373	1,361	1,378	1,450
Amin	1,489	1,489	1,368	1,349	1,381	1,472

Die Struktur des Oxims war noch nicht in der Kristalldatenbank CCDC hinterlegt (Stand Nov. 2003), es ist aber eine ähnliche Struktur bekannt, in der die Methylgruppe am N3 durch eine Benzylgruppe ersetzt ist.<sup>103</sup> Die Bindungsabstände sind in guter Übereinstimmung.

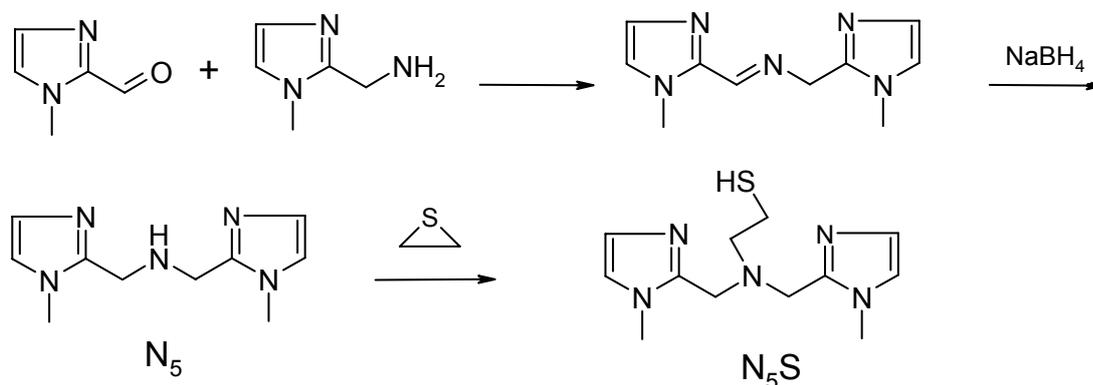
Das entsprechende Amin 2-Aminomethyl-1-methylimidazol konnte als HCl-Salz isoliert werden. Während sämtliche Bindungslängen nahezu identisch sind mit denen im Oxim, verlängert sich die Bindung  $d(\text{C4-N1})$  gegenüber dem Oxim erwartungsgemäß signifikant von 1,276 (Doppelbindung) zu 1,489 Å (Einfachbindung), siehe Abbildung 69 und Tabelle 52.

Schließlich konnte eine ausreichende Menge desamins erhalten werden, um die Synthese des Liganden **N**<sub>5</sub> zu beginnen. Die nächsten Schritte waren die Synthese der Schiffbase (Kupplung von 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol) und die anschließende Reduktion zum Liganden **N**<sub>5</sub> (Abbildung 70).



Charakteristische Merkmale für die Schiffbase sind die Imin-CH- und CH<sub>2</sub>-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Über die Aufspaltung des Signals bei ~ 4,6 ppm (CH<sub>2</sub> im entsprechenden Amin) in die Signale bei ~ 8 (Imin-CH) und ~ 3 ppm (Imin-CH<sub>2</sub>) kann der Erfolg der Synthese kontrolliert werden.

**Abbildung 69:** Ansicht desamins als HCl-Salz aus der Synthese von N<sub>5</sub>; Elipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Farbcode: C (grau), N (blau) und Cl (hellgrün).



**Abbildung 70:** Synthesewege für die Darstellung von N<sub>5</sub> bzw. N<sub>5</sub>S

Es wurden verschiedene Ansätze zur Synthese der Schiffbase getestet. Meist wurde das HCl-Salz desamins zunächst in das freie Amin überführt (mit NaOH bzw. NaHMDS) und die Reaktionen in MeOH durchgeführt. Bei allen Ansätzen wurden Produktgemische erhalten; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Produktes zeigte die erwarteten Signale bei ~ 3 und 8 ppm. Neben der gewünschten Schiffbase enthielt das Produkt noch Nebenprodukte und nicht umgesetzten 1-Methylimidazolcarbaldehyd. Die Imin-Bindung macht die beiden Imidazolyl-Systeme magnetisch inäquivalent; für die Imidazolyl-Protonen wurden jeweils separate Signale erhalten.

Für den abschließenden Syntheseschritt, die Reduktion der Schiffbase zum Amin, wurden die Reaktionsbedingungen ebenso variiert, um eine optimale Umsetzung zu erreichen. Als Reduktionsreagenzien wurden eingesetzt: Zn/Essigsäure, LiAlH<sub>4</sub> und NaBH<sub>4</sub>. Es konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden. Für den Ansatz aus der Reduktion der Schiffbase mit NaBH<sub>4</sub> traten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wieder magnetisch äquivalente Signale für die Imidazolsysteme auf, was für eine Reduktion der Iminfunktion spricht. Allerdings sind noch zusätzliche Signale im aromatischen (z.B. 7,9 ppm) und aliphatischen (z.B. 2,9 ppm) Bereich vorhanden. Es konnte kein reines Produkt isoliert werden.

Des Weiteren wurde VO(acac)<sub>2</sub> in einer Eintopfsynthese direkt mit 1-Methylimidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol umgesetzt, um einen VO-Schiffbase-Komplex zu generieren. Hierzu wurden mehrere Ansätze in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt, die Reihenfolge der zugegeben Substanzen variiert, und Ansätze mit/ohne Zugabe von Natriumacetat als Puffer für das freigesetzte HCl getestet. Vom Produkt aus der Umsetzung in MeOH/THF unter Zugabe von Natriumacetat konnte nur ein paramagnetisch gestörtes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in D<sub>2</sub>O) aufgenommen werden. Es konnten die für einen Schiffbasekomplex charakteristischen Signale bei ~ 8,3 ppm (Imin-C-H), für die Imidazolyleinheit bei ~ 4,0-3,8 ppm (Methylgruppen) und bei 2,4 ppm (CH<sub>2</sub>-Protonen) gefunden werden. Allerdings wird auch das charakteristische Signal für das Aldehyd-Proton aus nicht umgesetztem Edukt noch beobachtet.

Das Produkt wurde mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht und lieferte die folgenden isotropen (RT, DMSO) Parameter:  $g_0 = 1,97$  und  $A_0 = 95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Der recht hohe Wert der Hyperfeinkopplungskonstanten deutet auf nicht umgesetztes VO(acac)<sub>2</sub> hin.<sup>76</sup> Dagegen konnten im IR-Spektrum die für eine Koordination charakteristischen Verschiebungen im Vergleich zu den Edukten beobachtet werden, die V=O Valenzschwingungsbande verschiebt sich von 998 zu 976 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 53). Die Bande der N-H Valenzschwingung tritt im Produkt nicht mehr auf, was auf eine Bildung der Schiffbase hindeutet. Die C=C und C=N Valenz- sowie C=C und C-H Deformationsschwingungsbanden sind um 5-10 cm<sup>-1</sup> verschoben.

**Tabelle 53: IR-Banden für das Produkt der Eintopfsynthese mit VO(acac)<sub>2</sub> [cm<sup>-1</sup>]**

	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C, C=N})$	$\gamma(\text{C=C, C-H})$	$\delta(\text{ar. C-H})$	$\nu(\text{V=O})$ Produkt	$\nu(\text{V=O})$ Precursor
Amin	1605	1572, 1525	1034	776, 745		
Produkt		1577, 1520	1024	762	976	998

Auf einen Strukturvorschlag für das erhaltene Produkt aus dieser Eintopfsynthese wird verzichtet, da die durchgeführten Charakterisierungsmethoden nicht ausreichend sind.

Die Synthesen bzw. Aufreinigungen von  $\mathbf{N}_5$  und  $\mathbf{N}_5\mathbf{S}$  konnten nicht befriedigend abgeschlossen werden, Umsetzungen von V- und Mo-Precursoren mit reinen Liganden  $\mathbf{N}_5$  und  $\mathbf{N}_5\mathbf{S}$  wurden daher nicht durchgeführt.

## G. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Komplexen des Molybdäns und Vanadiums mit Liganden, die über Stickstoff- und Schwefelfunktionen verfügen und damit die koordinative Umgebung des Mo und V in Oxotransferenzymen (mit Molybdopterin im Kofaktor) und in den Nitrogenasen modellieren. Hierzu wurden die in Abbildung 71 zusammengestellten, im Rahmen der Arbeit synthetisierten oder teilsynthetisierten Liganden mit den Precursorverbindungen  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$ ,  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{VO}(\text{O}i\text{Bu})_3$ ,  $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ,  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ ,  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{V}(\text{acac})_3$  und  $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$  umgesetzt. Ausgewählte Untersuchungen mit  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$ ,  $\text{WCl}_4(\text{dme})_2$  wurden einbezogen: in einigen Oxotransferasen mit Molybdän-Kofaktoren ist das Mo durch W ersetzt.

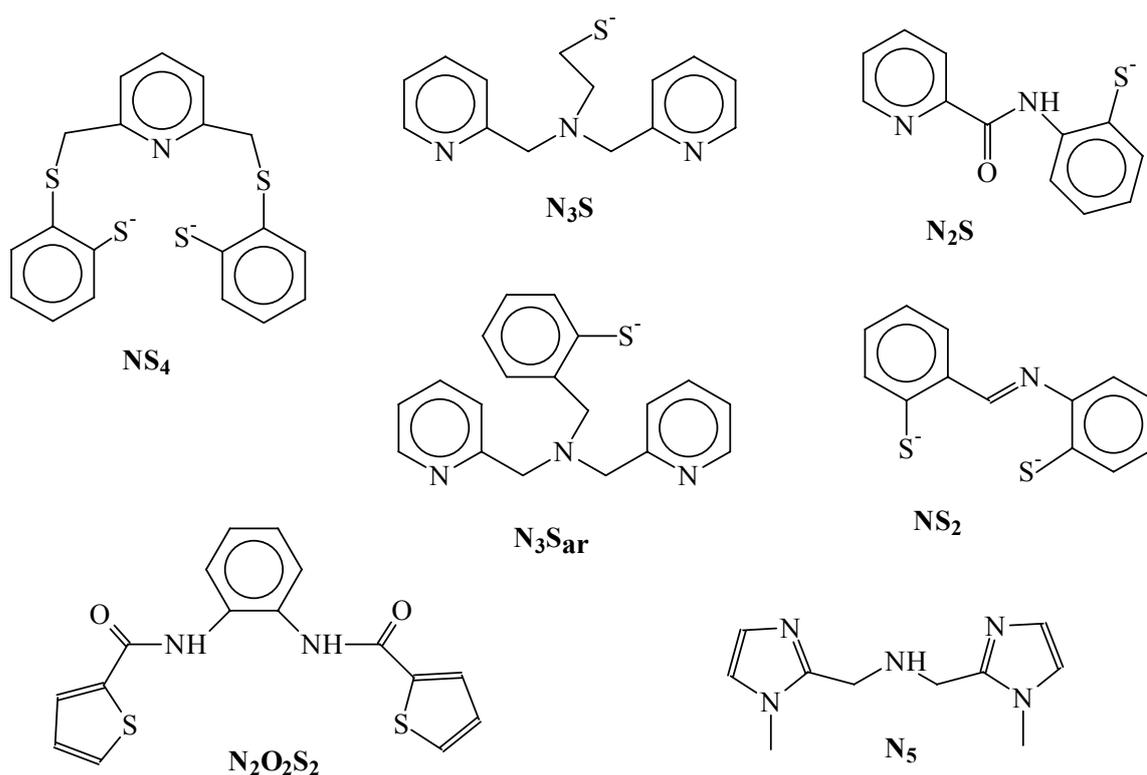
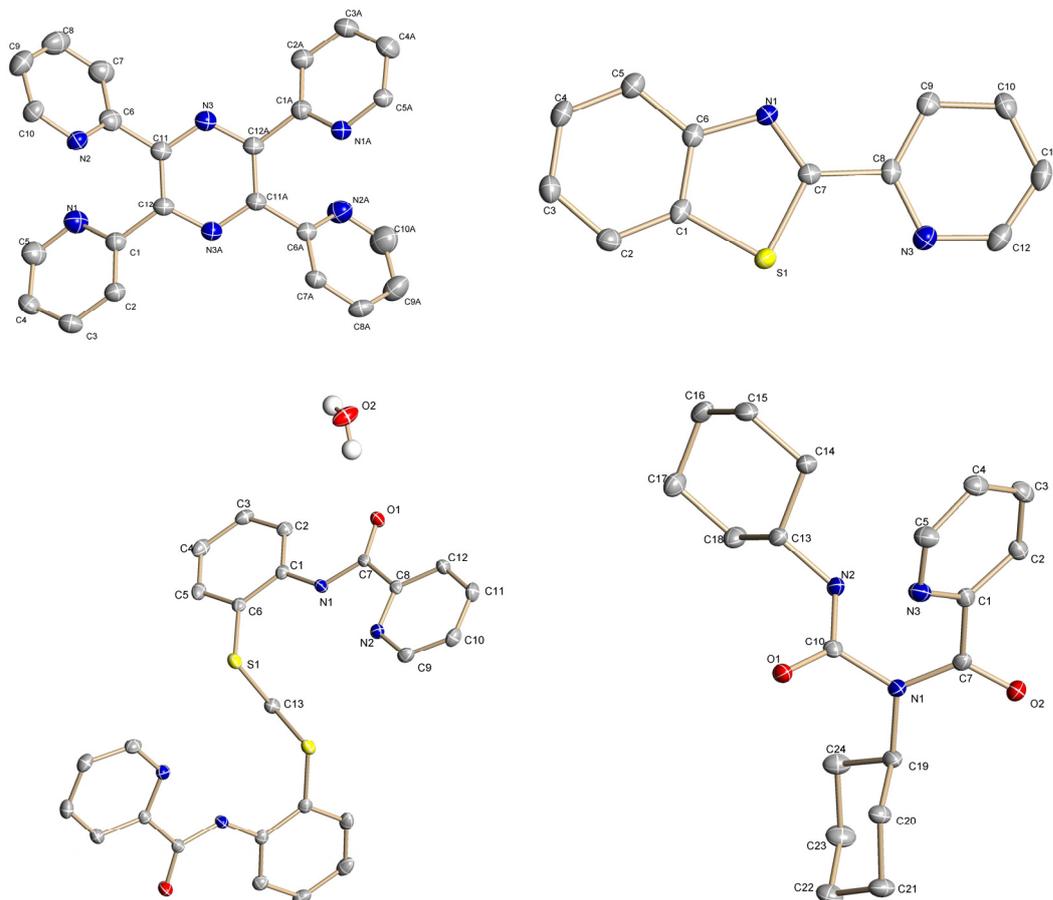


Abbildung 71: Liganden

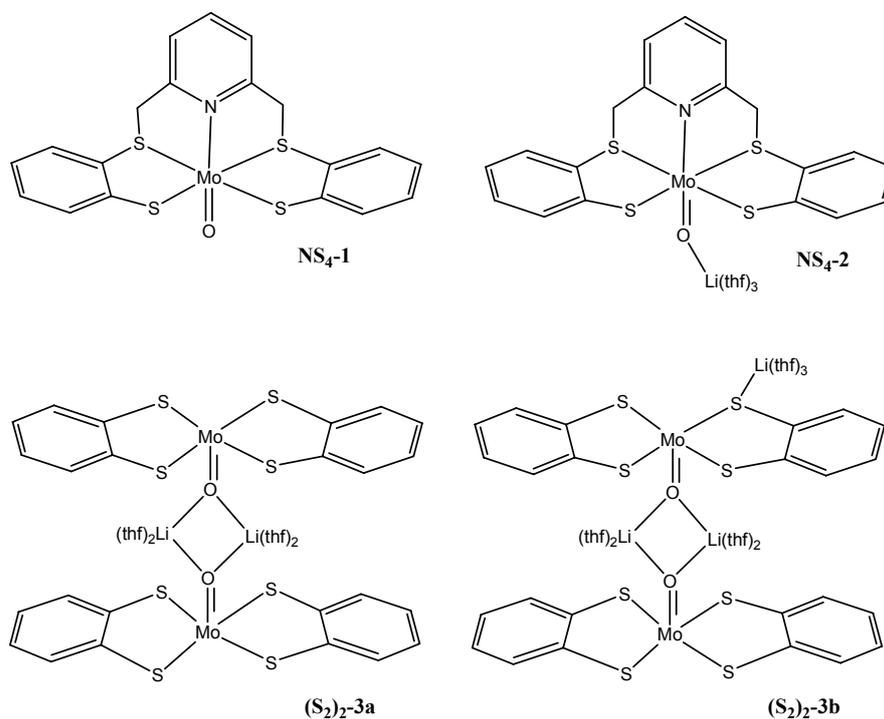
Im Rahmen der Synthese der Liganden konnten die in Abbildung 72 gezeigten Liganden-Zwischenstufen und –Nebenprodukte auch durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie (XD) charakterisiert werden. Die Umsetzung der Liganden L in protonierter Form oder aktiviert als Li- oder Na-Salz führte in vielen Fällen zu Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung

$[MX_nL]^q$ ,  $[MOX_nL]^q$  und  $[MO_2X_nL]^q$  mit  $M = Mo, V$  und  $W$ ,  $X = Cl$  und  $Br$ ,  $n = 0-2$ ,  $q =$  Ladung. Lediglich mit  $L = NS_2$  und  $N_5$  konnten keine zweifelfrei definierten Produkte isoliert werden. Die Komplexe wurden durch IR-, NMR- und EPR-Spektroskopie sowie FAB-MS und Elementaranalyse charakterisiert.



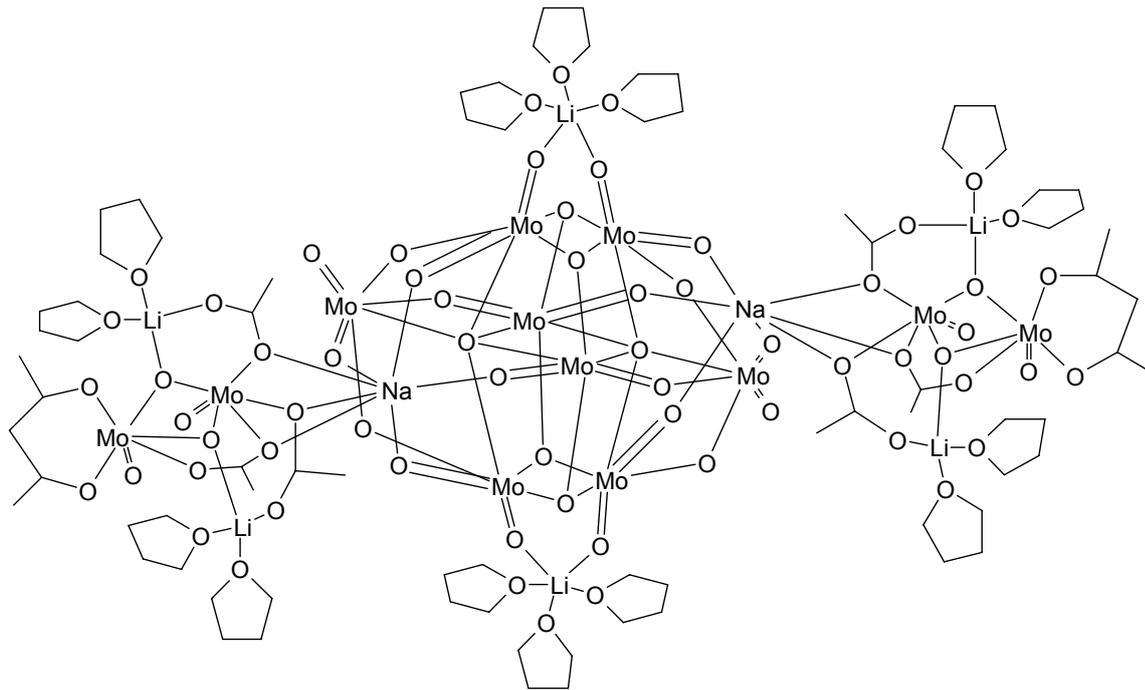
**Abbildung 72: Durch XD charakterisierte Zwischen- und Nebenprodukte der Ligandensynthesen**

Die Reaktion zwischen  $NS_4$  und  $MoCl_4(thf)_2$  führte zum  $[MoO(NS_4)] \cdot THF$ , die Umsetzung von  $MoOCl_4$  mit dem Lithiumsalz von  $NS_4$  zu einem komplex aufgebauten System mit den in Abbildung 73 gezeigten Teilstrukturen. Die Komplexe weisen zum Teil Dithiocatecholatlignanden ( $S_2$ ) auf, die durch Fragmentierung von  $NS_4$  entstanden sind, und sind darüber hinaus durch  $[Li(thf)_n]^+$ -Einheiten stabilisiert. Alle Komplexe mit  $NS_4$  und  $S_2$  wurden strukturell charakterisiert. Die Komplexe mit den  $S_2$ -Liganden enthalten Molybdän in den Oxidationsstufen +IV, +V und +VI; sie sind damit Modelle für Molybdopterin-basierte Oxotransferasen wie die Sulfitoxidase.



**Abbildung 73: Strukturell charakterisierte Produkte der Umsetzung von MoOCl<sub>4</sub> mit dem Lithiumsalz des Liganden NS<sub>4</sub>. Die Gesamtzusammensetzung entspricht z.B. der Formel Li<sub>7</sub>(thf)<sub>17</sub>{MoO}<sub>8</sub>(NS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·10THF·Hexan.**

Aus dem Reaktionsansatz der Umsetzung zwischen MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>S wurde als Nebenprodukt in kristalliner Form ein β-Octamolybdat [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4+</sup> isoliert, stabilisiert durch zwei über terminale Oxogruppen koordinierte [Li(thf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und zwei Na<sup>+</sup>, die - jeweils koordiniert an drei terminale Oxo- und drei Acetatliganden - das Octamolybdat mit zwei dinuklearen Einheiten der Zusammensetzung [Mo(V)O(acac)(μ-O)<sub>2</sub>(μ-acetat)Mo(V)O{Li(thf)<sub>2</sub>acetat}<sub>2</sub>] verbrücken (Abbildung 74).



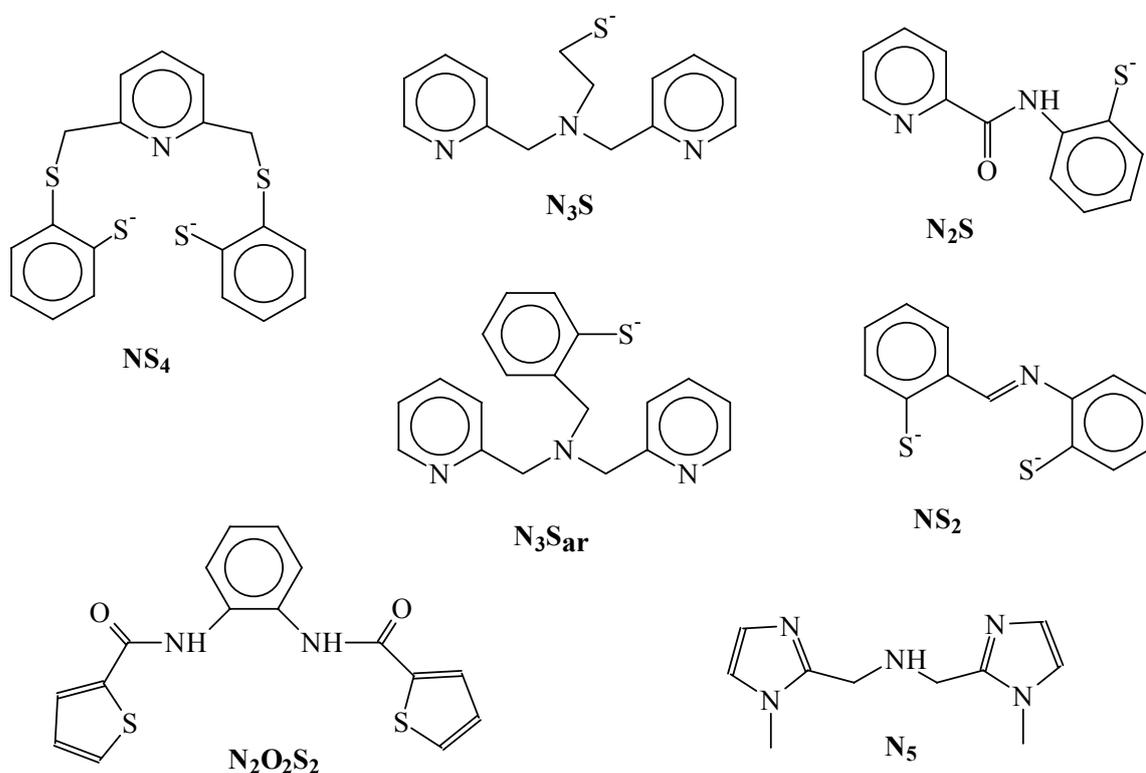
**Abbildung 74: Molekularer Aufbau des Octamolybdats**  
 $[\text{Mo(VI)}_8\text{O}_{26}] [\text{Li(thf)}_3]_2\text{Na}_2[\text{Mo(V)O}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-acetat})\text{Mo(V)O}\{\text{Li(thf)}_2\text{acetat}\}_2]$ .

Für einige der in dieser Arbeit dargestellten Modellkomplexe,  $\text{MoO}(\text{NS}_4)/(\text{S}_2)_2$ ,  $[\text{MoOCl}(\text{N}_3\text{S})]^\text{q}$ , konnte katalytische Bromperoxidase- (Gleichung 9) bzw. Oxotransferase-Aktivität (Gleichung 10) nachgewiesen werden.



## H. Summary

The present thesis aims towards the synthesis of complexes of molybdenum and vanadium with ligands which contain nitrogen and sulphur functions and thus model the coordination environment of Mo and V in oxo-transfer enzymes (having molybdopterin as a cofactor constituent) and nitrogenases. For this issue, the ligands collated in Figure 75 have been synthesised and reacted with the precursor compounds  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$ ,  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{VO}(\text{OiBu})_3$ ,  $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ ,  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$ ,  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$ ,  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ ,  $\text{V}(\text{acac})_3$  and  $\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2$ . Selected investigations have also been carried out with  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$  and  $\text{WCl}_4(\text{dme})_2$ : in several molybdenum containing oxo-transferases the Mo is replaced by W.

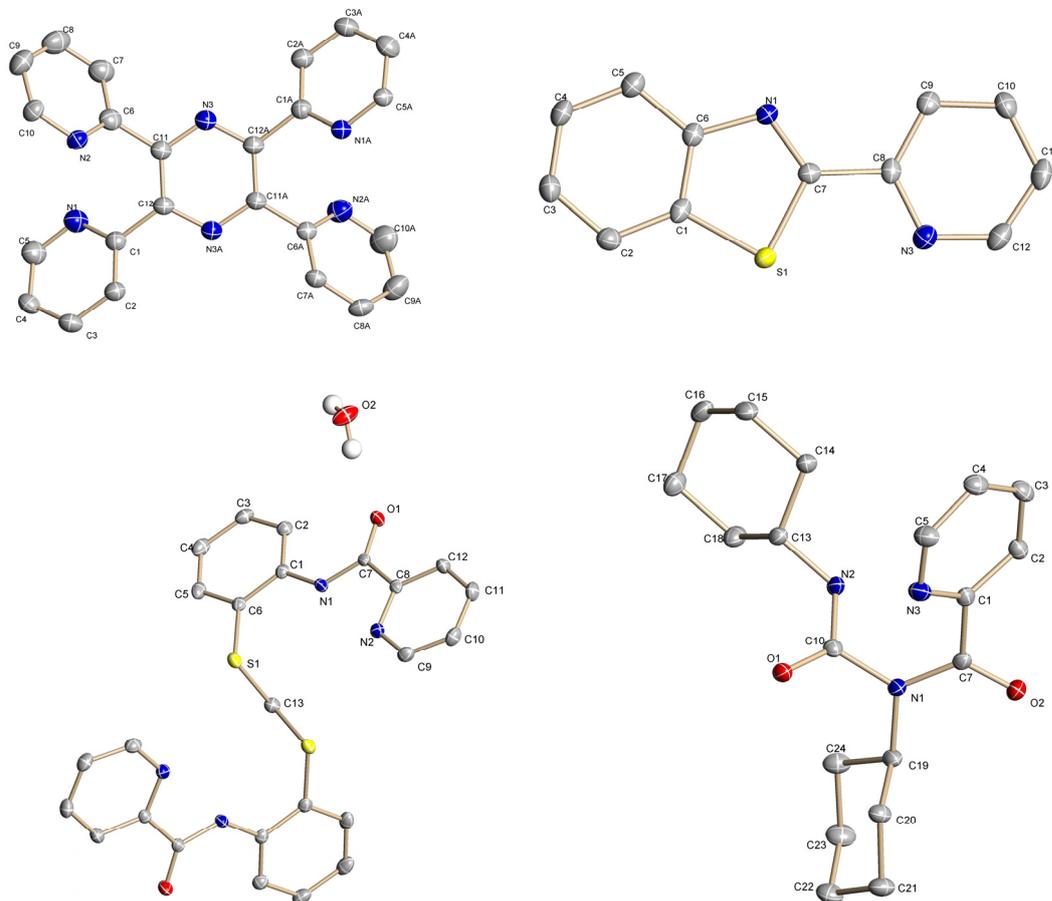


**Figure 75: Ligands**

In the course of the ligand synthesis, the intermediates and by-products shown in Figure 76 could be characterised by single crystal X-ray diffraction (XD). The reaction of the ligands in their protonated form, or activated as Li or Na salts, in many instances lead to complexes of the general composition  $[\text{MX}_n\text{L}]^q$ ,  $[\text{MOX}_n\text{L}]^q$  and  $[\text{MO}_2\text{X}_n\text{L}]^q$ , where  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{V}$  and  $\text{W}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$ ,  $n = 0-2$ ,  $q = \text{charge}$ . In the case of  $\text{L} = \text{NS}_2$  and  $\text{N}_5$ , well defined products have not

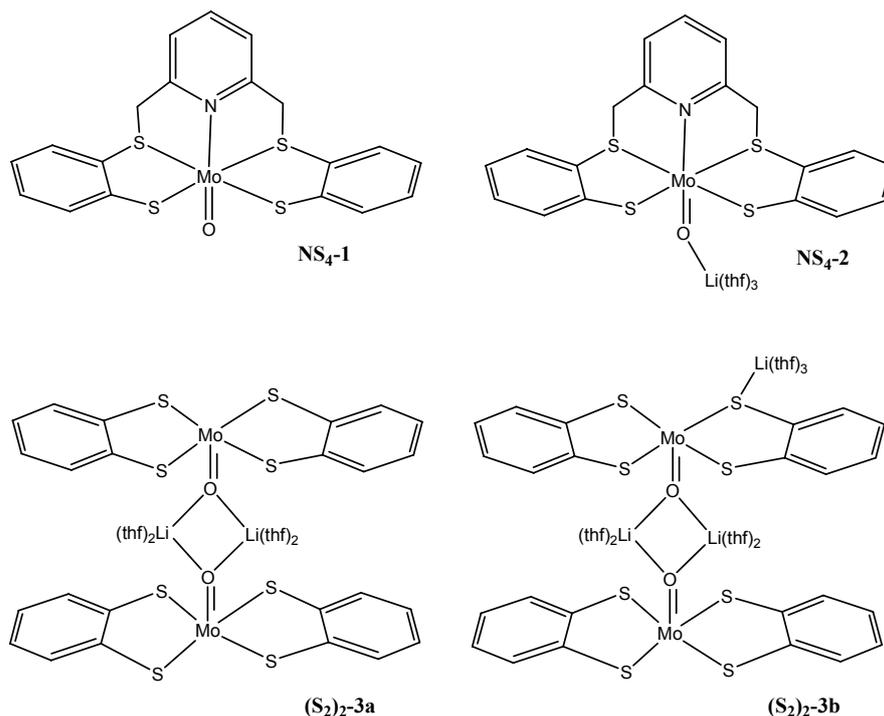
## Summary

been obtained. The complexes were characterised by IR, NMR and EPR spectroscopies as well as by FAB-MS and elemental analysis.



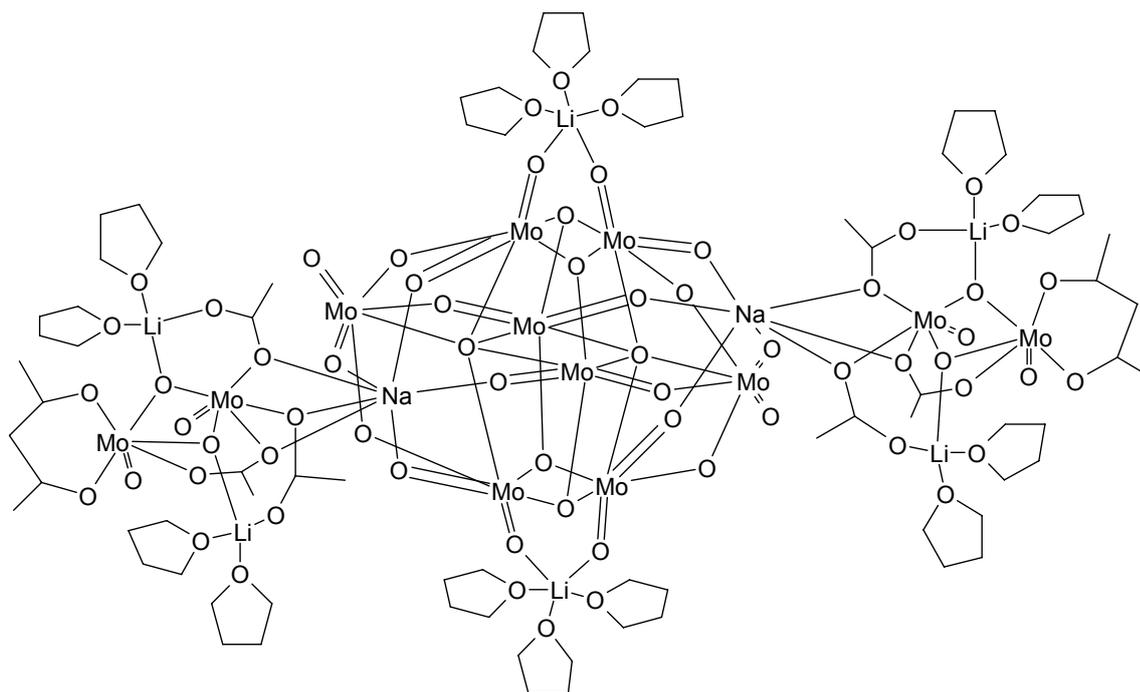
**Figure 76: Intermediates and by-products of the ligand syntheses characterised by XD.**

The reaction between  $\text{NS}_4$  and  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  lead to  $[\text{MoO}(\text{NS}_4)] \cdot \text{THF}$ , the reaction with  $\text{MoOCl}_4$  and the lithium salt of  $\text{NS}_4$  to a complex system containing the structure elements shown in Figure 77. In part, the constituents contain dithiochatecholato ligands ( $\text{S}_2$ ), formed by fragmentation of  $\text{NS}_4$ , and are additionally stabilised by  $[\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  units. All of the complexes of  $\text{NS}_4$  and  $\text{S}_2$  have been structurally characterised. The compounds with the  $\text{S}_2$  ligands contain molybdenum in the oxidation states +IV, +V and +VI and hence are models for molybdopterin-based oxotransferases such as sulfite oxidase.



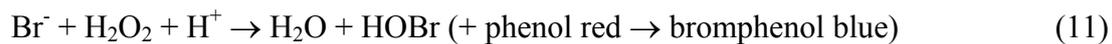
**Figure 77: Structurally characterised products of the reaction between MoOCl<sub>4</sub> and the lithium salt of the ligand NS<sub>4</sub>. The overall composition corresponds to, e.g., Li<sub>7</sub>(thf)<sub>17</sub>{MoO}<sub>8</sub>(NS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·10THF·hexane.**

From the reaction between MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>S, β-octamolybdate [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> was isolated as a crystalline by-product, stabilised by two [Li(thf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> units coordinated to two terminal oxo groups, plus two Na<sup>+</sup> which – coordinated each to three terminal oxo and three acetate ligands – link the octamolybdate to two dinuclear units of composition [Mo(V)O(acac)(μ-O)<sub>2</sub>(μ-acetate)Mo(V)O{Li(thf)<sub>2</sub>acetate}<sub>2</sub>] (Figure 78).



**Figure 78: Molecular built-up of the octamolybdate  $[\text{Mo(VI)}_8\text{O}_{26}]$   
 $[\text{Li}(\text{thf})_3]_2\text{Na}_2[\text{Mo(V)O}(\text{acac})(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-acetate})\text{Mo(V)O}\{\text{Li}(\text{thf})_2\text{acetate}\}_2]$ .**

Several of the model compounds introduced in this thesis, viz.  $\text{MoO}(\text{NS}_4)/(\text{S}_2)_2$  and  $[\text{MoOCl}(\text{N}_3\text{S})]^\ddagger$ , proofed catalytic bromoperoxidase (equation 11) and oxo-transfer activity (equation 12).



## I. Experimenteller Teil

### I.1. Physikalische Untersuchungsmethoden

#### I.1.1. Atomabsorptions-Spektrometrie

Die Bestimmung von Molybdän erfolgte mittels Graphitrohr-Atomabsorptions-Spektrometrie mit Zeeman-Untergrundkorrektur (Gerät Fa. Perkin-Elmer, Zeemann 3030 bzw. PE 4100). Die Wellenlänge betrug 313,3 nm, die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe der Standard-Additionsmethode (50 µg/L).

#### I.1.2. Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Messungen wurden von Dr. Harald Kelm, Institut für Anorganische Chemie, Universität Kaiserslautern mit dem Potentiostat/Galvanostat Modell 273A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril und als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumperchlorat (0,2 M) benutzt. Die Scanrate betrug 100 mV/s und als Referenz wurde eine gesättigte Kalomelektrode eingesetzt.

#### I.1.3. Pulverdiffraktometrie

Für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen stand ein StadiP der Firma STOE & Cie GmbH zur Verfügung (Debye-Scherrer-Geometrie, Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung, Ge(111)-Monochromator). Die Datensammlung und Auswertung erfolgte mit der Software WinXPOW.<sup>104</sup>

#### I.1.4. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen durchgeführt. Die Messung der Reflexe erfolgte nach der 2 $\Theta$ -Methode und wurde mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) auf einem Gerät Bruker SMART APEX CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm Saint<sup>105</sup> ausgelesen und die Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS<sup>106</sup>. Die systematischen Auslöschungsbedingungen ermöglichten die Bestimmung der Raumgruppe mit dem Programm XPREP<sup>107</sup>. Das Phasenproblem (direkte Methode) und die Strukturverfeinerung wurden anschließend mit Hilfe des Programms SHELXL-97 behandelt.<sup>107</sup>

Die für die Strukturanalysen angegebenen Gütefaktoren sind wie folgt definiert:

$$R1 = \frac{\sum_h \|F_o(h) - |F_c(h)|\|}{\sum_h |F_o(h)|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_h w [F_o(h)^2 - F_c(h)^2]^2}{\sum_h w [F_o(h)^2]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_h w [F_o(h)^2 - F_c(h)^2]^2}{(n - p)}}$$

mit w = Gewichtung; n = Anzahl der Reflexe; p = Anzahl der Parameter

Die äquivalenten Temperaturfaktoren werden als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$ -Tensors berechnet:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wenn nicht anders angegeben. Wasserstoffatome wurden entweder gefunden oder in ideale Positionen (Reiter-Modell) gerechnet und isotrop belassen.

Die Strukturzeichnungen wurden mit den Programmen XSHELL<sup>107</sup>, XP<sup>107</sup> und Mercury<sup>96</sup> angefertigt. Die Details der kristallographischen Daten befinden sich im Anhang und sind teilweise beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) hinterlegt.

#### **I.1.5. Infrarot-Spektroskopie**

IR-Spektren wurden im Messbereich von 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  mit dem FT-IR-Gerät Perkin-Elmer 1720 aufgenommen. Für FIR-Spektren stand das Gerät 1700 XFT der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung (Messbereich 500-50  $\text{cm}^{-1}$ ). An der Universität Lund wurden ein Nicolet Avatar 360 und BioRad 6000 benutzt. Präpariert wurden alle Substanzen als KBr-Presslinge unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre.

#### **I.1.6. Kernresonanzspektroskopie**

Die  $^1\text{H}$ - (400, 200 MHz),  $^{13}\text{C}$ - (100 MHz),  $^{31}\text{P}$ - (161,97 MHz),  $^{51}\text{V}$ - (105 MHz) und  $^7\text{Li}$ -Spektren (155,51 MHz) wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen: Varian Gemini 200 BB, Bruker Avance 400 und in Lund: Varian Inova 500 und Varian Unity 300. Es wurden 5 mm-Röhrchen benutzt (mit TMS,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  bzw. LiCl als Standard).

#### **I.1.7. Elementaranalysen**

Der Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff wurde von der Analytischen Servicegruppe des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg mit Hilfe der Mikroverbrennungsanalyse auf einem Gerät vom Typ CHN-O-Rapid der Firma Heraeus und einem Carlo Erba Typ 1108 bestimmt. Zusätzlich wurden Vanadiumbestimmungen photometrisch nach einem Schwefel-/Salpetersäure-Aufschluss durchgeführt.

### **I.1.8. EPR-Spektroskopie**

Die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte mit dem Gerät ESP-300 E der Firma Bruker bei einer Frequenz von 9,75 GHz (X-Band) in 4 mm Probenröhrchen und Kapillaren sowohl bei Raumtemperatur (isotrop) als auch teilweise bei 100 K (anisotrop). Die temperaturabhängige EPR-Messung wurde von Dr. Daniele Sanna, Istituto CNR di Chimica Biomolecolare, 07040 Sassari, Italien, mit einem Bruker EMX Spektrometer (ebenfalls X-Band) durchgeführt.

Die Parameter der Spektren wurden über eine Simulation mit dem Softwarepaket SimFonia ermittelt.<sup>108</sup>

### **I.1.9. Massenspektrometrie**

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden auf dem Gerät Varian MAT 311A mittels Elektronen-Ionisation durchgeführt (70 eV); FAB<sup>+</sup>-Spektren wurden in Lund an einem JEOL SX-102 Instrument (mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix) aufgenommen.

### **I.1.10. UV-Vis Spektroskopie**

UV-Vis-Spektren wurden im Wellenlängenbereich 200-800 nm an einem Gerät der Firma BioRad 300 (Lund) und Cary 50 Scan bzw. Cary 5E (Hamburg) in Quarzküvetten mit der Kantenlänge 1 cm in abs. DMSO aufgenommen. Die Proben wurden bei luftempfindlichen Substanzen in einer Glovebox präpariert.

## **I.2. Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Arbeitsvorschriften**

Alle Reaktionen mit Vanadium in den Oxidationsstufen +II, +III und +IV sowie mit Molybdän in den Oxidationsstufen +III, +IV und +V wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik bzw. in einer Glovebox durchgeführt. Zum Einsatz kamen getrocknete, destillierte und über Molsieb aufbewahrte, absolute Lösungsmittel. Die erhaltenen Produkte wurden unter einer Schutzgasatmosphäre lichtgeschützt gelagert.

Alle Ausgangssubstanzen, soweit nicht anders angegeben, wurden über den Fachhandel bezogen oder waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

THF wurde für 48 h über LiAlH<sub>4</sub> unter Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert und über frisch regeneriertem Molsieb (3 Å) aufbewahrt.<sup>109</sup> Für die Trocknung von Ethanol und Methanol wurden pro Liter Alkohol 5 g Magnesiumspäne und einige Tropfen Tetrachlormethan hinzugefügt und nach Abklingen der Reaktion für zwei bis drei Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend abdestilliert. Dichlormethan wurde für 24 h über

Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und nach Abdestillation über Molsieb (vier Å) aufbewahrt. Für die Trocknung von Toluol wurde Natrium verwendet. Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde für drei Stunden über Calciumhydrid unter Rückfluss gekocht und anschließend auf Molsieb (vier Å) abdestilliert. Natrium wurde als dünner Draht in Diethylether gepresst und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert und über Molsieb (vier Å) aufbewahrt.<sup>109</sup>

### **I.2.1. AAV1: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS<sub>4</sub> mit Mo-Precursoren**

Regelhaft wurden ca. 0,5 mmol des Liganden NS<sub>4</sub> in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung in einem fl. N<sub>2</sub>/EtOH-Bad gekühlt (ca. -35 °C). Drei Äquivalente *t*-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) wurden langsam zugetropft, die rot gefärbte Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Mo-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### **I.2.2. AAV2: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin NS<sub>4</sub> mit Mo-Precursoren**

Regelhaft wurden ca. 0,5 mmol des Liganden NS<sub>4</sub> in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung in einem fl. N<sub>2</sub>/EtOH-Bad gekühlt (ca. -35 °C). Drei Äquivalente Natrium wurden stückweise zugegeben, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Mo-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### **I.2.3. AAV3: Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kinetik Phenolrot**

Die Reaktionen wurden mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt und über einen Zeitraum von 900 Minuten wurde alle 15 Minuten eine Messung durchgeführt. Die Absorptionsmaxima betragen für Phenolrot  $\lambda_{\text{max}}$ : 430 nm (nimmt im Laufe der Reaktion ab) und Bromphenolblau  $\lambda_{\text{max}}$ : 597 nm (nimmt im Laufe der Reaktion zu).<sup>110</sup> Für die Reaktion wurde eine Reaktionsordnung von 1 angenommen und für die Ermittlung der

Geschwindigkeitskonstanten  $k$  die Absorption gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. Dabei wird nur der Bereich des Reaktionsverlaufes berücksichtigt, in dem die Absorption linear fällt bzw. steigt.

Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus THF/H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1:1) eingesetzt und Phenolrot im fünffachen Überschuss im Vergleich zum zu untersuchendem Produkt verwendet. Die Konzentrationen in der Küvette betragen jeweils: Produkt: 4,67  $\mu\text{mol/L}$ ; Phenolrot: 23,37  $\mu\text{mol/L}$ , NH<sub>4</sub>Br: 0,07  $\text{mol/L}$  und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2,93  $\text{mol/L}$ .

#### **I.2.4. AAV4: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Ligand Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N<sub>3</sub>S mit Mo-/W-/V-Precursoren**

Regelhaft wurden ca. 0,5 mmol des Liganden N<sub>3</sub>S in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung in einem fl. N<sub>2</sub>/EtOH-Bad gekühlt. Ein Äquivalent *t*-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) wurde langsam zugetropft, die rot gefärbte Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Metall-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **I.2.5. AAV5: Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Test auf die Oxo-Transfer-Katalyse**

Für den Test auf Katalyse des Oxo-Transfers wurden 20 mg (0,05 mmol) des zu untersuchenden Komplexes mit 17,6 mg Triphenylphosphin PPh<sub>3</sub> (0,067 mmol) im Lösungsmittel gelöst und für drei Stunden Luft durch die Lösung geleitet. Folgende Reaktionen wurden bei folgenden Temperaturen durchgeführt: RT (in Chloroform), 40 °C (in Dichlormethan) und 80 °C (in Toluol). Nach Abbruch der Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aufgenommen.<sup>75</sup>

Um den katalytischen Einfluss des zu untersuchenden Komplexes zu beurteilen, wurde für jede Reaktion jeweils eine Blindprobe (d.h. ohne den Komplex) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

#### **I.2.6. AAV6: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Bis(thiophen-1-carbo)-*o*-phenylendiamid N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> mit Mo-/V-Precursoren**

Regelhaft wurden ca. 0,5 mmol des Liganden N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung in einem fl. N<sub>2</sub>/EtOH-Bad (ca. -35 °C) gekühlt. Zwei Äquivalente *t*-Butyllithium

(1,6 M Lösung in Hexan) wurden langsam zugetropft, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Metall-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zusätzlich wurde das Filtrat zur Trockene eingengt und das erhaltene Produkt ebenfalls im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**I.2.7. AAV7: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin  $N_3S_{ar}$  mit Mo-/V-Precursoren**

Ca. 0,5 mmol des Liganden  $N_3S_{ar}$  wurden in 10 mL abs. THF/MeOH gelöst und die Lösung in einem fl.  $N_2$ /EtOH-Bad gekühlt. Ein Äquivalent *t*-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) wurde langsam zugetropft, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Metall-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**I.2.8. AAV8: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptophenyl)thiosalicylidenamin  $NS_2$  mit Mo-/V-Precursoren**

Für die Umsetzung mit  $NS_2$  wurden  $\sim 1$  mmol Bis(2-formylphenyl)disulfid, ein Äquivalent Metallprecursor, und zwei Äquivalente Aminothiophenol in 20 mL abs. THF zusammengegeben und für 16 h unter Rückfluss gerührt. Bei Einsatz von Halogen-Precursoren wurden zwei Äquivalente  $NEt_3$  zur Reaktionsmischung hinzugegeben.

Der Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**I.2.9. AAV9: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von N-(2-mercaptophenyl)-picolinamid  $N_2S$  mit Mo-/V-Precursoren**

Es wurden ca. 0,5-1,0 mmol des Liganden  $N_2S$  in 10 mL abs. THF gelöst und die Lösung in einem fl.  $N_2$ /EtOH-Bad gekühlt. Ein bis zwei Äquivalente *t*-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) wurden langsam zugetropft, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt.

Eine äquimolare Menge des Metall-Precursors wurde in 10 mL abs. THF gelöst und langsam zum aktivierten Liganden hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert, drei mal mit je vier mL abs. THF gespült und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### I.3. Synthese von Ausgangsverbindungen

Die Vanadium-Precursoren standen im Arbeitskreis zur Verfügung (bis auf  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$ ), während die Molybdän-Precursoren käuflich erworben werden konnten (alle Sigma Aldrich) oder nach Literaturangaben synthetisiert wurden.<sup>111</sup>

#### I.3.1. Darstellung von $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$

Eine Lösung von 1,78 mL Diphenylsilan (9,56 mmol) in 30 mL abs. THF wurde auf 0 °C herabgekühlt und 2,00 g  $\text{MoCl}_5$  (4,78 mmol) wurden langsam hinzugegeben, bevor die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde.<sup>111</sup> Eine leichte Gasentwicklung konnte beobachtet werden und die Lösung wurde für 48 h bei Raumtemperatur weitergerührt.

Das gelbe Produkt wurde abfiltriert, zweimal mit je fünf mL THF gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,74 g  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$  (4,10 mmol), 86 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2979s, 2904s  $\nu(\text{C-H})$ , 2362m, 2136m, 1457s, 1342s, 1245m, 1177m, 1120m, 1040m, 1012s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 918m, 852s, 811s.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 459w, 419w, 397w, 281w, 266w, 254w.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 591, 259.

#### I.3.2. Darstellung von $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$

Eine Lösung von 1,36 mL Diphenylsilan (7,39 mmol) in 30 mL abs. THF wurde auf 0 °C herabgekühlt und 2,02 g  $\text{MoCl}_5$  (7,39 mmol) wurden langsam hinzugegeben, bevor die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde.<sup>111</sup> Eine leichte Gasentwicklung konnte beobachtet werden und die Lösung wurde für 48 h bei Raumtemperatur weitergerührt.

Das orange Produkt wurde abfiltriert, zweimal mit je fünf mL THF gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,20 g  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  (3,10 mmol), 42 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2988m, 2957s, 2899m  $\nu(\text{C-H})$ , 2362s, 2337s, 2140m, 1457s, 1437m, 1343s, 1246m, 1221m, 1189m, 1167m, 1127m, 1042m, 991s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 949m, 921m, 810s, 689m, 668m.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 460w, 419w, 276w, 245w, 228w, 221w.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 590, 258.

**I.3.3. Darstellung von  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$**

12 mL Cyclopenten (130 mmol) wurden zu einer Lösung aus 5,00 g unsublimierten  $\text{WCl}_6$  (12,0 mmol) in 15 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben.<sup>74</sup> Die dunkelrote Lösung wurde für fünf min. unter Rückfluss gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und ein schwarzer Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde auf 0 °C abgekühlt und 11 mL abs. THF wurden langsam zugefügt, die Lösung färbte sich rotbraun.

Das gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,94 g  $\text{WCl}_4(\text{thf})_2$  (6,26 mmol), 48 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2989m, 2950s, 2863m  $\nu(\text{C-H})$ , 2362w, 2337w, 1457m, 1438m, 1345s, 1247m, 1222w, 1190w, 1167m, 1130w, 1043s, 991s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 950m, 919m, 810s, 687w.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 311s, 250s.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 592, 260.

**I.3.4. Darstellung von  $\text{WCl}_4(\text{dme})$**

12 mL Cyclopenten (130 mmol) wurden zu einer Lösung aus 5,08 g unsublimierten  $\text{WCl}_6$  (13,0 mmol) in 15 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben.<sup>111</sup> Die dunkelrote Lösung wurde für fünf min. unter Rückfluss gerührt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und ein schwarzer Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde auf 0 °C abgekühlt und 7 mL abs. DME wurden langsam zugefügt, die Lösung färbte sich rotbraun.

Das rotbraune Produkt wurde abfiltriert, zweimal mit abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,92 g  $\text{WCl}_4(\text{dme})$  (7,02 mmol), 54 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3040w, 3009w, 2951m, 2880m  $\nu(\text{C-H})$ , 2364w, 1447s, 1362w, 1276s, 1236m, 1185m, 1154w, 1102w, 1052s, 1009s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 983s, 844s, 804m.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 435s, 419m, 355m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 593, 257.

**I.3.5. Darstellung von  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$** 

Eine braune Suspension von 3,90 g  $\text{VBr}_3$  (13,6 mmol) in 50 mL abs. THF wurde für 24 h unter Rückfluss gekocht.<sup>112</sup> Das rote Produkt wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 4,19 g  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$  (8,3 mmol), 61 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2988s  $\nu(\text{C-H})$ , 1614s, 1484w, 1454m, 1362w, 1339m, 1295w, 1243m, 1180m, 1045s, 1003s  $\nu(\text{C-O-C})$ , 925w, 915m, 838s, 679m.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 310s, 237s, 210m, 194s.

Elementaranalyse:  $\text{VBr}_3(\text{thf})_3$  ( $M = 503,87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 5,30 (4,80); C 28,30 (28,58).

**I.3.6. Darstellung von NaHMDS**

Zu einer Suspension aus 12,55 g  $\text{NaNH}_2$  (0,322 mol) in 25 mL THF wurden 68 mL Hexamethyldisilan (HMDS, 0,354 mol) langsam hinzugegeben und die nun klare Lösung für 48 h bei RT weitergerührt.<sup>113</sup> Das Lösungsmittel wurde ca. zu 50 % abdestilliert und die Lösung wurde gel-artig. Mit abs. Pentan wurde das weiße Produkt anschließend ausgefällt und nach dem Abfiltrieren zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 49,23 g NaHMDS (0,293 mmol), 91 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3380w, 2954s, 2889m, 1434m, 1250s, 1182m, 1064m, 935s, 879m, 823s, 755m, 685w, 657m, 618w, 605w, 571w.

## I.4. Synthese und Charakterisierung der Liganden und Komplexe

### I.4.1. Synthese des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin $NS_4$ und Umsetzungen mit Precursoren

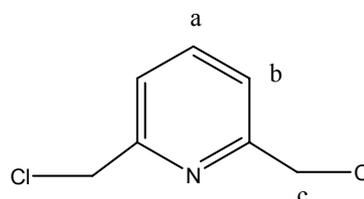
#### I.4.1.1. *Darstellung des Liganden 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)dimethylpyridin $NS_4$*

##### Darstellung von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin

In einem Kolben wurden 4,30 g Bis(hydroxymethyl)pyridin (30,9 mmol) vorgelegt, 30 mL Thionylchlorid langsam zugetropft, und für drei Stunden bei 60 °C erhitzt.<sup>114</sup> Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt wurde auf eine Eis/H<sub>2</sub>O-Mischung gegeben; der pH-Wert wurde durch Zugabe von NH<sub>3</sub> (32% in H<sub>2</sub>O) leicht basisch eingestellt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus einer Ethanol/H<sub>2</sub>O-Mischung (2:1) und Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 1,83 g 2,6-(Bis(chlormethyl)pyridin (10,4 mmol) in Form weißer Nadeln erhalten. Ausbeute: 34 % der Theorie.

##### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3091w, 3029m  $\nu(C=C-H)$ , 2788m, 2603w, 2515m br, 1986w, 1963w, 1928m, 1636s, 1612s, 1591w  $\nu(C=C, C=N)$ , 1531s, 1448s 1394m, 1303m, 1274m, 1250w, 1206m, 1168m, 1155s, 1142m, 1080w, 1024w  $\gamma(C=C, C-H)$ , 983s, 968m, 902s, 837s, 755s, 746s  $\delta$ (disub. ar. C-H), 692w, 552m, 533m.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]  $\delta$ : 8,00 t 1H (H<sub>a</sub>); 7,65 d 2H (H<sub>b</sub>); 4,88 s 4H (H<sub>c</sub>).

##### Darstellung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)-dimethylpyridinnickel $NiNS_4$

Eine Lösung von 2,60 g Ni(acetat)<sub>2</sub> (10,4 mmol) in 20 mL Methanol wurde zu einer Lösung von 2,96 g Benzoldithiol (20,8 mmol) in 41,6 mL Lithiummethanolatlösung (dargestellt aus 0,7 g Lithium (0,1 mol) in 100 mL Methanol) gegeben und kurz gerührt.<sup>52</sup> Zu der tiefroten Lösung wurde eine Suspension aus 1,83 g 2,6-(Bis(chlormethyl)pyridin (10,4 mmol) in 25 mL THF hinzugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 3,35 g eines hellbraunen Niederschlages (7,50 mol) wurden von einer grünen Lösung abfiltriert,

zweimal mit je zehn mL THF und Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.  
Ausbeute: 72% der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050w v(ar. C-H), 1594m, 1571s v(C=C, C=N), 1456m, 1439s v(C-S), 1417m, 1385m, 1271w, 1237w, 1215w, 1190w, 1169w, 1124w, 1097m, 1040m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1015m, 882w, 738s  $\delta$ (disub. ar. C-H).

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 445 (M+2).

Röntgenpulverdiagramm: Stimmt mit der Simulation für einen 2kernigen Komplex Bis(2,6-bis(2-mercaptophenylthio)-dimethylpyridin-N,S,S',S'',S''')-dinickel überein: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>S<sub>8</sub> (CCDC 132879).

Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>S<sub>8</sub> (M = 888,53 g/mol) [%] gefunden (berechnet): H 3,61 (3,40); C 51,04 (51,37); N 2,97 (3,15); S 28,11 (28,87)

Darstellung von 2,6-Bis(2-mercaptophenylthio)-dimethylpyridinhydrochlorid NS<sub>4</sub>·HCl

Zu einer Suspension von 3,35 g NiNS<sub>4</sub> (7,50 mmol) in 60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gekühlt auf 0 °C, wurden tropfenweise 50 mL konz. Salzsäure gegeben und die dunkle Lösung anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

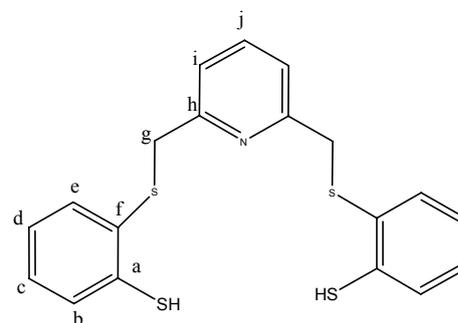
Die organische Phase wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, bevor das Lösungsmittel abdestilliert und das grün-braune Öl im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1,87 g (4,4 mmol), 59 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050m v(ar. C-H), 2962w, 2503m v(S-H), 1913w, 1629m, 1589s, 1570s v(C=C, C=N), 1450s, 1428s v(C-S), 1303w, 1258m  $\delta$ (C-H), 1216w, 1160w, 1110w, 1085w, 1042m  $\gamma$ (C=C, C-H), 993m, 934w, 878w, 813w, 745s  $\delta$ (disub. ar. C-H), 659w.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]  $\delta$ : 7,33-7,00 m 11H; 4,28 s 4H.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]  $\delta$ : 156,2 (C<sub>h</sub>); 138,5 (C<sub>f</sub>); 136,6 (C<sub>j</sub>); 133,6 (C<sub>a</sub>); 131,9 (C<sub>b</sub>); 129,2 (C<sub>e</sub>); 126,7 (C<sub>d</sub>); 126,0 (C<sub>c</sub>); 122,3 (C<sub>i</sub>); 39,4 (C<sub>g</sub>).



#### I.4.1.2. Umsetzung von $\text{NS}_4$ mit $\text{MoOCl}_4$

I: Nach AAV1 wurden 129 mg  $\text{NS}_4$  (0,31 mmol), 0,6 mL *t*-Butyllithium (0,93 mmol) und 78 mg  $\text{MoOCl}_4$  (0,31 mmol) eingesetzt. Es wurden 30 mg (0,06 mmol) eines rosa Produktes erhalten. Ausbeute: 19 % der Theorie (für  $\text{MoO-NS}_4$ ).

##### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3054w  $\nu$ (ar. C-H), 2963m, 2916m, 2849m, 1571s  $\nu$ (C=C, C=N), 1443s  $\nu$ (C-S), 1424m, 1085m, 1036m  $\gamma$ (C=C, C-H), 935s  $\nu$ (Mo=O), 890m, 801m, 752m, 742m  $\delta$ (disub. ar. C-H).

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 450m, 372m, 313m, 268w  $\nu$ (Mo-Cl, Mo-S).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,15-7,00 m; 5,23-5,03 m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 592, 347, 259.

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: 498 ( $[\text{NS}_4+\text{MoO}]^+$ ), 386 ( $\text{NS}_4^+$ ).

Elementaranalyse:  $(\text{MoO}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4))_4 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{THF}$  ( $M = 2176,66 \text{ g/mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,10 (3,51); C 46,28 (46,20); N 2,27 (2,57); S 23,60 (23,45).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,944$  Der  $A_0$ -Wert konnte nicht ermittelt werden.

EPR (TT, 99K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

II: Nach AAV2 wurden 200 mg  $\text{NS}_4$  (0,47 mmol), 33 mg Natrium (1,41 mmol) und 119 mg  $\text{MoOCl}_4$  (0,47 mmol) eingesetzt, zusätzlich wurden 2 mL abs. EtOH hinzugegeben. Es wurden 40 mg (0,08 mmol) eines schwarzen Produktes erhalten; Ausbeute: 17 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-NS}_4$ ).

##### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435s, 3045m  $\nu$ (ar. C-H), 2975m, 2871m, 1633s, 1616s, 1567m  $\nu$ (C=C, C=N), 1535w, 1440s  $\nu$ (C-S), 1420m, 1306w, 1242m  $\delta$ (C-H), 1169m, 1124w, 1102w, 1035m  $\gamma$ (C=C, C-H), 986m, 932m  $\nu$ (Mo=O), 876m, 808w, 748s  $\delta$ (disub. ar. C-H), 659m.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale 8,09-7,00 m; 4,40-4,26 m.

Elementaranalyse:  $(\text{MoOCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4))_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{THF}$  ( $M = 1803,71 \text{ g/mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,44 (3,41); C 43,76 (43,24); N 1,63 (2,33); S 21,42 (21,27)

EPR (RT, DMSO): Molekül A:  $g_0 = 1,945$   $A_0 = 53 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$$\text{Molekül B: } g_0 = 2,003 \quad A_0 = 30 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

#### I.4.1.3. Umsetzung von $\text{NS}_4$ mit $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

I: Nach AAV1 wurden 240 mg  $\text{NS}_4$  (0,57 mmol), 1,1 mL *t*-Butyllithium (1,70 mmol) und 186 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0,57 mmol) eingesetzt. Es wurden 190 mg (0,37 mmol) eines violetten Produktes erhalten.<sup>57</sup> Ausbeute: 65 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-NS}_4$ ).

##### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435s br v(ar. C-H), 1604s v(C=C, C=N), 1519s, 1455s v(C-S), 1412m, 1342m, 1263m  $\delta$ (C-H), 1198w, 1155w, 1017m  $\gamma$ (C=C, C-H), 919m v(Mo=O), 825m, 765w  $\delta$ (disub. ar. C-H).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 7,71-6,44 m; 3,98 s.

Röntgenpulverdiagramm: Stimmt nicht mit der Simulation des Komplexes überein, der sich aus der Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls aus gleichem Ansatz ergibt:  $\text{C}_{238}\text{H}_{322}\text{N}_4\text{Li}_7\text{S}_{32}\text{O}_{35}\text{Mo}_8$  (CCDC 232550).

Elementaranalyse:  $\text{MoO}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4) \cdot 3\text{THF} \cdot 16\text{LiCl} \cdot 6(\text{acac})$  ( $M = 1987,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%]  
gefunden (berechnet): H 3,75 (4,41); C 37,31 (36,84); N 0,68 (0,70); S 6,38 (6,44); Mo 5,19 (4,93).

EPR (TT, 96K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

Das Filtrat wurde auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 5 mL abs. Hexan versetzt. Nach einigen Wochen Aufbewahrung bei 4 °C bildeten sich rotbraune Kristalle, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Es ergab sich die folgende Zusammensetzung:  $\text{Li}_7(\text{thf})_{17}\{\text{MoO}\}_8 \cdot 10\text{THF} \cdot \text{hexan}$ , mit  $\{\text{MoO}\}_8 = 1 [\text{Mo(IV)O(NS}_4)]$ , 3  $[\text{Mo(III)O(NS}_4)]^-$  und 2  $[\text{Mo(V)O(S}_2)_2]^{2-}$ .

##### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400m, 3043m v(ar. C-H), 2972s, 2874s, 2565w, 1705w, 1602s, 1570s v(C=C, C=N), 1550m, 1517s, 1456s, 1443s v(C-S), 1420s, 1386m, 1285m, 1240m  $\delta$ (C-H), 1216w, 1191w, 1161w, 1123w, 1086m, 1044s  $\gamma$ (C=C, C-H), 1020m, 918s v(Mo=O), 889s v(Mo=O), 849s v(Mo=O), 742s  $\delta$ (disub. ar. C-H), 711w, 695w, 675w, 662m, 656w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur schwache Signale, 7,79-6,46 m; 4,29-4,18 m, 3,60 m, 1,76 m, 1,24 m, 0,86 t.

$^7\text{Li-NMR}$  (155,51 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : -0,48 ( $W_{1/2} = 9 \text{ Hz}$ ).

## Experimenteller Teil

**II:** Nach AAV1 wurden 267 mg **NS<sub>4</sub>** (0,64 mmol), 1,2 mL *t*-Butyllithium (1,92 mmol) und 209 mg MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0,64 mmol) eingesetzt. Es wurden 207 mg (0,42 mmol) eines hellgrünen Produktes erhalten. Ausbeute: 66 % der Theorie (für MoO<sub>2</sub>-**NS<sub>4</sub>**).

### Charakterisierung:

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3054w v(ar. C-H), 2981w, 2943w, 2916w, 1600s, 1571s v(C=C, C=N), 1452s v(C-S), 1153m, 1085m, 1035m γ(C=C, C-H), 1014s, 934s v(Mo=O), 918s v(Mo=O), 809m, 751s, 737s δ(disub. ar. C-H).

FIR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 450s, 372m, 313m, 268m v(Mo-Cl, Mo-S).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: nur sehr schwache Signale, 8,11-7,00 m; 5,23-5,03 m.

UV-Vis (DMSO) [nm] λ<sub>max</sub>: 296, 257.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

### Geschwindigkeitskonstante k [l<sup>1</sup>/min] (Δ: 390-585min)

	Produkt	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	Phenolrot
λ <sub>max</sub> 597 nm	0,0003328		
λ <sub>max</sub> 430 nm	0,0003693	0,0004950	0,000184

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 498 ([**NS<sub>4</sub>**+MoO]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse: (MoO(C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>4</sub>))<sub>2</sub>·6THF·LiCl (M = 1470,06 g/mol) [%] gefunden (berechnet): H 4,29 (5,34); C 50,76 (50,54); N 1,82 (1,90); S 17,91 (17,37).

CV (MeCN, 100 mV/s): Es konnte nur ein irreversibler Redoxprozess beobachtet werden: Oxidationsstufen sind bei +0,83 und +1,21 V, Reduktionsstufen bei -1,61 V.

**III:** Nach AAV2 wurden 220 mg **NS<sub>4</sub>** (0,52 mmol), 36 mg Natrium (1,56 mmol) und 170 mg MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0,52 mmol) eingesetzt, zusätzlich wurden 5 mL abs. EtOH hinzugegeben. Es wurden 120 mg (0,23 mmol) eines hellblauen Produktes erhalten; Ausbeute: 44 % der Theorie (für MoO<sub>2</sub>-**NS<sub>4</sub>**).

### Charakterisierung:

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3435m, 3054w v(ar. C-H), 1589s, 1570s v(C=C, C=N), 1541w, 1451s v(C-S), 1429w, 1365w, 1276w, 1248w δ(C-H), 1218w, 1087w, 1036m γ(C=C, C-H), 993w, 944m v(Mo=O), 879m, 810m, 751s, 737s δ(disub. ar. C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: nur schwache Signale, 7,80-7,00 m; 4,17 s.

Elementaranalyse:  $\text{MoO}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4)$  ( $M = 498,91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):

H 3,48 (3,03); C 51,00 (45,70); N 2,73 (2,81); S 26,67 (25,63)

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,929$  Der  $A_0$ -Wert konnte nicht ermittelt werden.

#### I.4.1.4. *Umsetzung von $\text{NS}_4$ mit $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$*

**I:** Nach AAV1 wurden 250 mg  $\text{NS}_4$  (0,60 mmol), 1,2 mL *t*-Butyllithium (1,8 mmol) und 230 mg  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  (0,60 mmol) eingesetzt. Es wurden 50 mg (0,10 mmol) eines braunen Produktes erhalten. Ausbeute: 17 % der Theorie (für  $\text{MoCl-NS}_4$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400s, 3049w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2975w, 2872w, 1621m, 1587m, 1568s  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1445s  $\nu(\text{C-S})$ , 1242m, 1157m, 1123m, 1093m, 1039m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 994w, 859m, 744s  $\delta(\text{disub. ar. C-H})$ , 660w.

Elementaranalyse:  $(\text{MoCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4))_3 \cdot \text{THF}$  ( $M = 1625,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,56 (3,29); C 50,64 (45,03); N 2,68 (2,58); S 24,23 (23,60).

EPR (TT, 96K, DMSO):  $g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

**II:** Nach AAV1 wurden 154 mg  $\text{NS}_4$  (0,37 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,1 mmol) und 142 mg  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$  (0,37 mmol) eingesetzt. Es wurden 56 mg (0,11 mmol) eines schwarzen Produktes erhalten. Ausbeute: 30 % der Theorie (für  $\text{MoCl-NS}_4$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1569w  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1442m  $\nu(\text{C-S})$ , 1169w, 1100m, 1035m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 865m, 801s, 749m  $\delta(\text{disub. ar. C-H})$ .

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 419w, 397m, 350w, 328w, 303w, 289w, 278w  $\nu(\text{Mo-Cl, Mo-S})$ .

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 7,90-7,10 m; 4,25 m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 633, 503, 259.

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: 483 ( $[\text{NS}_4+\text{Mo}]^{2+}$ ), 386 ( $\text{NS}_4^+$ ).

Elementaranalyse:  $\text{MoCl}_2(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_4) \cdot \text{LiCl} \cdot \text{THF}$  ( $M = 666,89 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,31 (3,48); C 41,92 (41,39); N 1,99 (2,10); S 20,42 (19,18).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,947$  Der  $A_0$ -Wert konnte nicht ermittelt werden.

**I.4.1.5. Umsetzung von  $NS_4$  mit  $MoCl_4(thf)_2$**

Nach AAV2 wurden 130 mg  $NS_4$  (0,31 mmol), 21 mg Natrium (0,93 mmol) und 118 mg  $MoCl_4(thf)_2$  (0,31 mmol) eingesetzt. Es wurden 20 mg (0,04 mmol) eines dunkelbraunen Produktes erhalten; Ausbeute: 13 % der Theorie (für  $MoCl-NS_4$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3436s, 3050w  $\nu$ (ar. C-H), 2971w, 1630s, 1568m  $\nu$ (C=C, C=N), 1442s  $\nu$ (C-S), 1420m, 1303w, 1278w, 1243m  $\delta$ (C-H), 1156m, 1104m, 1035m  $\gamma$ (C=C, C-H), 921m  $\nu$ (Mo=O), 809w, 746s  $\delta$ (disub. ar. C-H), 696w, 665m.

EPR (RT, DMSO): Molekül A:  $g_0 = 1,995$   $A_0 = 29 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$   
 Molekül B:  $g_0 = 2,002$   $A_0 = 31 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$

EPR (VT, DMSO): T: 290 K, 281 K, 284 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K, 313 K; und nach 12h Unterbrechung: 289 K, 313 K, 282 K.

**Integrale (und  $g_0$ -Werte) der verschiedenen Spezies:**

	Molekül A $\phi$ ( $g_0$ )	Molekül B $\phi$ ( $g_0$ )	Molekül C $\phi$ ( $g_0$ )
281 K	1,00 (2,00201)	0,33 (1,99361)	0,69 (1,97476)
313 K	1,00 (2,00066)	0,44 (1,99256)	0,54 (1,97400)
282 K nach 12 h	1,00 (1,99960)	0,60 (1,99150)	0,51 (1,97267)

**I.4.1.6. Umsetzung von  $NS_4$  mit  $WCl_4(thf)_2$**

Nach AAV1 wurden 122 mg  $NS_4$  (0,26 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (0,77 mmol) und 107 mg  $WCl_4(thf)_2$  (0,26 mmol) eingesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 154 mg (0,25 mmol) eines schwarzen Produktes erhalten. Ausbeute: 96 % der Theorie (für  $WCl-NS_4$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 2960m  $\nu$ (ar. C-H), 1569m  $\nu$ (C=C, C=N), 1437m  $\nu$ (C-S), 1420m, 1101m, 1040m  $\gamma$ (C=C, C-H), 814s, 745s  $\delta$ (disub. ar. C-H).

FIR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 445m, 398w, 341m, 324w, 315w, 303w, 289w, 278w  $\nu$ (W-Cl, W-S).

$^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,350-7,000 m; 4,430-4,200 m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{max}$ : 535, 366, 256.

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: 460 ( $[NS_4+thf]^+$ ), 386 ( $NS_4^+$ ).

**I.4.1.7. Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit WCl<sub>4</sub>(dme)**

Nach AAV1 wurden 171 mg NS<sub>4</sub> (0,41 mmol), 0,8 mL *t*-Butyllithium (1,22 mmol) und 168 mg WCl<sub>4</sub>(dme) (0,41 mmol) eingesetzt. Es wurden 12 mg (0,02 mmol) eines braunen Produktes erhalten. Ausbeute: 5 % der Theorie (für WCl-NS<sub>4</sub>).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2964m v(ar. C-H), 1559s v(C=C, C=N), 1451m v(C-S), 1430m, 1097s, 1022s γ(C=C, C-H), 866m, 800s, 749m δ(disub. ar. C-H).

FIR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 446w, 389s, 321w v(W-Cl, W-S).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: nur sehr schwache Signale, 7,80-7,00 m; 4,28 m.

UV-Vis (DMSO) [nm] λ<sub>max</sub>: 631, 589, 544, 261.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 594 ([NS<sub>4</sub>+WO+Li]<sup>+</sup>), 578 ([NS<sub>4</sub>+W+Li]<sup>+</sup>), 460 ([NS<sub>4</sub>+thf]<sup>+</sup>), 386 (NS<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**I.4.1.8. Umsetzung von NS<sub>4</sub> mit WOCl<sub>4</sub>**

Nach AAV1 wurden 150 mg NS<sub>4</sub> (0,36 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,08 mmol) und 123 mg WOCl<sub>4</sub> (0,36 mmol) eingesetzt. Es wurden 51 mg (0,09 mmol) eines blauen Produktes erhalten. Ausbeute: 25 % der Theorie (für WO-NS<sub>4</sub>).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 1560w v(C=C, C=N), 1448w v(C-S), 1417w, 800s br v(W=O).

FIR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 464w, 386w, 375w, 328w v(W-Cl, W-S).

UV-Vis (DMSO) [nm] λ<sub>max</sub>: 592.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: Die Peaks lassen sich keinem Produkt eindeutig zuordnen.

**I.4.2. Synthese des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N<sub>3</sub>S und Umsetzungen mit Precursoren****I.4.2.1. Darstellung des Liganden Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N<sub>3</sub>S**Darstellung von Bis(2-methylpyridyl)-amin (DPA)

Nach leicht modifizierter Literaturvorschrift wurden 15 g 2-Aminomethylpyridin (139 mmol) in 57 mL abs. MeOH gelöst und unter Wasserbadkühlung 15 g 2-Pyridincarbaldehyd (140 mmol) langsam hinzugegossen.<sup>115,116,117</sup> Die gelb-braune Lösung wurde für vier Stunden bei RT gerührt, anschließend mit 1,9 g NaBH<sub>4</sub> (50 mmol) unter Eisbadkühlung portionsweise versetzt, und für 12 h bei RT weitergerührt. Die rote Lösung

## Experimenteller Teil

wurde für eine Stunde unter Rückfluss gekocht und wieder auf RT abgekühlt, bevor 10 mL H<sub>2</sub>O hinzuge tropft wurden. Mit halbkonzentrierter HCl wurde der pH-Wert auf ~ 1 eingestellt und das Produkt viermal mit je 15 mL Chloroform extrahiert.

Um das Produkt HCl-frei zu erhalten, wurde der pH-Wert mit konz. NaOH anschließend wieder auf ~ 8 gebracht und das Produkt viermal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert; es wurden 4,64 g eines orange-farbenen Öls (24 mmol) erhalten. Ausbeute: 17 % der Theorie.

### Charakterisierung:

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3300m, 3053m v(ar. C-H), 3010m, 2907m, 2831m, 1647m, 1592s, 1570s v(C=C, C=N), 1473s, 1435s, 1359m, 1297m, 1222m, 1149m γ(C=C, C-H), 1121m, 1099m, 1049s, 995s, 965w, 892w, 850m, 766s δ(ar. C-H), 628m.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] δ: 8,58 d 2H; 7,64 t 2H; 7,32 d 2H; 7,16 t 2H; 4,04 s 4H.

MS (EI) [m/z]: 199 (M).

### Darstellung von Bis(2-methylpyridyl)-2-mercaptoethylamin N<sub>3</sub>S

In einem Kolben wurden 4,64 g DPA (24 mmol) in 40 mL abs. Toluol vorgelegt und 1,4 g Dimethylsulfid (Thiiran, 24 mmol) langsam zugetropft und bei 130 °C Ölbadtemperatur für 16 h unter Rückfluss gerührt.<sup>118,119,120</sup> Die rote Lösung wurde auf RT abgekühlt und dreimal mit je 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden 5,54 g des Produktes (21 mmol) erhalten und für zwei Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 88 % der Theorie.

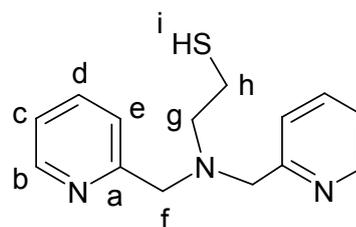
### Charakterisierung:

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3401m, 3061w v(ar. C-H), 3008w, 2932w, 2823m, 2578w, 2531w v(S-H), 2525w, 1643w, 1591s, 1569s v(C=C, C=N), 1474s, 1434s v(C-S), 1364m, 1302w, 1264w, 1149m γ(C=C, C-H), 1124m, 1090w, 1048m, 996m, 763s δ(ar. C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] δ: 8,52 d 2H (H<sub>b</sub>); 7,65 t 2H (H<sub>d</sub>); 7,53 d 2H (H<sub>e</sub>); 7,14 t 2H (H<sub>c</sub>); 3,84 s 4H (H<sub>f</sub>); 2,81 t 2H (H<sub>g</sub>); 2,69 t 2H (H<sub>h</sub>); 1,62 s br 1H (H<sub>i</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: 8,46 d 2H; 7,74 t 2H; 7,52 d 2H; 7,22 t 2H; 3,75 s 4H; 2,62 m 4H.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] δ: 159,2 (C<sub>b</sub>); 149,0



(C<sub>a</sub>); 136,5 (C<sub>d</sub>); 123,4 (C<sub>e</sub>); 122,1 (C<sub>c</sub>); 60,1 (C<sub>f</sub>); 57,6 (C<sub>g</sub>); 22,5 (C<sub>h</sub>).

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\max}$ : 590, 262.

MS (EI) [m/z]: 259 (M).

#### **I.4.2.2. Umsetzung von N<sub>3</sub>S mit WCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>**

Nach AAV4 wurden 186 mg N<sub>3</sub>S (0,72 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,72 mmol) und 338 mg WCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> (0,72 mmol) eingesetzt. Es wurden nach Abdestillieren des Lösungsmittels 312 mg (0,65 mmol) eines braunen Produktes erhalten. Ausbeute: 90 % der Theorie (für WCl-N<sub>3</sub>S).

##### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3392s, 3054m  $\nu$ (ar. C-H), 2946m, 2928m, 2869w, 2062w, 1610s, 1572w, 1528w  $\nu$ (C=C, C=N), 1462m, 1439s  $\nu$ (C-S), 1376w, 1345w, 1294w, 1247w, 1161w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1060m, 993w, 951m, 909m, 811s, 769s  $\delta$ (ar. C-H), 649w, 616w.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 9,00-7,35 m; 4,54 s; 4,45 s.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\max}$ : 580, 257.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 476 ([N<sub>3</sub>S+WCl]<sup>2+</sup>).

Elementaranalyse: WCl<sub>2</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>S)·3LiCl·THF (M = 710,01 g/mol) [%] gefunden (berechnet): H 3,76 (3,41); C 28,69 (30,42); N 6,12 (5,92); S 3,45 (4,50).

#### **I.4.2.3. Umsetzung von N<sub>3</sub>S mit WCl<sub>4</sub>(dme)**

Nach AAV4 wurden 293 mg N<sub>3</sub>S (1,13 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,13 mmol) und 470 mg WCl<sub>4</sub>(dme) (1,13 mmol) eingesetzt. Es wurden 451 mg eines braunen Produktes (0,96 mmol) erhalten. Ausbeute: 85 % der Theorie (für WCl-N<sub>3</sub>S).

##### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3401s, 3075m, 3056m  $\nu$ (ar. C-H), 2952s, 2930s, 2863m, 2058w, 1611s, 1569w, 1533w  $\nu$ (C=C, C=N), 1465m, 1439m  $\nu$ (C-S), 1373w, 1345w, 1294w, 1249w, 1163m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1059s, 1029m, 992m, 953m, 910m, 808s, 770s  $\delta$ (ar. C-H), 650w, 626w.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 9,00-7,45 m; 4,52 m; 3,40 m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\max}$ : 583, 316w, 256.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 476 ([N<sub>3</sub>S+WCl]<sup>2+</sup>).

Elementaranalyse:  $(\text{WCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S})) \cdot 4\text{LiCl} \cdot \text{THF}$  ( $M = 751,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden  
(berechnet): H 3,54 (3,22); C 28,10 (28,72); N 5,83 (5,59); S 3,21 (4,25).

#### I.4.2.4. *Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}$ mit $\text{WOCl}_4$*

Nach AAV4 wurden 194 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (0,75 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,75 mmol) und 257 mg  $\text{WOCl}_4$  (0,75 mmol) eingesetzt. Es wurden 70 mg (0,15 mmol) eines blauen Produktes erhalten. Ausbeute: 20 % der Theorie (für  $\text{WO-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 481w, 350w, 363w, 344w, 329w, 307w, 298w, 272w, 261w v(W-Cl, W-S).

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 628, 587, 303, 269.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 549 ( $[\text{N}_3\text{S}+\text{WCl}+\text{thf}]^{4+}$ ), 465 ( $[\text{N}_3\text{S}+\text{WO}+\text{Li}]^{4+}$ ).

#### I.4.2.5. *Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}$ mit $\text{MoCl}_5$*

Nach AAV4 wurden 187 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (0,72 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,72 mmol) und 228 mg  $\text{MoCl}_5$  (0,72 mmol) eingesetzt. Es wurden 228 mg eines braunen Produktes (0,58 mmol) erhalten. Ausbeute: 81 % der Theorie (für  $\text{MoCl-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3053m v(ar. C-H), 1608s, 1570m v(C=C, C=N), 1476m, 1437s v(C-S);  
1159m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1092w; 1058m, 1027m, 963s, 840w; 766s  $\delta$ (ar. C-H).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,75-7,30 m; 4,54 s.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 450, 259.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $1/\text{min}$ ] ( $\Delta^{597}$ : 150-285 min,  $\Delta^{430}$ : 30-195 min)

	Produkt	$\text{MoCl}_5$	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}}$ 597 nm	0,002370	-	
$\lambda_{\text{max}}$ 430 nm	0,001756	-	0,000184

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 389 ( $[\text{N}_3\text{S}+\text{MoCl}]^{3+}$ ).

Elementaranalyse:  $\text{MoCl}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{LiCl}$  ( $M = 474,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 4,12 (3,40); C 35,53 (35,37); N 8,34 (8,84); S 4,04 (6,73).

CV (MeCN, 100  $\text{mV}/\text{s}$ ): Es konnte nur ein irreversibler Redoxprozess beobachtet werden: Oxidationsstufe ist bei +1,66 V.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,945$   $A_0 = 49 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 99K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

#### I.4.2.6. Umsetzung von $N_3S$ mit $MoOCl_4$

Nach AAV4 wurden 221 mg  $N_3S$  (0,86 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,86 mmol) und 218 mg  $MoOCl_4$  (0,86 mmol) eingesetzt. Es wurden 272 mg eines braunen Produktes (0,67 mmol) erhalten. Ausbeute: 78 % der Theorie (für  $MoOCl-N_3S$ ).

#### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3053m  $\nu$ (ar. C-H), 1607s, 1570m  $\nu$ (C=C, C=N), 1437s  $\nu$ (C-S), 1160m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1092m, 1058m, 1027m, 962s  $\nu$ (Mo=O), 841w, 766s  $\delta$ (ar. C-H).

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 467w, 461w, 455w, 436m, 406w, 389w, 328s, 290w, 282w, 278w  $\nu$ (Mo-Cl, Mo-S).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 9,30-7,30 m; 4,41 s; 2,72 s.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 454, 262.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

**Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $1/\text{min}$ ] ( $\Delta^{597}$ : 120-165 min,  $\Delta^{430}$ : 30-120 min)**

	Produkt	$MoOCl_4$	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}}$ 597 nm	0,002464	0,000913	
$\lambda_{\text{max}}$ 430 nm	0,002331	0,000453	0,000184

Oxo-Transfer nach AAV5:

**$^{31}\text{P-NMR}$  Verhältnis  $OPPh_3$  :  $PPh_3$**

	RT	40 °C	80 °C
Komplex	1 : 90	1 : 10	1 : 6
Blindprobe	1 : 41	0 : 10	1 : 11

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: 405 ( $[N_3S+MoOCl]^{2+}$ ).

Elementaranalyse:  $(MoO(C_{14}H_{16}N_3S))_2 \cdot 6LiCl \cdot THF$  ( $M = 1067,07 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,90 (3,77); C 34,62 (35,96); N 8,25 (7,87); S 4,21 (5,99).

CV (MeCN, 100  $\text{mV}/s$ ): Es konnte nur ein irreversibler Redoxprozess beobachtet werden: Oxidationsstufen sind bei +1,67 V, Reduktionsstufen bei -0,69 und -1,49 V.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,945$   $A_0 = 49 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 99K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.7. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $MoO_2(acac)_2$**

Nach AAV4 wurden 190 mg  $N_3S$  (0,74 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,74 mmol) und 283 mg  $MoO_2(acac)_2$  (0,74 mmol) eingesetzt. Es wurden 276 mg eines roten Produktes (0,68 mmol) erhalten. Ausbeute: 92 % der Theorie (für  $MoO-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3053m  $\nu$ (ar. C-H), 1609s, 1570m  $\nu$ (C=C, C=N), 1465m, 1437s  $\nu$ (C-S), 1161m, 1108w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1090w, 1059m, 1028m, 966s, 899w  $\nu$ (Mo=O), 875w, 767s  $\delta$ (ar. C-H).

FIR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 458w, 437w, 419w, 394w, 374w, 328m, 323m; 303m; 282w; 278w  $\nu$ (Mo-S).

$^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,72-7,48 m; 4,42 s.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{max}$ : 505, 262.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

**Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $l/min$ ] ( $\Delta^{597}$ : 1-60 min,  $\Delta^{430}$ : 1-30 min)**

	Produkt	$MoO_2(acac)_2$	Phenolrot
$\lambda_{max}$ 597 nm	0,0001598	0,0002472	
$\lambda_{max}$ 430 nm	0,0004129	0,0016779	0,000184

Oxo-Transfer nach AAV5:

**$^{31}P$ -NMR Verhältnis  $OPPh_3$  :  $PPh_3$**

	RT	40 °C	80 °C
Komplex	1 : 40	1 : 5	1 : 15
Blindprobe	1 : 23	1 : 36	1 : 23

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: ( $[N_3S+MoOCl]^{2+}$ ), 389 ( $[N_3S+MoCl]^+$ ).

Elementaranalyse:  $MoO_2(C_{14}H_{16}N_3S) \cdot 2LiCl$  ( $M = 471,97 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet):

H 4,01 (3,42); C 34,42 (35,60); N 7,98 (8,90); S 4,00 (6,77).

CV (MeCN, 100  $mV/s$ ): Es konnte nur ein irreversibler Redoxprozess beobachtet werden: Oxidationsstufen sind bei +1,68 und +0,99 V.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,946$   $A_0 = 48 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$

EPR (TT, 99K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.8. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $MoCl_3(thf)_3$** 

Nach AAV4 wurden 190 mg  $N_3S$  (0,74 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,74 mmol) und 310 mg  $MoCl_3(thf)_3$  (0,74 mmol) eingesetzt. Es wurden 302 mg eines braunen Produktes (0,71 mmol) erhalten. Ausbeute: 96 % der Theorie (für  $MoCl_2-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3067m  $\nu$ (ar. C-H), 1605s, 1570m  $\nu$ (C=C, C=N), 1474s, 1437s  $\nu$ (C-S), 1157m, 1109m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1092w, 1052m, 1010w, 910w, 864w, 765s  $\delta$ (ar. C-H).

FIR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 464w, 436w, 419w, 398w, 334w, 327w, 327w, 303m, 290w, 282w, 278w  $\nu$ (Mo-Cl, Mo-S).

$^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,70-7,00 m.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{max}$ : 419, 263.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 389 ( $[N_3S+MoCl]^+$ ), 425 ( $[N_3S+MoCl_2]^+$ ).

Elementaranalyse:  $(C_{14}H_{16}N_3S)_5(C_{14}H_{17}N_3)(MoCl_2)_6 \cdot 12LiCl \cdot 6THF$  (M = 3460,90  $\frac{g}{mol}$ )  
[%] gefunden (berechnet): H 3,83 (4,22); C 37,12 (37,45); N 8,65 (7,28); S 4,55 (4,62).

**I.4.2.9. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $MoCl_4(thf)_2$** 

Nach AAV4 wurden 106 mg  $N_3S$  (0,51 mmol), 0,3 mL *t*-Butyllithium (0,51 mmol) und 160 mg  $MoCl_4(thf)_2$  (0,42 mmol) eingesetzt. Es wurden 40 mg eines dunkelbraunen Produktes (0,10 mmol) erhalten. Ausbeute: 24 % der Theorie (für  $MoCl-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3438s, 3400s, 3065m  $\nu$ (ar. C-H), 2929m, 1608s, 1572w, 1528w  $\nu$ (C=C, C=N), 1464m, 1439s  $\nu$ (C-S), 1294m, 1245s, 1157m, 1107w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1057w, 1026w, 998w, 962w, 941w, 908w, 837w, 769s  $\delta$ (ar. C-H), 647w.

$^1H$ -NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 9,00-7,58 m; 5,00-4,86 m.

Elementaranalyse:  $(C_{14}H_{16}N_3S)_2(C_{14}H_{16}N_3)(MoCl)_3 \cdot 4LiCl$  (M = 1308,91  $\frac{g}{mol}$ ) [%]  
gefunden (berechnet): H 3,84 (3,76); C 39,25 (39,13); N 9,68 (9,79); S 4,99 (4,97).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,948$   $A_0 = 49 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$

EPR (TT, 97K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

Nach mehreren Monaten Lagerung bei 4 °C wurde das Lösungsmittel vom Filtrat abdestilliert. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde ein braunes Produkt erhalten.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400s, 2927m  $\nu$ (ar. C-H), 2867w, 1631w, 1599m, 1571m  $\nu$ (C=C, C=N), 1474m, 1438m  $\nu$ (C-S), 1308m, 1243s, 1185m, 1153m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1056w, 1025w, 985m, 942w, 908w, 767m  $\delta$ (ar. C-H), 646w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : Produktgemisch, nur schwache Signale, 8,524 d; 7,78 t; 7,55 d; 7,33 t; 3,64 m; 2,67 s.

Elementaranalyse:  $\text{MoCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S})\cdot 4\text{LiCl}\cdot \text{THF}$  ( $M = 665,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 2,98 (3,63); C 33,16 (32,44); N 6,37 (6,31); S 2,69 (4,80).

**I.4.2.10. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$**

Nach AAV4 wurden 200 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (0,77 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,51 mmol) und 297 mg  $\text{VOBr}_2(\text{thf})_2$  (0,80 mmol) eingesetzt. Es wurden 51 mg eines grauen Produktes (0,13 mmol) erhalten. Ausbeute: 25 % der Theorie (für  $\text{VOBr-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3377s, 3072w  $\nu$ (ar. C-H), 1608s, 1570w  $\nu$ (C=C, C=N), 1479m, 1440m  $\nu$ (C-S), 1293m, 1246w, 1159m, 1101w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1057m, 1028m, 977s  $\nu$ (V=O), 768s  $\delta$ (ar. C-H), 653.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 527s, 522s, 467m, 437s, 318s, 227w, 203w  $\nu$ (V-Br, V-S).

Elementaranalyse:  $(\text{VOBr})_3(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S})_2(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3)\cdot 7\text{LiCl}$  ( $M = 1474,82 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 2,97 (3,35); C 34,61 (34,17); N 8,69 (8,55); S 4,23 (4,34).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,975$   $A_0 = 90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 95K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

Das Filtrat wurde auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 5 mL abs. Hexan versetzt. Nach einigen Wochen Aufbewahrung bei 4 °C hatten sich grüne Kristalle gebildet, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Es ergab sich die folgende Zusammensetzung:  $\text{VOBr}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{thf})_2$  (Summenformel:  $\text{VC}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$ ).

**I.4.2.11. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$**

Nach AAV4 wurden 210 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (0,81 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,81 mmol) und 230 mg  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  (0,81 mmol) eingesetzt. Es wurden 310 mg eines grünen Produktes (0,70 mmol) erhalten. Ausbeute: 86 % der Theorie (für  $\text{VOCl-N}_3\text{S}(\text{LiCl})_2$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3398s, 3075w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2924w, 1608s, 1571m  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1483m, 1435m  $\nu(\text{C-S})$ , 1293m, 1247w, 1160m, 1099w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1058m, 1029m, 973s  $\nu(\text{V=O})$ , 651m, 539w.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 474w, 437m, 430m, 350s  $\nu(\text{V-Cl, V-S})$ .

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,42-7,19 m; 3,58-2,82 m.

Elementaranalyse:  $\text{VOCl}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}) \cdot 2\text{LiCl}$  ( $M = 443,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 3,22 (3,62); C 38,32 (37,74); N 9,49 (9,43).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,972$   $A_0 = 93 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 93K, DMSO):  $g_{\parallel} = 1,980$   $A_{\parallel} = 165 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$g_{\perp} = 1,980$   $A_{\perp} = 60 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

**I.4.2.12. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$** 

Nach AAV4 wurden 210 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (0,81 mmol), 0,5 mL *t*-Butyllithium (0,81 mmol) und 302 mg  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$  (0,81 mmol) eingesetzt. Es wurden 210 mg eines roten Produktes (0,61 mmol) erhalten. Ausbeute: 75 % der Theorie (für  $\text{VCl-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3401m, 3021w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2918m, 2845w, 1605s, 1566m  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1478m, 1440s  $\nu(\text{C-S})$ , 1391w, 1348w, 1320w, 1287s, 1244m, 1211w, 1183w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1088m, 1066w, 1052s, 1026s, 995m, 946m, 905m, 817w, 791s, 763s  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 722m, 653m.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 514m, 478m, 432s, 363s, 347s, 297s, 236s  $\nu(\text{V-Cl, V-S})$ .

Elementaranalyse:  $\text{VCl}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}) \cdot \text{LiCl}$  ( $M = 386,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 3,74 (4,17); C 42,52 (43,43); N 10,57 (10,85).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,975$   $A_0 = 90 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 95K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.13. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{VOCl}(\text{OiPr})_2$** 

Nach AAV4 wurden 360 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (1,40 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,40 mmol) und 313 mg  $\text{VOCl}(\text{OiPr})_2$  (1,40 mmol) eingesetzt. Es wurden 230 mg eines grünen Produktes (0,64 mmol) erhalten. Ausbeute: 46 % der Theorie (für  $\text{VOCl-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3411s, 3075w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2944w, 2913w, 2845w, 1633m, 1607s, 1571w  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1482m, 1440s  $\nu(\text{C-S})$ , 1367w, 1351w, 1293m, 1250w, 1186w, 1158m, 1101m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1082w, 1056m, 1029m, 965s  $\nu(\text{V=O})$ , 916w, 796w, 768s  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 723w, 654w.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,49-7,20 m; 3,74-2,00 m.

Elementaranalyse:  $\text{VCl}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S})\cdot\text{LiCl}$  ( $M = 1090,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 4,40 (4,44); C 46,77 (46,24); N 11,68 (11,56); S 6,16 (5,87).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,977$   $A_0 = 85 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 97K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.14. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}$  mit  $\text{V}(\text{acac})_3$**

Nach AAV4 wurden 520 mg  $\text{N}_3\text{S}$  (2,01 mmol), 1,3 mL *t*-Butyllithium (2,01 mmol) und 699 mg  $\text{V}(\text{acac})_3$  (2,01 mmol) eingesetzt. Es wurden 390 mg eines blauen Produktes (0,64 mmol) erhalten. Ausbeute: 46 % der Theorie (für  $\text{VO-N}_3\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400m, 3081w, 3050w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 3006w, 2916w, 2841w, 1602s, 1521s  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1456s, 1412s  $\nu(\text{C-S})$ , 1344m, 1297w, 1263m, 1198m, 1154w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1079w, 1017m, 919s, 801m, 765m  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 723w, 658m, 507s.

FIR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 439m, 410m, 377m, 355m, 338m, 273m  $\nu(\text{V-S})$ .

Elementaranalyse:  $\text{V}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S})\cdot(\text{acac})\cdot 2\text{THF}\cdot\text{LiCl}$  ( $M = 595,20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 6,44 (6,77); C 56,99 (54,44); N 6,68 (7,06); S 5,60 (5,37).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,980$   $A_0 = 80 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 97K, DMSO):  $g_{\parallel} = 1,949$   $A_{\parallel} = 157 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$g_{\perp} = 1,983$   $A_{\perp} = 50 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Das Filtrat wurde auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 5 mL abs. Hexan versetzt. Nach einigen Wochen Aufbewahrung bei 4 °C hatten sich rot Kristalle in Plättchenform gebildet, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Es ergab sich die folgende Zusammensetzung:  $\text{V}(\text{acac})_3$  (Summenformel  $\text{C}_{17.14}\text{H}_{24}\text{O}_{6.86}\text{V}_{1.14}$  bzw.  $\text{C}_{120}\text{H}_{168}\text{O}_{48}\text{V}_8$ ).

**I.4.2.15. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VBr_3(thf)_3$** 

Nach AAV4 wurden 104 mg  $N_3S$  (0,40 mmol), 0,2 mL *t*-Butyllithium (0,40 mmol) und 203 mg  $VBr_3(thf)_3$  (0,40 mmol) eingesetzt. Es wurden 370 mg eines rot-braunen Produktes (0,78 mmol) erhalten. Ausbeute: 195 % der Theorie (für  $VBr-N_3S(LiCl)_2$ ). Offensichtlich enthält das Produkt noch größere Mengen Lösungsmittel.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3370m, 3069w, 3025w  $\nu$ (ar. C-H), 2913w, 1606s, 1567m  $\nu$ (C=C, C=N), 1482m, 1444s  $\nu$ (C-S), 1391w, 1319w, 1298m, 1289m, 1245w, 1225w, 1211w, 1185w, 1161m, 1108w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1087w, 1054m, 1027s, 993m, 943m, 911m, 818w, 792s, 771s  $\delta$ (ar. C-H), 721m, 655m.

FIR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 377s, 360s, 322s, 297m, 284m, 261w, 224w, 209w, 165m  $\nu$ (V-Br, V-S).

Elementaranalyse:  $VBr(C_{14}H_{16}N_3S) \cdot 2LiCl$  ( $M = 471,94 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 6,44 (6,77); C 56,99 (54,44); N 6,68 (7,06); S 5,60 (5,37).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,980$   $A_0 = 85 * 10^{-4} cm^{-1}$

EPR (TT, 97K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.16. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VCl_2(tmeda)_2$** 

Nach AAV4 wurden 310 mg  $N_3S$  (1,12 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,12 mmol) und 397 mg  $VCl_2(tmeda)_2$  (1,12 mmol) eingesetzt. Es wurden 260 mg eines blauen Produktes (0,76 mmol) erhalten. Ausbeute: 68 % der Theorie (für  $VCl-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3399m, 3067w  $\nu$ (ar. C-H), 2920w, 2849w, 1635w, 1604s, 1569m  $\nu$ (C=C, C=N), 1481m, 1440s  $\nu$ (C-S), 1366w, 1291m, 1246m, 1155m, 1100w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1054m, 1025m, 966s, 915m, 836w, 767s  $\delta$ (ar. C-H), 721w, 668w, 647w.

FIR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 503w, 477w, 432m, 343s, 310w, 281w, 204w  $\nu$ (V-Cl, V-S).

Elementaranalyse:  $(VCl(C_{14}H_{16}N_3S))_3 \cdot LiCl \cdot THF$  ( $M = 1146,10 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 5,27 (4,92); C 47,82 (48,16); N 10,99 (11,00); S 9,06 (8,37).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,980$   $A_0 = 80 * 10^{-4} cm^{-1}$

EPR (TT, 98K, DMSO):  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{||}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.2.17. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VO(OiPr)_3$**

Nach AAV4 wurden 550 mg  $N_3S$  (2,10 mmol), 1,3 mL *t*-Butyllithium (2,10 mmol) und 513 mg  $VO(OiPr)_3$  (2,10 mmol) eingesetzt. Es wurden 150 mg eines dunkelbraunen Produktes (0,46 mmol) erhalten. Ausbeute: 46 % der Theorie (für  $VO-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3392s, 3076w  $\nu$ (ar. C-H), 2969m, 2924w, 1599s, 1569m  $\nu$ (C=C, C=N), 1474m, 1438m  $\nu$ (C-S), 1376m, 1295w, 1244w, 1155w, 1129w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1051w, 920s  $\nu$ (V=O), 839s, 763s  $\delta$ (ar. C-H), 648s.

Elementaranalyse:  $VO(C_{14}H_{16}N_3S) \cdot 10LiCl \cdot 2THF$  (M = 889,01  $\frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,27 (3,62); C 30,50 (29,70); N 5,53 (4,73); S 2,21 (3,60).

Das Filtrat wurde auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingengt und 5 mL abs. Hexan wurden hinzugeben. Nach einigen Wochen Aufbewahrung bei 4 °C bildeten sich braune Kristalle in Plättchenform, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Es ergab sich die folgende Zusammensetzung: Pyrazin (Summenformel:  $C_{24}H_{16}N_6$ ).

Nachdem das Filtrat für einige Monate bei 4 °C gelagert worden ist, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das braune Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3400s, 3052m  $\nu$ (ar. C-H), 3011w, 2961s, 2926m, 2857m, 1770w, 1586s, 1569m  $\nu$ (C=C, C=N), 1474m, 1435s  $\nu$ (C-S), 1392m, 1375w, 1292w, 1244w, 1154m, 1129m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1092w, 1055m, 1030m, 992m, 956s, 808w, 786s, 763s  $\delta$ (ar. C-H), 715w, 648w.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : Produktgemisch, 8,48 m 4H; 7,77 t 4H; 7,55 d 3H; 7,26 t 4H.

**I.4.2.18. Umsetzung von  $N_3S$  mit  $VO(OiBu)_3$**

Nach AAV4 wurden 310 mg  $N_3S$  (1,20 mmol), 0,8 mL *t*-Butyllithium (1,20 mmol) und 344 mg  $VO(OiBu)_3$  (1,20 mmol) eingesetzt. Es wurden 53 mg eines rot-violetten Produktes (0,16 mmol) erhalten. Ausbeute: 13 % der Theorie (für  $VO-N_3S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3416m, 3085w v(ar. C-H), 2953m, 2869m, 1771m, 1719m, 1607m v(C=C, C=N), 1437w v(C-S), 1378m, 1294w, 1173m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1055m, 1036m, 991m v(V=O), 930w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 8,46 d 2H; 7,75 t 2H; 7,54 d 2H; 7,22 t 2H; 3,69 s 4H; 2,67 t 2H; 2,36 m 2H.

Elementaranalyse: VO( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}$ ) $\cdot$ 2THF ( $M = 469,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet):  
H 7,48 (6,87); C 56,03 (56,27); N 8,76 (8,95); S 4,30 (6,81).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,980$   $A_0 = 80 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 97K, DMSO):  $g_{\parallel} = 1,950$   $A_{\parallel} = 155 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$g_{\perp} = 1,983$   $A_{\perp} = 50 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Nachdem das Filtrat für einige Monate bei 4 °C gelagert worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das braune Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3392s, 3058w v(ar. C-H), 2953w, 2868m, 1592m, 1571w v(C=C, C=N), 1469m, 1435m v(C-S), 1387w, 1365w, 1292w, 1250w, 1202w, 1151w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1079w, 1051s, 1004w, 942m v(V=O), 916w, 836w, 805w, 764s  $\delta$ (ar. C-H), 620w.

### I.4.3. **Synthese des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ und Umsetzungen mit Precursoren**

#### I.4.3.1. ***Darstellung des Liganden N-(2-mercaptobenzyl)-N,N-bis(2-pyridylmethyl)amin $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$***

Der Ligand  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  stand, an der Schwefelfunktion mit einer Cyanoethylgruppe geschützt, zur Verfügung und musste vor dem Einsatz nur noch entschützt werden.

1,42 g des geschützten Liganden (3,80 mmol) wurden in 20 mL abs. THF gelöst und 0,45 g K-*Ot*Bu (4,00 mmol) wurden langsam in fester Form hinzugegeben.<sup>121</sup> Die violette Lösung wurde über Nacht bei RT weitergerührt. 1,13 g eines grau-braunen Produktes (3,15 mmol) wurden abfiltriert, dreimal mit THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 83 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

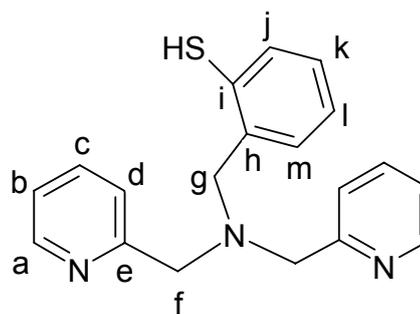
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400m, 3050w v(ar. C-H), 2924m, 2575w br, 2210w, 2052w, 1719w, 1655m, 1615s, 1533m v(C=N), 1464m v(C-S), 1375w, 1307w, 1242s, 1157m  $\gamma$ (C=C, C-H), 1125w, 1037w  $\delta$ (C-H), 984m, 950w, 875w, 761s  $\delta$ (ar. C-H), 622m.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : 8,82 d 2H ( $\text{H}_a$ );  
 8,47 t 2H ( $\text{H}_c$ ); 8,00 d 2H ( $\text{H}_d$ ); 7,94 t 2H ( $\text{H}_b$ );  
 7,32 d 1H ( $\text{H}_j$ ); 6,93 m 3H ( $\text{H}_{k/l/m}$ ); 4,43 s 4H ( $\text{H}_f$ );  
 3,76 s 2H ( $\text{H}_g$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 8,82 d 2H  
 ( $\text{H}_a$ ); 8,43 t 2H ( $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_b$ ); 7,90 m 4H ( $\text{H}_{j/l/m}$ ); 7,43-  
 6,94 m 4H ( $\text{H}_j$ ); 4,35 s 4H ( $\text{H}_f$ ); 3,75 s 2H ( $\text{H}_g$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : 154,3 ( $\text{C}_e$ ); 148,2 ( $\text{C}_c$ ); 142,6 ( $\text{C}_a$ ); 135,2 ( $\text{C}_i$ ); 135,0  
 ( $\text{C}_h$ ); 133,6 ( $\text{C}_j$ ); 132,0 ( $\text{C}_{i/k/j}$ ); 130,4 ( $\text{C}_{i/k/j}$ ); 129,0 ( $\text{C}_d$ ); 127,6 ( $\text{C}_b$ ); 127,1 ( $\text{C}_{i/k/j}$ ); 60,4  
 ( $\text{C}_g$ ); 59,0 ( $\text{C}_f$ ).

MS (EI) [m/z]: 321 (M).



#### I.4.3.2. Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}_{ar}$ mit $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

I: Nach AAV7 wurden 260 mg  $\text{N}_3\text{S}_{ar}$  (0,72 mmol), 0,1 mL *t*-Butyllithium (0,72 mmol) und 261 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0,80 mmol) eingesetzt. Es wurden 120 mg eines violetten Produktes (0,27 mmol) erhalten. Ausbeute: 38 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-N}_3\text{S}_{ar}$ ).

#### Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3063w v(ar. C-H), 2914m, 2214m, 1673s, 1614m, 1528w v(C=N),  
 1500w, 1458m v(C-S), 1413m, 1384w, 1342w, 1272w, 1233m, 1180m  $\gamma$ (C=C, C-H),  
 1088w, 1059w  $\delta$ (C-H), 945w, 904w v(Mo=O), 769m  $\delta$ (ar. C-H).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,66-7,08 m; 4,00 s;  
 3,90 s.

Oxo-Transfer nach AAV5:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80,95 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -5,8 ppm ( $\text{PPh}_3$ ), ein Signal für  
 $\text{OPPh}_3$  konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse: [%] gefunden: H 2,33; C 22,16; N 6,95. Die Werte lassen sich nicht mit  
 einer plausiblen Zusammensetzung in Einklang bringen.

II: Nach AAV7 wurden 180 mg  $\text{N}_3\text{S}_{ar}$  (0,50 mmol), aber ohne Zugabe von *t*-Butyllithium,  
 und 163 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0,50 mmol) eingesetzt. Es wurden 130 mg eines violetten  
 Produktes (0,30 mmol) erhalten. Ausbeute: 60 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-N}_3\text{S}_{ar}$ ).

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3400m, 3053m v(ar. C-H), 2927s, 2865m, 2214w, 1671s, 1611s,  
 1587m, 1528m v(C=N), 1484w, 1464m, 1446m v(C-S), 1367m, 1292m, 1234w, 1161w

$\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$ , 1090w, 1060m, 1028m  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , 952s, 898m  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , 764s  $\delta(\text{ar. C}-\text{H})$ , 650w, 623w, 454w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur schwache Signale, 8,97 m 1H; 8,79 m 1H; 8,18 t 1H; 7,74 d 1H; 7,60 m 1H, 7,53 t 1H; 7,44 d 1H; 7,34 d 1H; 7,21 m 1H; 7,16 m 2H; 6,88 t 1H; 5,19 d 1H; 4,87 d 1H; 4,64 d 1H; 4,34 d 1H; 4,20 d 1H; 3,95 d 1H.

UV-Vis (DMSO) [nm]  $\lambda_{\text{max}}$ : 537, 450, 362, 253.

Elementaranalyse: [%] gefunden (berechnet): H 3,30; C 32,91; N 6,94; S 2,96. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung in Einklang bringen.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,948$   $A_0 = 47 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

#### I.4.3.3. *Umsetzung des nicht geschützten Liganden $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ mit $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$*

Nach AAV7 wurden 92 mg des geschützten Liganden  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (0,25 mmol), aber ohne Zugabe von *t*-Butyllithium, und 80 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0,25 mmol) eingesetzt. Es wurden 20 mg eines gelben Produktes (0,05 mmol) erhalten. Ausbeute: 20 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ).

##### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3445s, 3068w  $\nu(\text{ar. C}-\text{H})$ , 2922w, 2247w, 1766w, 1607s, 1589m, 1527s  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1486w, 1437m  $\nu(\text{C}-\text{S})$ , 1374m, 1313w, 1272m, 1194w, 1162w  $\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$ , 1111w, 1060w, 1023m  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , 936s, 901s  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , 832w, 767s  $\delta(\text{ar. C}-\text{H})$ , 649w.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 8,78 d 2H; 7,88 d 1 H; 7,64 d 1H; 7,52 m 2 H; 7,42 m 2H; 7,32 t 2H; 7,25 d 2H; 4,82 d 2H; 3,89 d 2H; 3,78 d 2H.

Oxo-Transfer nach AAV5:  $^{31}\text{P-NMR}$  (80,95 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -5,9 ppm ( $\text{PPh}_3$ ), ein Signal für  $\text{OPPh}_3$  konnte nicht detektiert werden.

MS (FAB $^+$ ) [m/z]: 530 ( $[\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{MoO}_2(\text{acac})_2]^+$ ), 448 ( $[\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}} + \text{MoO}_2]^+$ ), 375 (geschützter  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ), 328 ( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ).

#### I.4.3.4. *Umsetzung von $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ mit $\text{VO}(\text{acac})_2$*

Nach AAV7 wurden 320 mg  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (0,89 mmol), 0,1 mL *t*-Butyllithium (0,89 mmol) und 265 mg  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (1,00 mmol) eingesetzt. Es wurden 80 mg eines hellgrünen Produktes (0,21 mmol) erhalten. Ausbeute: 24 % der Theorie (für  $\text{VO-N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3045w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2920w, 2210w, 1672m, 1607s, 1583w, 1570w  $\nu(\text{C=N})$ , 1478m, 1462m, 1434s  $\nu(\text{C-S})$ , 1396w, 1349w, 1303w, 1287m, 1253w, 1196w, 1161w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1151w, 1126w, 1098m, 1075w, 1065m, 1054m, 1034w, 1024m  $\delta(\text{C-H})$ , 1001w, 953s  $\nu(\text{V=O})$ , 905m, 893w, 879w, 867w, 846w, 822w, 777s, 764m, 748s  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 719w, 684w, 647m, 478m, 431m.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 8,66-7,04 m; 4,13 s; 4,02 s; 3,90 s.

Elementaranalyse: [%] gefunden (berechnet): H 3,66; C 42,25; N 8,70; S 5,03. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung in Einklang bringen.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,978$   $A_0 = 85 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

**I.4.3.5. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$**

**I:** Nach AAV7 wurden 100 mg  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (0,28 mmol), 0,04 mL *t*-Butyllithium (0,28 mmol) und 85 mg  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  (0,28 mmol) eingesetzt. Es wurden 50 mg eines grünen Produktes (0,13 mmol) erhalten. Ausbeute: 46 % der Theorie (für  $\text{VO-N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3392w, 3068m  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2946w, 2215w, 1672m, 1608s, 1572m  $\nu(\text{C=N})$ , 1484m, 1433s  $\nu(\text{C-S})$ , 1366w, 1308w, 1293m, 1191w, 1158m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1090w, 1057m, 1026m  $\delta(\text{C-H})$ , 976s  $\nu(\text{V=O})$ , 862m, 768s, 735w  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 674w, 649w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur schwache Signale, 8,57 s, 7,87-7,19 m; 4,13 s; 3,85 s.

Elementaranalyse:  $\text{VOCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}) \cdot 4\text{LiCl}$  ( $M = 589,97 \text{ g/mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 3,47 (3,07); C 38,72 (38,65); N 7,52 (7,12).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,965$   $A_0 = 100 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

**II:** Nach AAV7 wurden 200 mg  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (0,56 mmol), ohne *t*-Butyllithium und 170 mg  $\text{VOCl}_2(\text{thf})_2$  (0,56 mmol) eingesetzt. Es wurden 85 mg eines weißen Produktes (0,17 mmol) erhalten. Ausbeute: 30 % der Theorie (für  $\text{VO-N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3435s, 2218m, 1674s, 1501w, 1457w  $\nu(\text{C-S})$ , 1413w, 1384w, 1340w, 1272w, 1235w, 1181w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1091w, 767m  $\delta(\text{ar. C-H})$ .

**I.4.3.6. Umsetzung von  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  mit  $\text{VO}\text{SO}_4$** 

Nach AAV7 wurden 200 mg  $\text{N}_3\text{S}_{\text{ar}}$  (0,56 mmol), ohne *t*-Butyllithium, aber mit einem Äquivalent Natriumacetat (51 mg, 0,56 mmol) als Puffer und 152 mg  $\text{VO}\text{SO}_4$  (0,56 mmol) eingesetzt. Es wurden 150 mg eines hellgrünen Produktes (0,27 mmol) erhalten. Ausbeute: 38 % der Theorie (für  $\text{VO-N}_3\text{S}_{\text{ar}}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3061m  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2921m, 1672m, 1608s, 1584m, 1570m  $\nu(\text{C=N})$ , 1478m, 1463m, 1434s  $\nu(\text{C-S})$ , 1396w, 1374w, 1350w, 1303w, 1288m, 1161s br  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1099m, 1054s, 1033s, 1025m, 1000m, 966m, 954s  $\nu(\text{V=O})$ , 905m, 893m, 879w, 867w, 846w, 823w, 777m, 764m, 748m  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 719w, 684w, 658w, 648m, 611m.

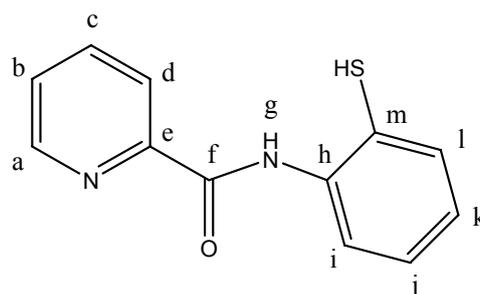
Elementaranalyse: [%] gefunden: H 2,92; C 30,80; N 6,24; S 8,46. Die Werte lassen sich nicht mit einer plausiblen Zusammensetzung in Einklang bringen.

**I.4.4. Synthese des Liganden *N*-(2-mercaptophenyl)-picolinamid  $\text{N}_2\text{S}$  und Umsetzungen mit Precursoren****I.4.4.1. Darstellung des Liganden *N*-(2-mercaptophenyl)-picolinamid  $\text{N}_2\text{S}$** 

I: 1,23 g Picolinsäure (10,00 mmol) wurden in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 2,06 g DCC (10,00 mmol) wurden langsam hinzugegeben und für ca. 30 min. gerührt. Eine Lösung von 1,25 g 2-Aminothiophenol (10,00 mmol) in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde hinzutropft und die Lösung für 16 h bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt. Das Harnstoffderivat wurde abfiltriert und verworfen, bevor das Lösungsmittel abdestilliert wurde ist. Es wurden 100 mg des Produktes (0,43 mmol) nach einer Aufreinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (Silikagel, Laufmittel Hexan : Ethylacetat 3:2) erhalten. Ausbeute: 4 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3525m, 3391w, 3257m  $\nu(\text{N-H})$ , 3061w, 1876w, 1679s  $\nu(\text{C=O})$ , 1576s  $\nu(\text{C=C})$ , 1516s  $\delta(\text{N-H})$ , 1466w, 1441m, 1427m  $\nu(\text{C-S})$ , 1304m, 1280w, 1238w  $\delta(\text{C-}$



H), 1197w, 1145w, 1134w, 1116w, 1088w, 1056w, 1041w  $\gamma$ (C=C, C-H), 998m, 938w, 899w, 865w, 817w, 757s, 745s  $\delta$ (ar. C-H), 694m, 680w, 621w, 590w, 459w.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]  $\delta$ : 11,09 s 1H ( $\text{H}_g$ ); 8,59 d 1H ( $\text{H}_d$ ); 8,57 d 1H ( $\text{H}_a$ ); 8,23 d 1H ( $\text{H}_c$ ); 7,88 t 1H ( $\text{H}_b$ ); 7,59 d 1H ( $\text{H}_i$ ); 7,46 t 1H ( $\text{H}_l$ ); 7,37 t 1H ( $\text{H}_j$ ); 7,03 t 1H ( $\text{H}_k$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]  $\delta$ : 162,2 ( $\text{C}_f$ ); 149,9 ( $\text{C}_a$ ); 148,3 ( $\text{C}_e$ ); 139,6 ( $\text{C}_h$ ); 137,5 ( $\text{C}_g$ ); 135,5 ( $\text{C}_i$ ); 130,3 ( $\text{C}_j$ ); 126,4 ( $\text{C}_l$ ); 124,3 ( $\text{C}_k$ ); 122,5 ( $\text{C}_c$ ); 122,4 ( $\text{C}_m$ ); 120,5 ( $\text{C}_d$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 10,79 s 1H; 8,55 d 1H; 8,30 d 1H; 8,06 m 2H; 7,66 m 2H; 7,31 t 1H; 7,07 t 1H.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$  ( $M = 230,28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 4,69 (4,38); C 59,07 (62,59); N 11,01 (12,16); S 12,74 (13,92).

Aus der Produkt-Fraktion der säulenchromatographischen Aufreinigung konnten nach 48 h farblose Kristalle in Nadelform isoliert werden, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Sie wiesen die folgende Zusammensetzung auf:  $\text{N}_2\text{S-CH}_2\text{-N}_2\text{S}$  (Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ).

**II:** Abweichend zur Synthese von  $\text{N}_2\text{S}$  mit DCC in Dichlormethan wurden 1,23 g Picolinsäure (10,00 mmol) in 30 mL Dichlorethan bei 40 °C Ölbadtemperatur gelöst. Nach 30 min. Rühren wurden 2,06 g DCC (10,00 mmol), gelöst in 15 mL Dichlorethan, hinzugefügt und die rötliche Lösung für weitere 30 min. bei RT gerührt. 1,25 g 2-Aminothiophenol (10,00 mmol) wurden hinzuge tropft und der Reaktionsansatz bei 50 °C Ölbadtemperatur für 16 h gerührt, bevor ein weißer Niederschlag abfiltriert und verworfen wurde. Das Lösungsmittel wurde vom Filtrat abdestilliert und 1,36 g eines roten Öls (5,90 mmol) im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 59 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]  $\delta$ : Produktgemisch; 11,29 s 1H; 8,70 m 1H; 8,59 d 1H; 8,32 d 1H; 7,92 t 1H; 7,56 d 1H; 7,40-7,30 m 2H; 7,10 t 1H.

Aus dem Öl konnten farblose Kristalle isoliert werden, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Sie wiesen die folgende Zusammensetzung auf: DCC-Derivat des  $\text{N}_2\text{S}$  (Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ ).

**III:** Zu einer Lösung von 0,85 g Picolylchlorid (5,50 mmol) in 25 mL abs. THF wurden 0,625 g 2-Aminothiophenol (5,50 mmol) langsam hinzugegossen.<sup>90</sup> Der Reaktionsansatz wurde für eine Stunde bei RT gerührt, bevor 1,17 g  $\text{NEt}_3$  (11,55 mmol) hinzugefügt wurden. Die braune Lösung wurde für die nächsten 48 h bei 35 °C Ölbadtemperatur gerührt und anschließend wurde das unlösliche Triethylaminmoniumchlorid abfiltriert und verworfen. Das Lösungsmittel wurde vom Filtrat abdestilliert. Das isolierte Öl wurde in 25 mL  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$  (24:1) gelöst und mit 25 mL 10 % wässriger  $\text{NaHCO}_3$  und 10 mL gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, das blaue Öl (10 mg, 0,43 mmol) wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 8 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3450w, 3352w  $\nu(\text{N-H})$ , 3062w, 2979w, 2916w, 1718m, 1684m  $\nu(\text{C=O})$ , 1610s, 1585m  $\nu(\text{C=C})$ , 1512m  $\delta(\text{N-H})$ , 1473s, 1447m, 1435m  $\nu(\text{C-S})$ , 1398w, 1381w, 1366w, 1309s, 1248m  $\delta(\text{C-H})$ , 1202m, 1175m, 1135m, 1089w, 1059w  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1022m, 996m, 980m, 743s  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 617m.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 10,93 s 1H; 8,72 m 1H; 8,34 d 1H; 8,05 m 2H; 7,57 m 2H; 7,08 t 1H; 6,69 m 1H.

Nach einigen Tagen Aufbewahrung bei RT bildeten sich farblose Kristalle in Nadelform, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Sie wiesen die folgende Zusammensetzung auf: Thiazol (Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ).

**I.4.4.2. Umsetzung von  $\text{N}_2\text{S}$  mit  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$**

**I:** Nach AAV9 wurden 180 mg  $\text{N}_2\text{S}$  (0,78 mmol), 0,12 mL *t*-Butyllithium (1,17 mmol) und 255 mg  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  (0,78 mmol) eingesetzt. Es wurden 113 mg eines gelbgrünen Produktes (0,32 mmol) erhalten. Ausbeute: 41 % der Theorie (für  $\text{MoO}_2\text{-N}_2\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3412m, 3008w, 1580s  $\nu(\text{C=C})$ , 1419s  $\nu(\text{C-S})$ , 1158w, 1051m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 1023m, 929w  $\nu(\text{Mo=O})$ , 819w, 711w  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 655m, 622m.

Das Filtrat wurde auf ca.  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach einigen Wochen Aufbewahrung bei 4 °C bildeten sich orangefarbene Kristalle, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Sie wiesen die folgende Zusammensetzung auf:

Oktamolybdat (Summenformel  $C_{81,50}H_{151}Li_6Mo_{12}Na_2O_{65}$ , ein C-Atom (THF) ist nur zu 50 % vorhanden, da Position gleich Symmetriezentrum).

**II:** Nach AAV9 wurden 260 mg  $N_2S$  (1,31 mmol), 0,23 mL *t*-Butyllithium (2,26 mmol) und 369 mg  $MoO_2(acac)_2$  (1,13 mmol) eingesetzt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurden 229 mg eines braunen Produktes (0,64 mmol) erhalten. Ausbeute: 49 % der Theorie (für  $MoO_2-N_2S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3305m  $\nu(N-H)$ , 3059w, 2929m, 2854m, 1688m  $\nu(C=O)$ , 1592s  $\nu(C=C)$ , 1515s  $\delta(N-H)$ , 1428m  $\nu(C-S)$ , 1361m, 1302w, 1267s  $\delta(C-H)$ , 1187w, 1026m  $\gamma(C=C, C-H)$ , 998w, 938s, 907s  $\nu(Mo=O)$ , 793w, 754m  $\delta(ar. C-H)$ , 693w, 669m, 621w, 566m, 448m.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 10,85 s 1H; 8,56 d 1H; 8,32 d 1H; 8,04 m 2H; 7,64 m 2H; 7,31 t 1H; 7,07 t 1H.

Elementaranalyse:  $(MoO_2)_5(C_{12}H_{10}N_2OS)_3(C_{12}H_{11}N_2O)_2 \cdot 10THF$  ( $M = 2458,38 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 5,34 (5,41); C 48,47 (48,81); N 5,66 (5,70); S 3,69 (3,90).

**III:** Entgegen AAV9 wurde nicht der fertige Ligand  $N_2S$  eingesetzt, sondern eine Eintopfsynthese mit den Edukten aus der Ligandensynthese und  $MoO_2(acac)_2$  durchgeführt. 500 mg Picolinsäure (4,06 mmol) und 0,84 g DCC (4,06 mmol) wurden in 30 mL abs.  $CH_2Cl_2$  für 30 min gerührt, bevor 1,32 g  $MoO_2(acac)_2$  hinzugefügt wurden. Die gelbe Lösung wurde für einige Minuten bei RT gerührt und anschließend wurden 0,51 g 2-Aminothiophenol (4,06 mmol) hinzugegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 16 h tiefrot und 770 mg eines rotbraunen Produktes (2,15 mmol) konnten erhalten werden. Ausbeute: 53 % der Theorie (für  $MoO_2-N_2S$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3326s  $\nu(N-H)$ , 2928s, 2850s, 1666m  $\nu(C=O)$ , 1625s, 1576s  $\nu(C=C)$ , 1537m  $\delta(N-H)$ , 1471m, 1448m, 1437m  $\nu(C-S)$ , 1345m, 1312m, 1244m  $\delta(C-H)$ , 1231w, 1186w, 1158w, 1089m, 1050m  $\gamma(C=C, C-H)$ , 1025w, 943m, 892m  $\nu(Mo=O)$ , 854m, 757m  $\delta(ar. C-H)$ , 706w, 642m.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 9,32-7,03 m.

Elementaranalyse:  $\text{MoO}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}) \cdot 2\text{THF} \cdot \text{DCC}$  ( $M = 708,77 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden  
(berechnet): H 7,37 (6,81); C 55,93 (55,76); N 10,18 (7,89); S 3,85 (4,50).

#### I.4.4.3. *Umsetzung von $\text{N}_2\text{S}$ mit $\text{MoOCl}_4$*

Nach AAV9 wurden 160 mg  $\text{N}_2\text{S}$  (0,70 mmol), 0,14 mL *t*-Butyllithium (1,40 mmol) und 177 mg  $\text{MoCl}_4$  (0,70 mmol) eingesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 89 mg eines braunen Produktes (0,26 mmol) erhalten. Ausbeute: 37 % der Theorie (für  $\text{MoO-N}_2\text{S}$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2943m, 2858m, 1632m  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1598m, 1576w  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1546w, 1473w, 1443w  $\nu(\text{C}-\text{S})$ , 1310m, 1240s  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , 1199m, 1149w, 1123m, 1042w  $\gamma(\text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{H})$ , 985s, 915w  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , 865w, 750w  $\delta(\text{ar. C}-\text{H})$ , 673w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : nur sehr schwache Signale, 10,89 s; 8,92 s; 8,58 s; 8,04 m; 7,50 m; 7,26 m; 6,87 m.

Elementaranalyse:  $\text{MoO}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}) \cdot 3\text{THF} \cdot 6\text{LiCl}$  ( $M = 812,91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden  
(berechnet): H 4,57 (4,22); C 35,71 (35,47); N 2,61 (3,45); S 3,61 (3,94).

#### I.4.5. *Synthese des Liganden Bis(thiophen-1-carbo)-*o*-phenylendiamid $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ und Umsetzungen mit Precursoren*

##### I.4.5.1. *Darstellung des Liganden $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$*

Der Ligand  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  stand im Arbeitskreis zur Verfügung. Leider waren keine Informationen über den Syntheseweg vorhanden. Daher wurde der Ligand zunächst charakterisiert. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnten die erwarteten Konnektivitäten bestätigt werden.

Eine Recherche mit SciFinder lieferte keine Hinweise auf einen publizierten Syntheseweg für den Liganden.<sup>122</sup> Lediglich über ein vergleichbares System wird berichtet; das Diamid sollte in Analogie dazu aus einem Thiophen-Säurechlorid und Phenylendiamin zugänglich sein.<sup>123</sup>

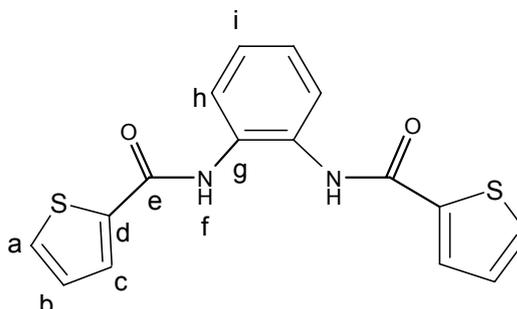
*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3220m  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , 3096m  $\nu(\text{ar. C}-\text{H})$ , 2604w, 2487w, 1645m  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1625m, 1595m  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1532s  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , 1512s, 1485m, 1445m, 1418m  $\nu(\text{C}-\text{S})$ , 1356m,

1320s, 1276m, 1246m  $\delta$ (C-H), 1104w, 1075w, 1049w  $\gamma$ (C=C, C-H), 947w, 904w, 862w, 862w, 851w, 822w, 755m, 739w, 723s  $\delta$ (disubst. Aromat), 685w, 598w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 10,13 s 2H m ( $H_f$ ); 7,95 d 2H ( $H_a$ ); 7,87 d 2H ( $H_c$ ); 7,63 m 2H ( $H_i$ ); 7,28 2H m ( $H_h$ ); 7,22 2H m ( $H_b$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 160,0 ( $C_e$ ); 139,2 ( $C_d$ ); 132,0 ( $C_c$ ); 130,8 ( $C_g$ ); 129,3 ( $C_a$ ); 128,2 ( $C_b$ ); 126,0 ( $C_i$ ); 125,6 ( $C_h$ ).



Die Zuordnung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erfolgte über ein gHSQC-NMR-Experiment.

MS (EI) [m/z]: 328 (M).

#### 1.4.5.2. Umsetzungen von $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ mit $\text{V}(\text{acac})_3$

Nach AAV6 wurden 220 mg  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (0,67 mmol), 0,8 mL *t*-Butyllithium (1,34 mmol) und 233 mg  $\text{V}(\text{acac})_3$  (0,67 mmol) eingesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden aus dem Filtrat 257 mg (0,49 mmol) eines braunen Produktes erhalten. Ausbeute: 73 % der Theorie (für  $\text{V-N}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{thf})_2$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3229m  $\nu$ (N-H), 3097m  $\nu$ (ar. C-H), 3032w, 2957m, 2872m, 1651s  $\nu$ (C=O), 1600m, 1584m  $\nu$ (C=C), 1567m, 1520s  $\delta$ (N-H), 1499s, 1450s, 1427s  $\nu$ (C-S), 1373s, 1355m, 1265m, 1243m  $\delta$ (C-H), 1225m, 1191m, 1151w, 1125w, 1100w, 1069m, 1044m  $\gamma$ (C=C, C-H), 919m, 888m, 878m, 861m, 841m, 799w, 778w, 760s, 744s, 717s  $\delta$ (disubst. Aromat), 658w, 585w.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 7,97 m 2H; 7,65 d 2H; 7,60 m 2H; 7,12 2H t; 6,78 2H t.

Elementaranalyse:  $\text{V}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{Li}(\text{acac}) \cdot 3\text{THF}$  ( $M = 916,36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 6,19 (6,60); C 55,69 (56,31); N 2,81 (3,06); S 6,41 (6,98).

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,970$   $A_0 = 92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{\parallel} = 1,945$   $A_{\parallel} = 165 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$g_{\perp} = 1,980$   $A_{\perp} = 60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

**I.4.5.3. Umsetzungen von  $N_2O_2S_2$  mit  $VO(acac)_2$** 

Nach AAV6 wurden 190 mg  $N_2O_2S_2$  (0,58 mmol), 0,7 mL *t*-Butyllithium (1,16 mmol) und 154 mg  $VO(acac)_2$  (0,58 mmol) eingesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden aus dem Filtrat 159 mg (0,40 mmol) eines braunen Produktes erhalten. Ausbeute: 69 % der Theorie (für  $VO-N_2O_2S_2$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3239w  $\nu(N-H)$ , 3075w  $\nu(ar. C-H)$ , 2972w, 2875w, 1640w  $\nu(C=O)$ , 1602s  $\nu(C=C)$ , 1519s  $\delta(N-H)$ , 1417m  $\nu(C-S)$ , 1390m, 1317m, 1256m  $\delta(C-H)$ , 1198w, 1100w, 1018m  $\gamma(C=C, C-H)$ , 971w, 919m, 858w, 743m, 719m  $\delta(disubst. Aromat)$ , 657w, 588w.

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ppm]  $\delta$ : 11,42 s br 0.6H; 7,96 m br 2H; 7,64 d br 2H; 7,58 d 2H; 7,11 m br 2H; 6,76 t br 2H.

$^{51}V$ -NMR (105 MHz,  $d_6$ -DMSO) [ppm]  $\delta$ : -583.

Elementaranalyse:  $VO(C_{16}H_{12}N_2O_2S_2) \cdot 2Li(acac) \cdot THF$  ( $M = 753,22 \frac{g}{mol}$ ) [%] gefunden (berechnet): H 5,34 (5,89); C 53,48 (54,17); N 3,72 (3,72); S 8,47 (8,49).

**I.4.5.4. Umsetzungen von  $N_2O_2S_2$  mit  $MoO_2(acac)_2$** 

Nach AAV6 wurden 160 mg  $N_2O_2S_2$  (0,49 mmol), dieses Mal ohne die Aktivierung als Li-Salz, und 154 mg  $MoO_2(acac)_2$  (0,58 mmol) eingesetzt. Nach Abfiltrieren wurden 110 mg (0,34 mmol) eines hellbraunen Produktes erhalten. Ausbeute: 69 % der Theorie (für  $N_2O_2S_2$ ).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3220m  $\nu(N-H)$ , 3096w  $\nu(ar. C-H)$ , 2605w, 2498w, 1645m  $\nu(C=O)$ , 1625m, 1595m  $\nu(C=C)$ , 1532s  $\delta(N-H)$ , 1513s, 1485m, 1445m, 1418m  $\nu(C-S)$ , 1357m, 1320s, 1276m, 1246m  $\delta(C-H)$ , 1104w, 1075w, 1049w  $\gamma(C=C, C-H)$ , 938w, 904w, 892w, 861w, 851w, 821w, 766w, 756m, 740w, 724s  $\delta(disubst. Aromat)$ , 675w, 598w.

#### I.4.6. Synthese des Liganden N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin NS<sub>2</sub> und Umsetzungen mit Precursoren

##### I.4.6.1. *Darstellung des Liganden N-(2-Mercaptophenyl)-thiosalicylidenamin NS<sub>2</sub>*

###### Darstellung von 2-Mercaptobenzylalkohol

Eine Lösung von 10 g Thiobenzoesäure (0,06 mol) in 50 mL abs. Diethylether wurde langsam zu einer Suspension aus 3,88 g LiAlH<sub>4</sub> (0,10 mol) in 50 mL abs. Diethylether getropft.<sup>124</sup> Die Lösung wurde für eine Stunde bei RT weitergerührt, sodann auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 50 mL H<sub>2</sub>O versetzt. Anschließend wurden 50 mL 10%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugegeben, die Lösung auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das gelbe Produkt wurde mit Hilfe einer Etherextraktion mit anschließender Trocknung über Calciumchlorid isoliert: Ausbeute: 5,23 g (0,04 mol); 63 % der Theorie.

###### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3348s br, 3060w, 3011w v(ar. C-H), 2925m, 2855w, 2557m v(S-H), 1688w, 1591m, 1571w, 1472m, 1442m v(C-S), 1261w, 1205m, 1128w, 1072m, 1035m δ(C-H), 941w, 868w, 799m, 749s δ(ar. C-H), 675w, 605w.

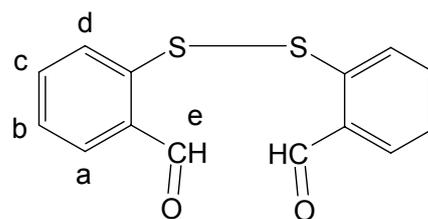
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: 7,40 d 1H; 7,33 d 1H; 7,14 m 2H; 4,48 s 2H.

###### Darstellung von Bis(2-formylphenyl)disulfid

Eine Lösung von 2,70 g 2-Mercaptobenzylalkohol (0,02 mol) in 10 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zu einer Suspension aus 10,80 g Pyridiniumchlorochromat (PCC) (0,05 mol) in 40 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugegeben.<sup>125</sup> Die Reaktionslösung wurde für vier Stunden bei RT gerührt, bevor 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt wurden. Der schwarze Rückstand wurde dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Diethylether gewaschen, die organischen Phasen vereinigt und über eine Mini-Säule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegeben. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, konnten 1,64 g eines weißen Pulvers (0,01 mol) erhalten werden, Ausbeute: 59 % der Theorie.

###### *Charakterisierung:*

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: 10,17 s 2H (H<sub>e</sub>); 8,10 d 2H (H<sub>a</sub>); 7,65 m 4H (H<sub>d/c</sub>); 7,51 m 2H (H<sub>b</sub>).



**I.4.6.2. Umsetzung von NS<sub>2</sub> mit MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>**

Nach AAV8 wurden 142 mg Aldehyd (0,52 mmol), 200 mg MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> (0,52 mmol) und 130 mg 2-Aminothiophenol (1,04 mmol) eingesetzt. Es wurden 12 mg eines violetten Produktes (0,03 mmol) erhalten. Ausbeute: 6 % der Theorie (für MoCl<sub>2</sub>-NS<sub>2</sub>).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2978s v(ar. C-H), 2943s, 2877w, 2739m, 2675m, 2623s, 2604s, 2531w, 2497s v(S-H), 2359w, 1476s, 1445m v(C-S), 1398s, 1384m, 1365w, 1328w, 1262m, 1173m, 1079m, 1037s δ(C-H), 851m, 807s, 707w δ(ar. C-H), 461w.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: paramagnetisches Spektrum, es konnten nur Signale des Lösungsmittels detektiert werden.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

**Geschwindigkeitskonstante k [1/min] (Δ<sup>597</sup>: 100-300 min, Δ<sup>430</sup>: 100-300 min)**

	Produkt	MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	Phenolrot
λ <sub>max</sub> 597 nm	0,00012778	0,00168166	
λ <sub>max</sub> 430 nm	0,0004300	0,0005825	0,000184

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 410 ([NS<sub>2</sub>+ MoCl<sub>2</sub>]).

**I.4.6.3. Umsetzung von NS<sub>2</sub> mit VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>**

Nach AAV8 wurden 210 mg Aldehyd (0,77 mmol), 217 mg VOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> (0,77 mmol) und 193 mg 2-Aminothiophenol (1,54 mmol) eingesetzt. Es wurden 170 mg eines grünen Produktes (0,55 mmol) erhalten. Ausbeute: 71 % der Theorie (für VO-NS<sub>2</sub>).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 2979s v(ar. C-H), 2947s, 2882w, 2769w, 2740m, 2623s, 2606s, 2531m, 2498s v(S-H), 2358w, 1586w v(C=N), 1533w, 1477s, 1445s v(C-S), 1398s, 1384m, 1365w, 1331w, 1290w, 1250w, 1173s, 1073m δ(C-H), 1037s br v(V=O), 905w, 851m, 808m, 762w δ(ar. C-H), 580 m br.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: paramagnetisches Spektrum, es konnten nur Signale des Lösungsmittels detektiert werden.

Elementaranalyse: VOCl<sub>2</sub>(NC<sub>6</sub>H<sub>15</sub>)<sub>2</sub>·6THF·C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NS (M = 2599,21 g/mol) [%] gefunden (berechnet): H 9,78 (9,14); C 44,23 (47,22); N 8,21 (7,02); S 0,93 (1,23).

EPR (RT, DMSO): g<sub>0</sub> = 1,965 A<sub>0</sub> = 100 \* 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{II}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{II}$  konnten nicht ermittelt werden.

#### I.4.6.4. *Umsetzung von NS<sub>2</sub> mit MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>*

Abweichend zu AAV8 wurden 236 mg Aldehyd (0,86 mmol), 280 mg MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0,86 mmol), 215 mg 2-Aminothiophenol (1,72 mmol) und 202 mg NEt<sub>3</sub> (2,00 mmol) eingesetzt. Es wurden 100 mg eines braunen Produktes (0,23 mmol) erhalten. Ausbeute: 27 % der Theorie (für MoO<sub>2</sub>-NS<sub>2</sub>(thf)).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3435s br, 3047w, 2975w v(ar. C-H), 2938w, 2858w, 2679w, 2490w v(S-H), 1582s v(C=N), 1564m, 1531m, 1458m, 1402m v(C-S), 1325w, 1252w, 1223w, 1170w, 1131w, 1075w, 1062w, 1038w δ(C-H), 946s, 907s v(Mo=O), 848w, 792w, 764s, 726m δ(ar. C-H), 656w, 566w, 458m, 415w.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: nur sehr schwache Signale, 9,06 s br; 8,01-7,10 m.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

**Geschwindigkeitskonstante k [1/min] (Δ<sup>597</sup>: 30-180 min, Δ<sup>430</sup>: 30-180 min)**

	Produkt	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	Phenolrot
λ <sub>max</sub> 597 nm	0,002086	0,0023913	
λ <sub>max</sub> 430 nm	0,000719	0,00078358	0,000184

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 444 [NS<sub>2</sub>+ MoO<sub>2</sub>(thf)].

#### I.4.6.5. *Umsetzung von NS<sub>2</sub> mit MoOCl<sub>4</sub>*

Nach AAV8 wurden 200 mg Aldehyd (0,73 mmol), 185 mg MoOCl<sub>4</sub> (0,73 mmol) und 182 mg 2-Aminothiophenol (1,40 mmol) eingesetzt. Es wurden 30 mg eines grünen Produktes (0,08 mmol) erhalten. Ausbeute: 11 % der Theorie (für MoO-NS<sub>2</sub>).

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3437m br, 2977s v(ar. C-H), 2940s, 2880w, 2804w, 2739m, 2678s, 2624m, 2603m, 2530w, 2493s v(S-H), 2356w, 1476s, 1444w v(C-S), 1434w, 1398s, 1384m, 1364w, 1328w, 1286, 1172m, 1072w, 1037s δ(C-H), 851m, 804m δ(ar. C-H), 461w.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: paramagnetisches Spektrum, es konnten nur Signale des Lösungsmittels detektiert werden.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $1/\text{min}$ ] ( $\Delta^{597}$ : 30-160 min,  $\Delta^{430}$ : 30-160 min)

	Produkt	MoOCl <sub>4</sub>	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}}$ 597 nm	0,0022043	0,0020356	
$\lambda_{\text{max}}$ 430 nm	0,0007890	0,00067391	0,000184

Oxo-Transfer nach AAV5:  $^{31}\text{P}$ -NMR (80,95 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -4 ppm ( $\text{PPh}_3$ ), ein Signal für  $\text{OPPh}_3$  konnte nicht detektiert werden.

MS (FAB<sup>+</sup>) [m/z]: 355 [ $\text{NS}_2 + \text{MoO}$ ]<sup>2+</sup>.

#### I.4.6.6. Umsetzung von $\text{NS}_2$ mit $\text{MoCl}_5$

Nach AAV8 wurden 109 mg Aldehyd (0,40 mmol), 112 mg  $\text{MoCl}_5$  (0,40 mmol) und 100 mg 2-Aminothiophenol (0,80 mmol) eingesetzt. Es wurden 60 mg eines braunen Produktes (0,16 mmol) erhalten. Ausbeute: 40 % der Theorie (für  $\text{MoCl-NS}_2$ ).

Charakterisierung:

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2979s v(ar. C-H), 2947s, 2740w, 2623s, 2605s, 2531w, 2498s v(S-H), 2359w, 1476s, 1445m v(C-S), 1398s, 1384m, 1364w, 1326w, 1262w, 1173m, 1072m, 1037s  $\delta$ (C-H), 851m, 807s, 463w.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]  $\delta$ : paramagnetisches Spektrum, es konnten nur Signale des Lösungsmittels detektiert werden.

Kinetik der Überführung von Phenolrot in Bromphenolblau (nach AAV3):

Geschwindigkeitskonstante  $k$  [ $1/\text{min}$ ] ( $\Delta^{597}$ : 30-180 min,  $\Delta^{430}$ : 30-180 min)

	Produkt	$\text{MoCl}_5$	Phenolrot
$\lambda_{\text{max}}$ 597 nm	0,0018224	0,0020453	
$\lambda_{\text{max}}$ 430 nm	0,00056839	0,0006616	0,000184

#### I.4.7. **Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl-methylen N<sub>5</sub> und Umsetzungen mit Precursoren**

##### I.4.7.1. **Synthese des Liganden 1-Methyl-2-imidazoliden-1-methyl-imidazolyl-methylen N<sub>5</sub>** (Schiffbase aus 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol)

###### Darstellung von 1-Methyl-2-imidazolyloxim

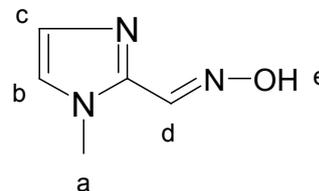
In einem Kolben wurden 2,20 g 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd (20,00 mmol) in 60 mL abs. Ethanol vorgelegt und eine Lösung von 2,78 g NH<sub>2</sub>OH·HCl (40,00 mmol) und 1,60 g NaOH (40,00 mmol) in 10 mL H<sub>2</sub>O langsam hinzugegeben.<sup>126,127</sup> Die Lösung wurde für 1,5 h bei RT gerührt und anschließend 15 min. unter Rückfluss gekocht. Die klare Lösung wurde 16 h bei 4 °C gelagert; ein weißes, kristallines Produkt konnte abfiltriert und mit 30 mL kaltem 33%igen Ethanol gewaschen werden. Trocknung im Ölpumpenvakuum ergaben 2,11 g 1-Methyl-2-imidazolyloxim (16,88 mmol). Ausbeute: 84 % der Theorie.

###### *Charakterisierung:*

IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: 3193w ν(O-H), 3118w, 2995w ν(ar. C-H), 2918w, 2748m, 1726w, 1633m ν(C=N), 1557m, 1524m, 1478s, 1423s ν(C=C, C=N), 1357w, 1292m δ(C-H), 1227w, 1157m γ(C=C, C-H), 1084w γ(C=C, C-H), 996s, 977s, 938m, 896m, 862m, 843s, 751m, 739s δ(ar. C-H), 710m, 693m, 672w, 623w, 506m.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm] δ: 11,52 s 1H (H<sub>e</sub>); 8,06 s 1H (H<sub>d</sub>); 7,26 s 1H (H<sub>c</sub>); 6,99 s 1H (H<sub>b</sub>); 3,81 s 3H (H<sub>a</sub>).

MS (EI) [m/z]: 125 (M).



Die Kristalle wurden der Röntgenstrukturanalyse zugeführt und wiesen die folgende Zusammensetzung auf: 1-Methyl-2-imidazolyloxim (Oxim) (Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>).

###### Darstellung von 2-Aminomethyl-1-methylimidazol-dihydrochlorid

In einer HCl-haltigen Methanollösung (HCl-Gas in MeOH) wurden 2,11 g 2-Imidazolyloxim (16,88 mmol) gelöst und Pd/C-Katalysator hinzugegeben.<sup>127,128,120</sup> Die Lösung wurde heftig gerührt und für 30 min. H<sub>2</sub> über die Reaktionslösung geleitet.

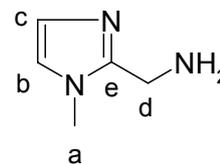
Anschließend wurde die Lösung bei 65 °C Ölbadtemperatur für weitere 30 min. gerührt, bevor der Katalysator bei RT abfiltriert wurde. Der Filtrerrückstand wurde mehrfach mit HCl-haltiger Methanollösung gewaschen und das gesammelte Filtrat eingengt und für 16 h bei 4 °C aufbewahrt. Es bildete sich ein silbrig-weißer Niederschlag, der abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0,75 g 2-Aminomethyl-1-methylimidazol-dihydrochlorid (4,05 mmol). 24 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3430m, 3160w, 3024m  $\nu$ (ar. C-H), 2981s, 2941s  $\nu$ (N-H), 2885m, 2789m, 2728w, 2672w, 2573w, 2333w, 1633w, 1605s  $\delta$ (N-H), 1572w, 1525m, 1467s  $\nu$ (C=C, C=N), 1406s, 1337w, 1306w, 1255s  $\delta$ (C-H), 1202w, 1155w  $\gamma$ (C=C, C-H), 1128m, 1082m, 1034m  $\gamma$ (C=C, C-H), 985m, 925w, 906w, 863m, 828w, 776m, 745m  $\delta$ (ar. C-H), 679w, 628w.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : 7,70 d 1H ( $\text{H}_c$ ); 7,67 d 1H ( $\text{H}_b$ ); 4,62 s 2H ( $\text{H}_d$ ); 4,03 s 3H ( $\text{H}_a$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : 140,1 ( $\text{C}_e$ ); 126,5 ( $\text{C}_b$ ); 121,4 ( $\text{C}_c$ ); 35,9 ( $\text{C}_d$ ), 24,3 ( $\text{C}_a$ ).



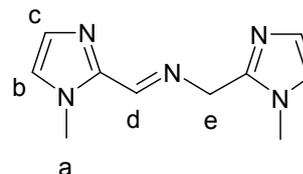
Aus dem Filtrat der Reaktion konnten nach einigen Tagen Aufbewahrung bei 4 °C farblose Kristalle isoliert werden, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Es ergab sich die folgende Zusammensetzung: 2-Aminomethyl-1-methylimidazol-dihydrochlorid (Amin) (Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_6$ ).

Darstellung der Schiffbase aus 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol

2-Aminomethyl-1-methylimidazol-dihydrochlorid wurde zunächst mit NaHMDS in das freie Amin überführt und 170 mg dieses Amins (1,53 mmol) wurden in 15 mL MeOH mit 168 mg 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd (1,53 mmol) zusammengegeben und für 16 h bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt.<sup>117</sup> Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das so erhaltene braune Öl (0,52 mmol) im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 105 mg = 34 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : Produktgemisch, 8,33 s 1H ( $\text{H}_d$ ); 7,08 d 1H; 7,02 d 1H; 6,89 d 1H; 6,84 d 1H ( $\text{H}_{b/c}$ ); 3,97 s 3H; 3,83 s 3H ( $\text{H}_a$ ); 2,98 s 2H ( $\text{H}_e$ ).

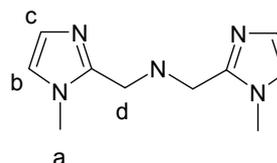


Darstellung von Bis(2-methyl-1-methyl-imidazolyl)-amin

105 mg der Schiffbase aus 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol (0,52 mmol) wurden in 15 mL MeOH gelöst und unter Wasserbadkühlung mit zunächst 7 mg  $\text{NaBH}_4$  (0,17 mmol) versetzt. Es wurde für 30 min. gerührt, bevor weitere 7 mg  $\text{NaBH}_4$  (0,17 mmol) hinzugegeben wurden.<sup>117,120</sup> Der Reaktionsansatz wurde für 16 h bei 50 °C Ölbadtemperatur gerührt und der pH-Wert anschließend mit wässriger HCl-Lösung auf  $\sim 1$  eingestellt. Verunreinigungen wurden dreimal mit je 5 mL  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und verworfen. Die wässrige Phase wurde mit KOH leicht basisch gemacht und das Produkt viermal mit je 5 mL  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das gelbe Öl über eine kurze Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeOH}$ ) chromatographisch gereinigt, bevor das Produkt (43 mg, 0,21 mmol) im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 40 % der Theorie.

*Charakterisierung:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) [ppm]  $\delta$ : Produktgemisch, 7,01 d 2H ( $\text{H}_c$ ); 6,85 d 2H ( $\text{H}_b$ ); 4,63 s 4H ( $\text{H}_d$ ); 3,75 s 3H; 3,66 s 3H ( $\text{H}_a$ ).



**I.4.7.2. Eintopfsynthese  $\text{VO}(\text{acac})_2$  mit 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd und 2-Aminomethyl-1-methylimidazol**

Zunächst wurden 172 mg  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (0,65 mmol) und 72 mg 1-Methyl-imidazolylcarbaldehyd (0,65 mmol) in 15 mL THF/MeOH (1:1) gelöst und für 30 min. bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Suspension aus 120 mg 2-Aminomethyl-1-methylimidazol-dihydrochlorid (0,65 mmol) und 107 mg Natriumacetat (1,30 mmol) in 15 mL THF/MeOH (1:1) langsam hinzuge tropft. Die grüne, trübe Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so erhaltene grüne Öl (0,23 mmol) wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 62 mg = 36 % der Theorie.

---

*Charakterisierung:*

IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3403w, 3126m, 2956w  $\nu(\text{ar. C-H})$ , 2561w, 1960w, 1713m, 1577s, 1520s, 1425m  $\nu(\text{C=C, C=N})$ , 1375s, 1282m, 1244m, 1192w, 1164m, 1086m, 1024m  $\gamma(\text{C=C, C-H})$ , 976s, 650m, 882w, 762m  $\delta(\text{ar. C-H})$ , 674m, 657m, 619w, 588w, 547w, 464m.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]  $\delta$ : sehr schwaches Spektrum, Produktgemisch, 8,38 s; 7,44-7,17 m; 3,95 s; 3,78 s; 2,39 s.

EPR (RT, DMSO):  $g_0 = 1,97$   $A_0 = 95 * 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

EPR (TT, 100K, DMSO):  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  konnten nicht ermittelt werden.

## I.5. Kristallographische Daten

### I.5.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von N<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>S

Hinterlegungs-Nr CCDC	256805	
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	508.62	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 32.189(4) Å	α = 90°
	b = 4.6137(6) Å	β = 119.488(4)°
	c = 18.361(3) Å	γ = 90°
Volumen	2373.5(6) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.423 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.265 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1064	
Kristallgröße	0.70 x 0.14 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.23 to 27.50°	
Indexbereich	-41 ≤ h ≤ 41, -5 ≤ k ≤ 5, -23 ≤ l ≤ 23	
Anzahl gemessener Reflexe	13131	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2668 [R(int) = 0.0632]	
Vollständigkeit von θ = 27.50°	98.7 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	2668 / 0 / 167	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.901	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1044	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1097	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.437 und -0.300 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	94(1)	6800(1)	1792(1)	28(1)
C(1)	1019(1)	4990(3)	2300(1)	24(1)
C(2)	1353(1)	3329(4)	2209(1)	28(1)
C(3)	1208(1)	1551(4)	1519(1)	33(1)
C(4)	734(1)	1401(4)	908(1)	39(1)
C(5)	398(1)	2995(4)	1001(1)	34(1)
C(6)	533(1)	4771(4)	1695(1)	26(1)
N(1)	1142(1)	6879(3)	2973(1)	23(1)
O(1)	1958(1)	6702(3)	3691(1)	34(1)
C(7)	1578(1)	7640(4)	3598(1)	23(1)
C(8)	1565(1)	9799(3)	4198(1)	23(1)
N(2)	1136(1)	10832(3)	4022(1)	26(1)
C(9)	1127(1)	12748(4)	4560(1)	33(1)
C(10)	1533(1)	13655(4)	5279(1)	35(1)
C(11)	1969(1)	12541(4)	5453(1)	34(1)
C(12)	1988(1)	10576(4)	4902(1)	29(1)
C(13)	0	4464(5)	2500	28(1)
O(2)	2513(1)	7772(4)	2900(1)	55(1)

### Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

S(1)-C(6)	1.7767(18)	C(3)-C(4)-C(5)	119.43(17)
S(1)-C(13)	1.8249(16)	C(3)-C(4)-H(4)	120.3
C(1)-C(2)	1.394(2)	C(5)-C(4)-H(4)	120.3
C(1)-N(1)	1.401(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.95(18)
C(1)-C(6)	1.407(2)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(2)-C(3)	1.383(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.5
C(2)-H(2)	0.9500	C(5)-C(6)-C(1)	119.34(16)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(5)-C(6)-S(1)	119.79(14)
C(3)-H(3)	0.9500	C(1)-C(6)-S(1)	120.85(13)
C(4)-C(5)	1.385(3)	C(7)-N(1)-C(1)	129.45(14)
C(4)-H(4)	0.9500	C(7)-N(1)-H(1)	115.3
C(5)-C(6)	1.392(2)	C(1)-N(1)-H(1)	115.3
C(5)-H(5)	0.9500	O(1)-C(7)-N(1)	125.07(16)
N(1)-C(7)	1.351(2)	O(1)-C(7)-C(8)	121.25(15)
N(1)-H(1)	0.8800	N(1)-C(7)-C(8)	113.68(14)
O(1)-C(7)	1.226(2)	N(2)-C(8)-C(12)	123.70(16)
C(7)-C(8)	1.502(2)	N(2)-C(8)-C(7)	117.25(14)
C(8)-N(2)	1.339(2)	C(12)-C(8)-C(7)	119.04(15)
C(8)-C(12)	1.386(2)	C(9)-N(2)-C(8)	116.86(15)
N(2)-C(9)	1.337(2)	N(2)-C(9)-C(10)	123.29(17)
C(9)-C(10)	1.389(3)	N(2)-C(9)-H(9)	118.4
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9)	118.4
C(10)-C(11)	1.376(3)	C(11)-C(10)-C(9)	118.89(17)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(10)-H(10)	120.6
C(11)-C(12)	1.381(2)	C(9)-C(10)-H(10)	120.6
C(11)-H(11)	0.9500	C(10)-C(11)-C(12)	118.81(17)
C(12)-H(12)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	120.6
C(13)-S(1)#1	1.8249(16)	C(12)-C(11)-H(11)	120.6
C(13)-H(13A)	0.9900	C(11)-C(12)-C(8)	118.44(16)
C(13)-H(13B)	0.9900	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
O(2)-H(14)	0.86(3)	C(8)-C(12)-H(12)	120.8
O(2)-H(15)	0.88(3)	S(1)#1-C(13)-S(1)	107.59(13)
		S(1)#1-C(13)-H(13A)	110.2
C(6)-S(1)-C(13)	100.35(8)	S(1)-C(13)-H(13A)	110.2
C(2)-C(1)-N(1)	123.24(15)	S(1)#1-C(13)-H(13B)	110.2
C(2)-C(1)-C(6)	119.16(15)	S(1)-C(13)-H(13B)	110.2
N(1)-C(1)-C(6)	117.59(14)	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.5
C(3)-C(2)-C(1)	120.34(17)	H(14)-O(2)-H(15)	106(2)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8		
C(1)-C(2)-H(2)	119.8		
C(4)-C(3)-C(2)	120.73(18)		
C(4)-C(3)-H(3)	119.6		
C(2)-C(3)-H(3)	119.6		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

### I.5.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Amin

Hinterlegungs-Nr CCDC	226676	
Summenformel	$C_{3.33} H_{7.33} Cl_{1.33} N_2$	bzw. $C_{10} H_{22} Cl_4 N_6$
Molmasse	122.71	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 6.4260(19)$ Å	$\alpha = 80.759(5)^\circ$
	$b = 7.376(2)$ Å	$\beta = 73.746(5)^\circ$
	$c = 9.243(3)$ Å	$\gamma = 82.860(5)^\circ$
Volumen	$413.7(2)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	3	
Dichte (berechnet)	1.478 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.715 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	192	
Kristallgröße	0.22 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.32 to 27.45°	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 11$	
Anzahl gemessener Reflexe	4902	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1846 [R(int) = 0.0432]	
Vollständigkeit von $\theta = 27.45^\circ$	97.2 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	1846 / 0 / 93	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.905	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0648	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0697	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.342 und -0.255 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	2129(1)	6293(1)	1207(1)	24(1)
Cl(2)	4017(1)	481(1)	7486(1)	24(1)
C(1)	428(4)	2076(3)	2926(3)	17(1)
C(2)	-1343(4)	3136(3)	5074(3)	20(1)
C(3)	527(4)	2228(3)	5284(3)	20(1)
C(4)	1090(4)	1555(3)	1361(3)	20(1)
C(5)	-3068(4)	4011(3)	2905(3)	24(1)
N(1)	3194(3)	2303(3)	487(2)	21(1)
N(2)	1588(3)	1571(3)	3944(2)	20(1)
N(3)	-1370(3)	3038(3)	3600(2)	18(1)

### Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

C(1)-N(3)	1.328(3)
C(1)-N(2)	1.338(3)
C(1)-C(4)	1.489(3)
C(2)-C(3)	1.349(3)
C(2)-N(3)	1.381(3)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-N(2)	1.368(3)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-N(1)	1.489(3)
C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-N(3)	1.472(3)
C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800
N(1)-H(1A)	0.9100
N(1)-H(1B)	0.9100
N(1)-H(1C)	0.9100
N(2)-H(2A)	0.8800
N(3)-C(1)-N(2)	107.2(2)
N(3)-C(1)-C(4)	128.6(2)
N(2)-C(1)-C(4)	124.1(2)
C(3)-C(2)-N(3)	107.5(2)
C(3)-C(2)-H(2)	126.2
N(3)-C(2)-H(2)	126.2
C(2)-C(3)-N(2)	106.1(2)
C(2)-C(3)-H(3)	126.9
N(2)-C(3)-H(3)	126.9
N(1)-C(4)-C(1)	110.44(18)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.6
C(1)-C(4)-H(4A)	109.6
N(1)-C(4)-H(4B)	109.6
C(1)-C(4)-H(4B)	109.6
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.1
N(3)-C(5)-H(5A)	109.5
N(3)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
N(3)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(4)-N(1)-H(1A)	109.5
C(4)-N(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
C(4)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
C(1)-N(2)-C(3)	110.15(19)
C(1)-N(2)-H(2A)	124.9
C(3)-N(2)-H(2A)	124.9
C(1)-N(3)-C(2)	109.0(2)
C(1)-N(3)-C(5)	127.4(2)
C(2)-N(3)-C(5)	123.46(19)

### I.5.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von DCC-Derivat

Hinterlegungs-Nr CCDC	263718	
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	329.44	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C/c	
Zelldimensionen	a = 11.5594(10) Å	α = 90°
	b = 16.3904(15) Å	β = 112.166(2)°
	c = 10.1754(9) Å	γ = 90°
Volumen	1785.4(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.226 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.080 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	712	
Kristallgröße	0.36 x 0.19 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.27 to 27.50°	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -13 ≤ l ≤ 13	
Anzahl gemessener Reflexe	10592	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2035 [R(int) = 0.0470]	
Vollständigkeit von θ = 27.50°	99.7 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	2035 / 2 / 217	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.978	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0794	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0816	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.193 und -0.173 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-16(2)	1412(1)	5363(2)	24(1)
C(2)	438(2)	1696(1)	6738(2)	28(1)
C(3)	1710(2)	1779(2)	7428(3)	33(1)
C(4)	2467(2)	1600(2)	6699(3)	33(1)
C(5)	1928(2)	1339(2)	5322(3)	35(1)
N(3)	704(2)	1233(1)	4638(2)	31(1)
C(7)	-1405(2)	1350(1)	4580(2)	24(1)
C(10)	-1131(2)	5(1)	3644(2)	24(1)
C(13)	226(2)	-1044(1)	5171(2)	25(1)
C(14)	1372(2)	-924(2)	6523(3)	29(1)
C(15)	2230(2)	-1667(2)	6799(3)	34(1)
C(16)	1555(2)	-2453(2)	6851(3)	36(1)
C(17)	396(2)	-2564(2)	5508(3)	36(1)
C(18)	-459(2)	-1827(2)	5238(3)	35(1)
C(19)	-3183(2)	741(2)	2653(2)	27(1)
C(20)	-3324(2)	1104(2)	1228(2)	29(1)
C(21)	-4710(2)	1182(2)	283(3)	37(1)
C(22)	-5385(2)	375(2)	121(3)	39(1)
C(23)	-5188(2)	5(2)	1547(3)	41(1)
C(24)	-3804(2)	-88(2)	2453(3)	35(1)
N(1)	-1859(2)	715(1)	3654(2)	25(1)
N(2)	-612(2)	-343(1)	4912(2)	26(1)
O(1)	-1074(1)	-242(1)	2541(2)	29(1)
O(2)	-2073(2)	1879(1)	4741(2)	34(1)

### Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

C(1)-N(3)	1.337(3)	N(2)-C(10)-N(1)	113.02(19)
C(1)-C(2)	1.377(3)	N(2)-C(13)-C(14)	110.69(18)
C(1)-C(7)	1.503(3)	N(2)-C(13)-C(18)	110.55(18)
C(2)-C(3)	1.377(3)	C(14)-C(13)-C(18)	111.05(19)
C(3)-C(4)	1.375(4)	C(13)-C(14)-C(15)	110.26(19)
C(4)-C(5)	1.370(4)	C(16)-C(15)-C(14)	112.1(2)
C(5)-N(3)	1.331(3)	C(15)-C(16)-C(17)	111.1(2)
C(7)-O(2)	1.211(3)	C(18)-C(17)-C(16)	111.0(2)
C(7)-N(1)	1.369(3)	C(17)-C(18)-C(13)	111.41(19)
C(10)-O(1)	1.218(3)	N(1)-C(19)-C(24)	112.33(19)
C(10)-N(2)	1.329(3)	N(1)-C(19)-C(20)	112.18(18)
C(10)-N(1)	1.438(3)	C(24)-C(19)-C(20)	110.44(19)
C(13)-N(2)	1.461(3)	C(19)-C(20)-C(21)	109.96(19)
C(13)-C(14)	1.520(3)	C(22)-C(21)-C(20)	111.8(2)
C(13)-C(18)	1.523(3)	C(23)-C(22)-C(21)	111.2(2)
C(14)-C(15)	1.529(3)	C(22)-C(23)-C(24)	111.4(2)
C(15)-C(16)	1.517(4)	C(19)-C(24)-C(23)	109.2(2)
C(16)-C(17)	1.521(4)	C(7)-N(1)-C(10)	123.14(17)
C(17)-C(18)	1.519(3)	C(7)-N(1)-C(19)	118.57(18)
C(19)-N(1)	1.485(3)	C(10)-N(1)-C(19)	118.24(18)
C(19)-C(24)	1.514(3)	C(10)-N(2)-C(13)	122.56(18)
C(19)-C(20)	1.519(3)		
C(20)-C(21)	1.531(3)		
C(21)-C(22)	1.513(4)		
C(22)-C(23)	1.509(4)		
C(23)-C(24)	1.523(3)		
N(3)-C(1)-C(2)	123.9(2)		
N(3)-C(1)-C(7)	117.1(2)		
C(2)-C(1)-C(7)	118.9(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	118.4(2)		
C(4)-C(3)-C(2)	118.6(2)		
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(2)		
N(3)-C(5)-C(4)	124.0(2)		
C(5)-N(3)-C(1)	116.3(2)		
O(2)-C(7)-N(1)	122.6(2)		
O(2)-C(7)-C(1)	119.2(2)		
N(1)-C(7)-C(1)	118.15(18)		
O(1)-C(10)-N(2)	126.2(2)		
O(1)-C(10)-N(1)	120.7(2)		

#### I.5.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von NS<sub>4</sub>

Hinterlegungs-Nr CCDC	232550	
Summenformel	C <sub>238</sub> H <sub>322</sub> Li <sub>7</sub> Mo <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>35</sub> S <sub>32</sub>	
Molmasse	5641.02	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 17.0894(8) Å	$\alpha = 108.7970(10)^\circ$
	b = 24.6097(12) Å	$\beta = 91.8940(10)^\circ$
	c = 34.4394(17) Å	$\gamma = 105.3290(10)^\circ$
Volumen	13112.4(11) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Dichte (berechnet)	1.429 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.689 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5854	
Kristallgröße	0.77 x 0.48 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.71 to 27.50°	
Indexbereich	-22 $\leq$ h $\leq$ 22, -31 $\leq$ k $\leq$ 31, -44 $\leq$ l $\leq$ 44	
Anzahl gemessener Reflexe	156793	
Symmetrieunabhängige Reflexe	58348 [R(int) = 0.0650]	
Vollständigkeit von $\theta = 27.50^\circ$	96.9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	58348 / 149 / 2702	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.982	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0742, wR2 = 0.1864	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.1242, wR2 = 0.2115	
Restelektronendichte (max. und min.)	3.392 und -0.972 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	624(1)	1151(1)	8024(1)	26(1)
S(11)	539(1)	295(1)	8238(1)	30(1)
S(12)	81(1)	401(1)	7349(1)	30(1)
S(13)	1768(1)	1754(1)	8560(1)	30(1)
S(14)	1116(1)	1915(1)	7721(1)	36(1)
O(1)	-200(2)	1340(2)	8224(1)	38(1)
N(1)	1784(3)	880(2)	7744(1)	24(1)
C(1)	2431(4)	495(3)	7156(2)	29(1)
C(2)	3204(4)	974(2)	7830(2)	28(1)
C(3)	1756(3)	609(2)	7334(2)	24(1)
C(4)	3169(4)	693(3)	7410(2)	31(1)
C(4A)	-47(3)	-315(3)	7403(2)	29(1)
C(5)	2499(3)	1049(2)	7989(2)	25(1)
C(6)	-78(4)	-915(3)	7823(2)	36(2)
C(7)	97(3)	-348(3)	7796(2)	28(1)
C(8)	2988(4)	2788(3)	8676(2)	43(2)
C(9)	2379(4)	2953(3)	7971(2)	48(2)
C(10)	-327(4)	-829(3)	7055(2)	36(2)
C(11)	1975(4)	2438(3)	8057(2)	36(2)
C(12)	2287(4)	2373(3)	8413(2)	36(2)
C(13)	3374(5)	3288(3)	8574(3)	56(2)
C(14)	967(4)	466(3)	7065(2)	31(1)
C(15)	2470(3)	1304(3)	8447(2)	27(1)
C(16)	-364(4)	-1423(3)	7480(2)	43(2)
C(17)	-466(4)	-1376(3)	7094(2)	46(2)
C(18)	3071(5)	3369(3)	8223(3)	55(2)
Mo(2)	161(1)	8498(1)	5783(1)	33(1)
S(21)	1431(1)	9243(1)	6081(1)	37(1)
S(22)	591(1)	7940(1)	6146(1)	37(1)
S(23)	-339(1)	9344(1)	5925(1)	44(1)
S(24)	-1163(1)	8008(1)	5896(1)	47(1)
O(2)	231(3)	8186(2)	5262(1)	41(1)
C(19)	524(5)	9987(3)	6020(2)	41(2)
C(20)	-1060(4)	7411(3)	6051(2)	45(2)
C(21)	-1660(6)	6513(4)	6213(3)	73(3)
C(22)	-1739(5)	6975(4)	6080(2)	64(2)
C(23)	-293(4)	7383(3)	6167(2)	41(2)
C(24)	1307(5)	9936(3)	6074(2)	39(2)
C(25)	440(5)	10542(3)	6054(2)	51(2)
C(26)	1081(7)	11024(4)	6125(2)	65(3)
C(27)	1989(5)	10433(3)	6149(2)	47(2)
C(28)	-209(5)	6929(3)	6311(2)	51(2)
C(29)	1876(6)	10980(3)	6174(2)	63(3)
C(30)	-912(6)	6483(4)	6333(3)	69(3)
Mo(3)	4606(1)	8925(1)	7002(1)	30(1)
S(31)	3436(1)	8196(1)	6530(1)	34(1)
S(32)	4258(1)	8323(1)	7434(1)	38(1)
S(33)	4569(1)	9663(1)	6684(1)	32(1)
S(34)	5152(1)	9789(1)	7621(1)	34(1)
O(3)	5430(3)	8721(2)	6805(2)	46(1)
N(3)	3436(3)	9199(2)	7271(1)	26(1)
C(31)	4307(4)	9745(3)	7928(2)	32(1)
C(32)	2705(4)	8626(3)	6582(2)	30(1)
C(33)	2704(4)	8970(2)	7027(2)	26(1)
C(34)	3478(3)	9523(3)	7672(2)	25(1)
C(35)	2795(4)	9633(2)	7843(2)	28(1)
C(36)	2042(4)	9393(3)	7600(2)	31(1)
C(37)	1992(3)	9064(3)	7190(2)	29(1)
C(38)	2983(4)	7701(3)	6798(2)	34(2)
C(39)	3357(4)	7768(3)	7182(2)	36(2)
C(40)	2956(4)	7370(3)	7379(2)	47(2)
C(41)	2268(4)	7243(3)	6603(2)	41(2)
C(42)	5004(3)	10372(3)	7073(2)	33(2)
C(43)	5198(4)	10431(3)	7487(2)	35(2)
C(44)	5454(4)	11005(3)	7791(2)	39(2)
C(45)	5121(4)	10887(3)	6973(2)	41(2)
C(46)	5383(4)	11449(3)	7278(2)	46(2)
C(47)	5534(4)	11510(3)	7685(2)	47(2)
C(48)	2242(5)	6916(3)	7188(3)	50(2)
C(49)	1889(5)	6844(3)	6799(3)	51(2)

## Experimenteller Teil

---

Mo(4)	5111(1)	1469(1)	9175(1)	26(1)
S(41)	3841(1)	711(1)	8907(1)	30(1)
S(42)	4644(1)	1982(1)	8790(1)	32(1)
S(43)	5637(1)	639(1)	9052(1)	35(1)
S(44)	6417(1)	1936(1)	9031(1)	37(1)
O(4)	5053(3)	1822(2)	9690(1)	33(1)
C(50)	6288(4)	2498(3)	8835(2)	34(2)
C(51)	4794(4)	-17(3)	8942(2)	35(2)
C(52)	5416(5)	2927(3)	8551(2)	44(2)
C(53)	5515(4)	2509(3)	8727(2)	31(1)
C(54)	4007(4)	25(3)	8891(2)	30(1)
C(55)	6965(4)	2913(3)	8777(2)	47(2)
C(56)	3359(5)	-504(3)	8785(2)	44(2)
C(57)	6099(5)	3342(3)	8494(2)	48(2)
C(58)	6860(5)	3331(3)	8606(2)	51(2)
C(59)	4920(5)	-573(3)	8884(2)	47(2)
C(60)	3500(5)	-1051(3)	8732(2)	57(2)
C(61)	4278(6)	-1078(3)	8785(2)	58(2)
Mo(5)	-65(1)	5645(1)	7983(1)	28(1)
S(51)	-153(1)	6097(1)	7462(1)	35(1)
S(52)	-296(1)	4672(1)	7451(1)	28(1)
S(53)	516(1)	5212(1)	8415(1)	35(1)
S(54)	829(1)	6630(1)	8389(1)	36(1)
O(5)	-1002(3)	5613(2)	8150(1)	43(1)
N(5)	1225(3)	5664(2)	7730(2)	26(1)
C(62)	1269(4)	5267(3)	7366(2)	25(1)
C(63)	1912(4)	6080(3)	7955(2)	26(1)
C(64)	426(4)	4464(3)	8102(2)	29(1)
C(65)	2658(4)	6120(3)	7823(2)	37(2)
C(66)	100(3)	4228(3)	7680(2)	25(1)
C(67)	693(4)	4090(3)	8266(2)	31(1)
C(68)	653(4)	3510(3)	8025(2)	32(1)
C(69)	329(3)	3282(3)	7618(2)	30(1)
C(70)	41(4)	3637(2)	7444(2)	30(1)
C(71)	447(4)	6852(3)	7684(2)	37(2)
C(72)	898(4)	7088(3)	8076(2)	38(2)
C(73)	1387(4)	7673(3)	8233(3)	53(2)
C(74)	488(4)	7237(3)	7455(2)	42(2)
C(75)	2004(4)	5276(3)	7213(2)	35(2)
C(76)	2715(4)	5710(3)	7442(2)	35(2)
C(77)	1818(4)	6491(3)	8371(2)	36(2)
C(78)	490(4)	4830(3)	7120(2)	30(1)
C(79)	988(5)	7820(4)	7611(3)	59(2)
C(80)	1439(5)	8049(4)	7995(3)	63(2)
Mo(6)	4775(1)	6765(1)	9065(1)	31(1)
S(61)	3348(1)	6269(1)	8962(1)	38(1)
S(62)	4881(1)	5833(1)	9080(1)	36(1)
S(63)	5990(1)	6805(1)	8750(1)	40(1)
S(64)	4436(1)	7213(1)	8595(1)	41(1)
O(6)	5023(3)	7303(2)	9556(1)	37(1)
C(81)	5363(5)	7487(3)	8411(2)	42(2)
C(82)	3898(4)	5416(3)	9136(2)	33(2)
C(83)	3224(4)	5615(3)	9085(2)	36(2)
C(84)	6051(5)	7320(3)	8489(2)	44(2)
C(85)	3792(5)	4890(3)	9229(2)	44(2)
C(86)	2355(5)	4770(3)	9230(2)	51(2)
C(87)	2449(4)	5276(3)	9131(2)	44(2)
C(88)	3034(5)	4572(3)	9279(2)	51(2)
C(89)	5399(5)	7889(3)	8194(2)	55(2)
C(90)	6128(6)	8119(4)	8063(2)	69(3)
C(91)	6784(5)	7565(3)	8354(2)	56(2)
C(92)	6820(6)	7964(4)	8150(3)	68(3)
Mo(7)	4681(1)	4292(1)	6880(1)	40(1)
S(71)	3905(1)	4728(1)	6528(1)	47(1)
S(72)	5083(1)	3908(1)	7397(1)	44(1)
S(73)	5280(1)	5317(1)	7336(1)	45(1)
S(74)	3529(1)	3380(1)	6669(1)	49(1)
N(7)	3714(3)	4491(2)	7360(1)	27(1)
O(7)	5379(4)	4166(2)	6554(2)	78(2)
C(93)	4245(4)	5505(3)	6795(2)	36(2)
C(94)	4792(4)	5773(3)	7157(2)	38(2)
C(95)	5004(4)	6388(3)	7373(2)	48(2)
C(96)	3922(4)	5884(3)	6651(2)	40(2)
C(97)	4366(4)	3210(3)	7305(2)	36(2)
C(98)	3658(4)	2980(3)	7010(2)	40(2)
C(99)	3092(5)	2436(3)	6950(2)	55(2)
C(100)	4449(4)	2849(3)	7537(2)	44(2)

C(101)	3959(4)	4941(3)	7726(2)	34(2)
C(102)	2935(4)	4136(3)	7285(2)	36(2)
C(103)	4824(5)	5312(3)	7810(2)	53(2)
C(104)	2394(4)	4231(3)	7588(2)	46(2)
C(105)	2690(4)	3670(3)	6875(2)	46(2)
C(106)	4650(4)	6738(3)	7230(3)	48(2)
C(107)	3200(5)	2102(3)	7185(3)	56(2)
C(108)	4138(4)	6491(3)	6868(2)	48(2)
C(109)	3891(5)	2315(3)	7483(2)	49(2)
C(110)	3455(5)	5045(3)	8026(2)	50(2)
C(111)	2687(6)	4690(4)	7958(3)	58(2)
Mo(8)	-138(1)	3062(1)	6049(1)	32(1)
S(81)	445(1)	2622(1)	6455(1)	38(1)
S(82)	-1318(1)	2784(1)	6364(1)	43(1)
S(83)	-610(1)	3894(1)	6088(1)	48(1)
S(84)	1162(1)	3771(1)	6190(1)	41(1)
O(8)	-282(3)	2585(2)	5539(1)	37(1)
C(112)	-389(4)	2189(3)	6626(2)	39(2)
C(113)	-1160(5)	2261(3)	6589(2)	41(2)
C(114)	221(5)	4457(3)	6063(2)	46(2)
C(115)	1018(5)	4428(3)	6109(2)	47(2)
C(116)	-266(6)	1777(3)	6802(2)	55(2)
C(117)	-916(7)	1434(4)	6932(2)	68(3)
C(118)	135(6)	5000(4)	6026(2)	68(3)
C(119)	-1695(7)	1512(4)	6895(3)	75(3)
C(120)	1720(6)	4883(3)	6107(2)	66(3)
C(121)	826(8)	5454(4)	6014(3)	87(4)
C(122)	1581(7)	5392(4)	6061(3)	75(3)
C(123)	-1805(5)	1931(3)	6727(2)	57(2)
O(150)	6694(3)	8038(2)	6647(2)	67(2)
C(151)	6152(4)	7628(5)	6802(4)	131(6)
C(152)	6663(4)	7264(4)	6909(4)	98(4)
C(153)	7507(5)	7716(3)	7050(3)	74(3)
C(154)	7519(3)	8147(3)	6816(3)	66(2)
O(155)	7169(3)	9382(2)	6666(2)	71(2)
C(156)	6926(6)	9912(3)	6720(3)	91(4)
C(157)	7066(5)	10028(4)	6316(3)	94(4)
C(158)	7806(6)	9818(5)	6183(3)	98(4)
C(159)	7901(4)	9488(4)	6477(3)	76(3)
O(160)	847(7)	2945(6)	8980(3)	131(6)
C(161)	1285(7)	2970(4)	9350(2)	103(4)
C(162)	1240(5)	3508(4)	9712(2)	87(3)
C(163)	594(4)	3712(3)	9531(2)	85(2)
C(164)	271(6)	3280(4)	9094(2)	103(4)
O(165)	5931(4)	8354(3)	5937(2)	82(2)
C(166)	5268(5)	8502(5)	5773(2)	82(3)
C(167)	5401(10)	8430(6)	5328(3)	151(6)
C(168)	5785(9)	7918(7)	5200(3)	219(10)
C(169)	6283(7)	8022(6)	5604(3)	143(6)
O(170)	7458(3)	5691(2)	7651(1)	55(1)
C(171)	7505(5)	5616(3)	7224(2)	52(2)
C(172)	7559(7)	6223(3)	7187(2)	87(3)
C(173)	7891(6)	6665(3)	7621(2)	84(3)
C(174)	7518(6)	6300(2)	7886(2)	81(3)
O(175)	7606(3)	4439(2)	7632(1)	51(1)
C(176)	7343(5)	4173(3)	7196(2)	57(2)
C(177)	7119(6)	3494(3)	7076(3)	87(3)
C(178)	7590(8)	3414(4)	7426(3)	134(5)
C(179)	7693(6)	3986(3)	7791(2)	77(3)
O(180)	7319(3)	5374(2)	8460(1)	55(1)
C(181)	7614(5)	5845(3)	8850(2)	75(3)
C(182)	7069(5)	5676(4)	9158(2)	85(3)
C(183)	6500(5)	5056(3)	8916(2)	60(2)
C(184)	6487(3)	5079(3)	8480(2)	57(2)
O(185)	7998(3)	582(2)	8204(2)	64(2)
C(186)	8139(5)	59(3)	7918(3)	87(3)
C(187)	7372(5)	-453(4)	7867(3)	104(4)
C(188)	6989(5)	-237(3)	8259(3)	70(3)
C(189)	7211(4)	432(3)	8337(3)	81(3)
O(190)	8429(2)	1932(2)	8262(2)	49(1)
C(191)	7628(3)	1775(3)	8045(2)	54(2)
C(192)	7628(3)	2247(3)	7849(2)	52(2)
C(193)	8486(3)	2682(3)	7979(3)	75(3)
C(194)	8982(4)	2309(3)	8088(3)	63(2)
O(195)	5180(2)	3260(2)	9732(1)	42(1)
C(196)	6050(2)	3505(3)	9827(2)	43(2)
C(197)	6285(4)	4055(3)	9698(2)	60(2)

## Experimenteller Teil

---

C(198)	5497(4)	4215(3)	9644(3)	78(3)
C(199)	4815(4)	3674(3)	9644(4)	89(3)
O(200)	3512(3)	2464(2)	9775(1)	47(1)
C(201)	3207(4)	2899(3)	10062(2)	62(2)
C(202)	2499(5)	2566(4)	10231(3)	77(3)
C(203)	2297(7)	1916(4)	9947(4)	164(7)
C(204)	2934(4)	1882(2)	9650(3)	69(3)
O(205)	9281(4)	1143(2)	5382(2)	80(2)
C(206)	9090(8)	562(3)	5070(3)	124(5)
C(207)	8239(8)	179(6)	5083(5)	227(11)
C(208)	7882(5)	627(4)	5381(4)	132(5)
C(209)	8626(4)	1135(4)	5630(2)	72(3)
O(210)	8195(3)	2347(3)	4916(2)	73(2)
C(211)	7694(5)	2040(5)	4525(2)	96(4)
C(212)	6942(8)	1593(6)	4581(4)	186(8)
C(213)	6911(8)	1880(7)	5040(3)	249(12)
C(214)	7679(5)	2399(7)	5236(2)	173(8)
O(215)	1077(4)	1809(3)	5408(2)	86(2)
C(216)	1291(6)	1286(3)	5172(3)	108(4)
C(217)	2209(7)	1537(5)	5186(4)	167(7)
C(218)	2553(5)	2131(5)	5539(4)	142(6)
C(219)	1773(4)	2316(3)	5601(4)	128(6)
O(220)	10180(4)	6769(2)	5128(2)	79(2)
C(221)	10670(7)	6446(5)	5249(3)	136(6)
C(222)	10127(8)	5801(6)	5098(6)	215(10)
C(223)	9269(8)	5869(4)	5117(3)	202(10)
C(224)	9329(5)	6447(4)	5032(3)	114(5)
O(225)	5761(6)	8700(2)	9671(2)	134(4)
C(226)	6090(9)	9299(3)	9955(3)	141(5)
C(227)	6698(12)	9692(7)	9773(5)	335(17)
C(228)	6939(7)	9210(5)	9439(5)	186(8)
C(229)	6230(5)	8640(4)	9332(2)	84(3)
O(230)	5430(6)	5029(5)	5410(2)	150(4)
C(231)	5781(13)	4844(6)	5710(3)	272(12)
C(232)	6023(7)	5334(5)	6133(3)	106(4)
C(233)	5774(10)	5839(6)	6049(5)	205(8)
C(234)	5139(10)	5497(7)	5670(5)	228(9)
O(235)	998(9)	10330(6)	9696(4)	234(7)
C(236)	1199(11)	10348(6)	9300(3)	238(12)
C(237)	1290(11)	9737(7)	9056(5)	185(7)
C(238)	1355(9)	9424(6)	9365(5)	173(7)
C(239)	998(11)	9767(7)	9732(5)	171(8)
O(240)	9050(6)	3751(7)	10046(5)	275(8)
C(241)	9080(20)	3175(10)	10042(9)	560(40)
C(242)	8673(10)	3284(9)	10434(4)	272(13)
C(243)	7897(7)	3135(7)	10144(5)	152(6)
C(244)	8192(6)	3559(9)	9907(5)	260(14)
O(245)	5561(11)	2037(12)	6417(4)	467(19)
C(246)	6063(10)	2063(9)	6095(5)	286(14)
C(247)	5549(11)	2298(10)	5856(6)	258(11)
C(248)	4812(12)	2391(9)	6075(7)	258(11)
C(249)	4714(12)	1987(13)	6335(9)	380(20)
O(250)	9042(4)	1516(3)	9019(2)	82(2)
C(251)	8597(9)	1647(7)	9366(3)	189(8)
C(252)	8586(13)	1129(11)	9516(6)	460(30)
C(253)	9509(13)	1250(12)	9574(4)	347(15)
C(254)	9604(6)	1240(5)	9135(4)	123(4)
O(255)	3928(6)	8277(4)	9569(2)	153(5)
C(256)	3912(7)	8880(3)	9772(4)	137(5)
C(257)	3023(7)	8688(7)	9842(4)	211(9)
C(258)	2486(6)	8176(6)	9475(4)	188(8)
C(259)	3160(5)	7885(4)	9341(4)	119(5)
O(260)	9469(8)	4542(5)	9514(4)	276(8)
C(261)	9454(6)	5152(4)	9661(4)	116(4)
C(262)	8583(8)	5085(8)	9499(4)	329(15)
C(263)	8820(9)	4900(7)	9065(5)	191(9)
C(264)	9222(9)	4427(6)	9087(4)	170(8)
O(265)	7210(12)	4003(8)	6160(5)	331(9)
C(266)	7669(11)	4559(8)	6126(5)	276(11)
C(267)	7771(10)	4551(7)	5687(5)	227(9)
C(268)	7093(9)	3968(7)	5484(4)	165(6)
C(269)	6691(14)	3666(8)	5777(6)	400(19)
O(270)	3408(10)	6627(7)	5639(7)	392(11)
C(271)	3177(9)	5992(8)	5430(8)	371(17)
C(272)	3993(11)	5862(8)	5365(7)	240(9)
C(273)	4576(12)	6472(9)	5413(7)	287(12)
C(274)	4257(11)	6810(7)	5796(6)	279(12)

O(275)	3939(10)	120(9)	5707(6)	344(10)
C(276)	3935(12)	497(14)	5467(10)	450(20)
C(277)	4796(12)	740(7)	5375(7)	259(10)
C(278)	5303(8)	434(11)	5554(9)	430(20)
C(279)	4622(12)	-93(7)	5576(6)	229(9)
C(280)	9484(9)	7220(6)	9302(5)	197(7)
C(281)	9711(9)	7786(7)	9179(6)	283(12)
C(282)	9048(9)	7706(5)	8835(5)	282(12)
C(283)	9251(10)	8284(7)	8727(5)	334(15)
C(284)	8760(14)	8688(8)	8979(5)	304(13)
C(285)	8783(10)	9183(7)	8793(5)	207(8)
O(290)	3334(11)	4285(6)	5017(6)	301(8)
C(291)	2904(13)	4143(10)	5330(7)	306(14)
C(292)	3058(11)	3691(9)	5463(5)	216(9)
C(293)	3073(12)	3307(6)	5009(6)	216(9)
C(294)	3594(13)	3613(9)	4850(5)	231(9)
Li(1)	8788(7)	1366(6)	8447(4)	54(3)
Li(2)	10631(7)	7474(5)	5014(3)	43(3)
Li(3)	6324(8)	8618(6)	6506(4)	52(3)
Li(4)	4667(7)	2561(5)	9852(3)	36(3)
Li(5)	7827(7)	5260(6)	7962(4)	48(3)
Li(6)	4894(11)	8103(6)	9729(4)	70(5)
Li(8)	-7(9)	1843(6)	5312(4)	51(3)

## Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]

Mo(1)-O(1)	1.696(4)	Mo(2)-O(2)	1.732(4)
Mo(1)-N(1)	2.391(4)	Mo(2)-S(22)	2.3575(17)
Mo(1)-S(14)	2.4115(17)	Mo(2)-S(23)	2.3696(18)
Mo(1)-S(11)	2.4171(16)	Mo(2)-S(24)	2.375(2)
Mo(1)-S(12)	2.4231(16)	Mo(2)-S(21)	2.3793(18)
Mo(1)-S(13)	2.4273(16)	Mo(2)-Li(2)#1	3.303(11)
S(11)-C(7)	1.770(6)	S(21)-C(24)	1.782(6)
S(12)-C(4A)	1.788(6)	S(22)-C(23)	1.774(7)
S(12)-C(14)	1.829(6)	S(23)-C(19)	1.785(8)
S(13)-C(12)	1.783(7)	S(24)-C(20)	1.763(8)
S(13)-C(15)	1.808(5)	O(2)-Li(8)#2	1.975(13)
S(14)-C(11)	1.755(7)	O(2)-Li(2)#1	1.994(12)
O(1)-Li(1)#1	1.924(12)	C(19)-C(25)	1.380(9)
N(1)-C(5)	1.346(7)	C(19)-C(24)	1.387(10)
N(1)-C(3)	1.348(7)	C(20)-C(23)	1.383(10)
C(1)-C(3)	1.375(8)	C(20)-C(22)	1.387(10)
C(1)-C(4)	1.386(8)	C(21)-C(30)	1.358(12)
C(1)-H(1A)	0.9500	C(21)-C(22)	1.390(11)
C(2)-C(5)	1.372(8)	C(21)-H(21A)	0.9500
C(2)-C(4)	1.376(8)	C(22)-H(22A)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9500	C(23)-C(28)	1.397(9)
C(3)-C(14)	1.501(8)	C(24)-C(27)	1.395(10)
C(4)-H(3A)	0.9500	C(25)-C(26)	1.333(11)
C(4A)-C(10)	1.388(8)	C(25)-H(25A)	0.9500
C(4A)-C(7)	1.399(8)	C(26)-C(29)	1.401(12)
C(5)-C(15)	1.508(8)	C(26)-H(26A)	0.9500
C(6)-C(16)	1.373(9)	C(27)-C(29)	1.385(10)
C(6)-C(7)	1.383(8)	C(27)-H(27A)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9500	C(28)-C(30)	1.421(11)
C(8)-C(13)	1.391(10)	C(28)-H(28A)	0.9500
C(8)-C(12)	1.408(9)	C(29)-H(29A)	0.9500
C(8)-H(8A)	0.9500	C(30)-H(30A)	0.9500
C(9)-C(18)	1.385(10)	Mo(3)-O(3)	1.707(4)
C(9)-C(11)	1.401(9)	Mo(3)-N(3)	2.395(5)
C(9)-H(9A)	0.9500	Mo(3)-S(32)	2.4020(17)
C(10)-C(17)	1.355(9)	Mo(3)-S(33)	2.4149(16)
C(10)-H(10A)	0.9500	Mo(3)-S(34)	2.4153(17)
C(11)-C(12)	1.394(9)	Mo(3)-S(31)	2.4229(18)
C(13)-C(18)	1.392(11)	S(31)-C(38)	1.793(6)
C(13)-H(13A)	0.9500	S(31)-C(32)	1.817(6)
C(14)-H(14A)	0.9900	S(32)-C(39)	1.740(7)
C(14)-H(14B)	0.9900	S(33)-C(42)	1.769(7)
C(15)-H(15C)	0.9900	S(34)-C(43)	1.769(7)
C(15)-H(15D)	0.9900	S(34)-C(31)	1.817(6)
C(16)-C(17)	1.380(9)	O(3)-Li(3)	1.899(13)
C(16)-H(16A)	0.9500	N(3)-C(34)	1.344(7)
C(17)-H(17A)	0.9500	N(3)-C(33)	1.355(7)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(31)-C(34)	1.510(8)

## Experimenteller Teil

C(31)-H(31A)	0.9900	N(5)-C(62)	1.338(7)
C(31)-H(31B)	0.9900	N(5)-C(63)	1.349(7)
C(32)-C(33)	1.493(8)	C(62)-C(75)	1.375(8)
C(32)-H(31C)	0.9900	C(62)-C(78)	1.492(8)
C(32)-H(31D)	0.9900	C(63)-C(65)	1.357(8)
C(33)-C(37)	1.400(8)	C(63)-C(77)	1.507(8)
C(34)-C(35)	1.376(8)	C(64)-C(67)	1.385(8)
C(35)-C(36)	1.384(8)	C(64)-C(66)	1.409(8)
C(35)-H(35A)	0.9500	C(65)-C(76)	1.399(9)
C(36)-C(37)	1.369(8)	C(65)-H(65A)	0.9500
C(36)-H(36A)	0.9500	C(66)-C(70)	1.393(8)
C(37)-H(37A)	0.9500	C(67)-C(68)	1.383(8)
C(38)-C(39)	1.389(9)	C(67)-H(67A)	0.9500
C(38)-C(41)	1.395(9)	C(68)-C(69)	1.366(8)
C(39)-C(40)	1.412(9)	C(68)-H(68A)	0.9500
C(40)-C(48)	1.386(10)	C(69)-C(70)	1.380(8)
C(40)-H(40A)	0.9500	C(69)-H(69A)	0.9500
C(41)-C(49)	1.400(9)	C(70)-H(70A)	0.9500
C(41)-H(41A)	0.9500	C(71)-C(72)	1.394(9)
C(42)-C(45)	1.384(9)	C(71)-C(74)	1.404(8)
C(42)-C(43)	1.406(8)	C(72)-C(73)	1.376(9)
C(43)-C(44)	1.404(9)	C(73)-C(80)	1.411(10)
C(44)-C(47)	1.378(9)	C(73)-H(73A)	0.9500
C(44)-H(44A)	0.9500	C(74)-C(79)	1.379(10)
C(45)-C(46)	1.385(9)	C(74)-H(74A)	0.9500
C(45)-H(45A)	0.9500	C(75)-C(76)	1.397(9)
C(46)-C(47)	1.371(10)	C(75)-H(75A)	0.9500
C(46)-H(46A)	0.9500	C(76)-H(76A)	0.9500
C(47)-H(47A)	0.9500	C(77)-H(77A)	0.9900
C(48)-C(49)	1.390(10)	C(77)-H(77B)	0.9900
C(48)-H(48A)	0.9500	C(78)-H(78C)	0.9900
C(49)-H(49A)	0.9500	C(78)-H(78D)	0.9900
Mo(4)-O(4)	1.727(4)	C(79)-C(80)	1.372(11)
Mo(4)-S(42)	2.3518(16)	C(79)-H(79A)	0.9500
Mo(4)-S(43)	2.3667(17)	C(80)-H(80A)	0.9500
Mo(4)-S(44)	2.3724(17)	Mo(6)-O(6)	1.734(4)
Mo(4)-S(41)	2.3797(16)	Mo(6)-S(64)	2.3642(17)
Mo(4)-Li(4)	3.225(11)	Mo(6)-S(62)	2.3644(17)
S(41)-C(54)	1.767(6)	Mo(6)-S(63)	2.3674(19)
S(42)-C(53)	1.768(6)	Mo(6)-S(61)	2.3777(19)
S(43)-C(51)	1.778(7)	Mo(6)-Li(6)	3.298(13)
S(44)-C(50)	1.779(7)	S(61)-C(83)	1.753(7)
O(4)-Li(6)#3	1.946(13)	S(62)-C(82)	1.774(7)
O(4)-Li(4)	2.014(12)	S(63)-C(84)	1.760(7)
C(50)-C(53)	1.371(9)	S(64)-C(81)	1.775(7)
C(50)-C(55)	1.395(9)	O(6)-Li(6)	1.939(13)
C(51)-C(54)	1.386(9)	O(6)-Li(4)#3	1.985(11)
C(51)-C(59)	1.394(9)	C(81)-C(84)	1.389(10)
C(52)-C(53)	1.392(9)	C(81)-C(89)	1.408(9)
C(52)-C(57)	1.401(10)	C(82)-C(83)	1.393(9)
C(52)-H(52A)	0.9500	C(82)-C(85)	1.399(9)
C(54)-C(56)	1.401(9)	C(83)-C(87)	1.411(9)
C(55)-C(58)	1.384(10)	C(84)-C(91)	1.403(10)
C(55)-H(55A)	0.9500	C(85)-C(88)	1.373(10)
C(56)-C(60)	1.386(10)	C(85)-H(85A)	0.9500
C(56)-H(56A)	0.9500	C(86)-C(87)	1.365(9)
C(57)-C(58)	1.355(10)	C(86)-C(88)	1.396(10)
C(57)-H(57A)	0.9500	C(86)-H(86A)	0.9500
C(58)-H(58A)	0.9500	C(87)-H(87A)	0.9500
C(59)-C(61)	1.359(10)	C(88)-H(88A)	0.9500
C(59)-H(59A)	0.9500	C(89)-C(90)	1.381(11)
C(60)-C(61)	1.358(11)	C(89)-H(89A)	0.9500
C(60)-H(60A)	0.9500	C(90)-C(92)	1.387(12)
C(61)-H(61A)	0.9500	C(90)-H(90A)	0.9500
Mo(5)-O(5)	1.710(4)	C(91)-C(92)	1.370(10)
Mo(5)-N(5)	2.391(5)	C(91)-H(91A)	0.9500
Mo(5)-S(53)	2.4118(17)	C(92)-H(92A)	0.9500
Mo(5)-S(51)	2.4146(17)	Mo(7)-O(7)	1.685(5)
Mo(5)-S(52)	2.4227(16)	Mo(7)-N(7)	2.405(5)
Mo(5)-S(54)	2.4243(17)	Mo(7)-S(73)	2.4197(19)
S(51)-C(71)	1.763(7)	Mo(7)-S(72)	2.4219(19)
S(52)-C(66)	1.788(6)	Mo(7)-S(71)	2.423(2)
S(52)-C(78)	1.836(6)	Mo(7)-S(74)	2.440(2)
S(53)-C(64)	1.770(6)	S(71)-C(93)	1.755(7)
S(54)-C(72)	1.781(6)	S(72)-C(97)	1.751(7)
S(54)-C(77)	1.809(7)	S(73)-C(94)	1.800(7)
O(5)-Li(5)#1	1.953(13)	S(73)-C(103)	1.832(8)

S(74)-C(98)	1.799(6)	C(152)-H(3J)	0.9900
S(74)-C(105)	1.830(7)	C(153)-C(154)	1.5199(10)
N(7)-C(101)	1.347(8)	C(153)-H(3K)	0.9900
N(7)-C(102)	1.348(7)	C(153)-H(3L)	0.9900
C(93)-C(94)	1.390(9)	C(154)-H(3M)	0.9900
C(93)-C(96)	1.404(9)	C(154)-H(3N)	0.9900
C(94)-C(95)	1.394(9)	O(155)-C(159)	1.4299(10)
C(95)-C(106)	1.372(9)	O(155)-C(156)	1.4301(10)
C(95)-H(95A)	0.9500	O(155)-Li(3)	1.941(15)
C(96)-C(108)	1.377(9)	C(156)-C(157)	1.5202(10)
C(96)-H(96A)	0.9500	C(156)-H(3O)	0.9900
C(97)-C(100)	1.403(9)	C(156)-H(3P)	0.9900
C(97)-C(98)	1.415(9)	C(157)-C(158)	1.5199(10)
C(98)-C(99)	1.377(9)	C(157)-H(3Q)	0.9900
C(99)-C(107)	1.365(9)	C(157)-H(3R)	0.9900
C(99)-H(1G)	0.9500	C(158)-C(159)	1.5198(10)
C(100)-C(109)	1.355(10)	C(158)-H(3S)	0.9900
C(100)-H(1H)	0.9500	C(158)-H(3T)	0.9900
C(101)-C(110)	1.371(9)	C(159)-H(3U)	0.9900
C(101)-C(103)	1.481(9)	C(159)-H(3V)	0.9900
C(102)-C(104)	1.421(9)	O(160)-C(161)	1.4300(10)
C(102)-C(105)	1.465(9)	O(160)-C(164)	1.4301(10)
C(103)-H(1I)	0.9900	C(161)-C(162)	1.5194(10)
C(103)-H(1J)	0.9900	C(161)-H(3W)	0.9900
C(104)-C(111)	1.372(11)	C(161)-H(3X)	0.9900
C(104)-H(1K)	0.9500	C(162)-C(163)	1.5189(10)
C(105)-H(1L)	0.9900	C(162)-H(3Y)	0.9900
C(105)-H(1M)	0.9900	C(162)-H(3Z)	0.9900
C(106)-C(108)	1.359(10)	C(163)-C(164)	1.5191(10)
C(106)-H(1N)	0.9500	C(163)-H(4G)	0.9900
C(107)-C(109)	1.403(10)	C(163)-H(4H)	0.9900
C(107)-H(1O)	0.9500	C(164)-H(4I)	0.9900
C(108)-H(1P)	0.9500	C(164)-H(4I)	0.9900
C(109)-H(1Q)	0.9500	O(165)-C(166)	1.4296(10)
C(110)-C(111)	1.335(11)	O(165)-C(169)	1.4299(10)
C(110)-H(1R)	0.9500	O(165)-Li(3)	1.889(15)
C(111)-H(1S)	0.9500	C(166)-C(167)	1.5199(10)
Mo(8)-O(8)	1.736(4)	C(166)-H(4J)	0.9900
Mo(8)-S(84)	2.3558(19)	C(166)-H(4K)	0.9900
Mo(8)-S(83)	2.3593(18)	C(167)-C(168)	1.5198(10)
Mo(8)-S(81)	2.3610(16)	C(167)-H(4L)	0.9900
Mo(8)-S(82)	2.368(2)	C(167)-H(4M)	0.9900
Mo(8)-Li(8)	3.315(12)	C(168)-C(169)	1.5197(10)
S(81)-C(112)	1.781(7)	C(168)-H(4N)	0.9900
S(82)-C(113)	1.772(7)	C(168)-H(4O)	0.9900
S(83)-C(114)	1.728(8)	C(169)-H(4P)	0.9900
S(84)-C(115)	1.803(7)	C(169)-H(4Q)	0.9900
O(8)-Li(2)#4	1.927(11)	O(170)-C(174)	1.4299(10)
O(8)-Li(8)	1.931(12)	O(170)-C(171)	1.4300(10)
C(112)-C(113)	1.381(10)	O(170)-Li(5)	1.925(13)
C(112)-C(116)	1.393(9)	C(171)-C(172)	1.5196(10)
C(113)-C(123)	1.383(10)	C(171)-H(4R)	0.9900
C(114)-C(115)	1.387(10)	C(171)-H(4S)	0.9900
C(114)-C(118)	1.428(9)	C(172)-C(173)	1.5197(10)
C(115)-C(120)	1.410(10)	C(172)-H(4T)	0.9900
C(115)-H(1T)	0.9500	C(172)-H(4U)	0.9900
C(116)-C(117)	1.387(11)	C(173)-C(174)	1.5197(10)
C(116)-H(1U)	0.9500	C(173)-H(4V)	0.9900
C(117)-C(119)	1.401(12)	C(173)-H(4W)	0.9900
C(117)-H(1V)	0.9500	C(174)-H(4X)	0.9900
C(118)-C(121)	1.408(13)	C(174)-H(4Y)	0.9900
C(118)-H(1W)	0.9500	O(175)-C(179)	1.4299(10)
C(119)-C(123)	1.384(11)	O(175)-C(176)	1.4299(10)
C(119)-H(1X)	0.9500	O(175)-Li(5)	1.899(14)
C(120)-C(122)	1.392(12)	C(176)-C(177)	1.5197(10)
C(121)-C(122)	1.348(13)	C(176)-H(5G)	0.9900
C(121)-H(1Y)	0.9500	C(176)-H(5H)	0.9900
C(122)-H(1Z)	0.9500	C(177)-C(178)	1.5192(10)
C(123)-H(2G)	0.9500	C(177)-H(5I)	0.9900
O(150)-C(154)	1.4298(10)	C(177)-H(5J)	0.9900
O(150)-C(151)	1.4299(10)	C(178)-C(179)	1.5196(10)
O(150)-Li(3)	1.892(13)	C(178)-H(5K)	0.9900
C(151)-C(152)	1.5196(10)	C(178)-H(5L)	0.9900
C(151)-H(3G)	0.9900	C(179)-H(5M)	0.9900
C(151)-H(3H)	0.9900	C(179)-H(5N)	0.9900
C(152)-C(153)	1.5194(10)	O(180)-C(181)	1.4301(10)
C(152)-H(3I)	0.9900	O(180)-C(184)	1.4301(10)

## Experimenteller Teil

O(180)-Li(5)	1.920(13)	C(208)-C(209)	1.5200(10)
C(181)-C(182)	1.5197(10)	C(208)-H(7S)	0.9900
C(181)-H(5O)	0.9900	C(208)-H(7T)	0.9900
C(181)-H(5P)	0.9900	C(209)-H(7U)	0.9900
C(182)-C(183)	1.5197(10)	C(209)-H(7V)	0.9900
C(182)-H(5Q)	0.9900	O(210)-C(211)	1.4296(10)
C(182)-H(5R)	0.9900	O(210)-C(214)	1.4298(10)
C(183)-C(184)	1.5198(10)	O(210)-Li(2)#6	1.926(13)
C(183)-H(5S)	0.9900	C(211)-C(212)	1.5194(10)
C(183)-H(5T)	0.9900	C(211)-H(7W)	0.9900
C(184)-H(5U)	0.9900	C(211)-H(7X)	0.9900
C(184)-H(5V)	0.9900	C(212)-C(213)	1.5196(10)
O(185)-C(186)	1.4299(10)	C(212)-H(7Y)	0.9900
O(185)-C(189)	1.4300(10)	C(212)-H(7Z)	0.9900
O(185)-Li(1)	1.937(14)	C(213)-C(214)	1.5197(10)
C(186)-C(187)	1.5199(10)	C(213)-H(8G)	0.9900
C(186)-H(5W)	0.9900	C(213)-H(8H)	0.9900
C(186)-H(5X)	0.9900	C(214)-H(8I)	0.9900
C(187)-C(188)	1.5200(10)	C(214)-H(8J)	0.9900
C(187)-H(5Y)	0.9900	O(215)-C(219)	1.4293(10)
C(187)-H(5Z)	0.9900	O(215)-C(216)	1.4300(10)
C(188)-C(189)	1.5194(10)	O(215)-Li(8)	1.897(14)
C(188)-H(6G)	0.9900	C(216)-C(217)	1.5199(10)
C(188)-H(6H)	0.9900	C(216)-H(8K)	0.9900
C(189)-H(6I)	0.9900	C(216)-H(8L)	0.9900
C(189)-H(6J)	0.9900	C(217)-C(218)	1.5200(10)
O(190)-C(194)	1.4302(10)	C(217)-H(8M)	0.9900
O(190)-C(191)	1.4302(10)	C(217)-H(8N)	0.9900
O(190)-Li(1)	1.928(13)	C(218)-C(219)	1.5197(10)
C(191)-C(192)	1.5202(10)	C(218)-H(8O)	0.9900
C(191)-H(6K)	0.9900	C(218)-H(8P)	0.9900
C(191)-H(6L)	0.9900	C(219)-H(8Q)	0.9900
C(192)-C(193)	1.5199(10)	C(219)-H(8R)	0.9900
C(192)-H(6M)	0.9900	O(220)-C(224)	1.4299(10)
C(192)-H(6N)	0.9900	O(220)-C(221)	1.4302(10)
C(193)-C(194)	1.5199(10)	O(220)-Li(2)	1.872(13)
C(193)-H(6O)	0.9900	C(221)-C(222)	1.5196(10)
C(193)-H(6P)	0.9900	C(221)-H(8S)	0.9900
C(194)-H(6Q)	0.9900	C(221)-H(8T)	0.9900
C(194)-H(6R)	0.9900	C(222)-C(223)	1.5200(10)
O(195)-C(199)	1.4291(10)	C(222)-H(8U)	0.9900
O(195)-C(196)	1.4302(10)	C(222)-H(8V)	0.9900
O(195)-Li(4)	1.894(12)	C(223)-C(224)	1.5205(10)
C(196)-C(197)	1.5200(10)	C(223)-H(8W)	0.9900
C(196)-H(6S)	0.9900	C(223)-H(8X)	0.9900
C(196)-H(6T)	0.9900	C(224)-H(8Y)	0.9900
C(197)-C(198)	1.5198(10)	C(224)-H(8Z)	0.9900
C(197)-H(6U)	0.9900	O(225)-C(229)	1.4294(10)
C(197)-H(6V)	0.9900	O(225)-C(226)	1.4301(11)
C(198)-C(199)	1.5192(10)	O(225)-Li(6)	1.857(18)
C(198)-H(6W)	0.9900	C(226)-C(227)	1.5196(11)
C(198)-H(6X)	0.9900	C(226)-H(9G)	0.9900
C(199)-H(6Y)	0.9900	C(226)-H(9H)	0.9900
C(199)-H(6Z)	0.9900	C(227)-C(228)	1.5196(10)
O(200)-C(204)	1.4291(10)	C(227)-H(9I)	0.9900
O(200)-C(201)	1.4298(10)	C(227)-H(9J)	0.9900
O(200)-Li(4)	1.922(12)	C(228)-C(229)	1.5201(10)
C(201)-C(202)	1.5192(10)	C(228)-H(9K)	0.9900
C(201)-H(7G)	0.9900	C(228)-H(9L)	0.9900
C(201)-H(7H)	0.9900	C(229)-H(9M)	0.9900
C(202)-C(203)	1.5195(10)	C(229)-H(9N)	0.9900
C(202)-H(7I)	0.9900	O(230)-C(234)	1.4296(10)
C(202)-H(7J)	0.9900	O(230)-C(231)	1.4301(10)
C(203)-C(204)	1.5191(10)	C(231)-C(232)	1.5199(10)
C(203)-H(7K)	0.9900	C(231)-H(9O)	0.9900
C(203)-H(7L)	0.9900	C(231)-H(9P)	0.9900
C(204)-H(7M)	0.9900	C(232)-C(233)	1.5195(10)
C(204)-H(7N)	0.9900	C(232)-H(9Q)	0.9900
O(205)-C(209)	1.4298(10)	C(232)-H(9R)	0.9900
O(205)-C(206)	1.4304(10)	C(233)-C(234)	1.5199(10)
O(205)-Li(8)#5	1.919(15)	C(233)-H(9S)	0.9900
C(206)-C(207)	1.5198(10)	C(233)-H(9T)	0.9900
C(206)-H(7O)	0.9900	C(234)-H(9U)	0.9900
C(206)-H(7P)	0.9900	C(234)-H(9V)	0.9900
C(207)-C(208)	1.5198(10)	O(235)-C(236)	1.4298(10)
C(207)-H(7Q)	0.9900	O(235)-C(239)	1.4300(10)
C(207)-H(7R)	0.9900	C(236)-C(237)	1.5195(10)

C(236)-H(9W)	0.9900	O(265)-C(266)	1.4299(11)
C(236)-H(9X)	0.9900	O(265)-C(269)	1.4300(10)
C(237)-C(238)	1.5194(10)	C(266)-C(267)	1.5202(10)
C(237)-H(9Y)	0.9900	C(266)-H(12K)	0.9900
C(237)-H(9Z)	0.9900	C(266)-H(12L)	0.9900
C(238)-C(239)	1.5197(10)	C(267)-C(268)	1.5200(10)
C(238)-H(10G)	0.9900	C(267)-H(12M)	0.9900
C(238)-H(10H)	0.9900	C(267)-H(12N)	0.9900
C(239)-H(10I)	0.9900	C(268)-C(269)	1.5196(10)
C(239)-H(10J)	0.9900	C(268)-H(12O)	0.9900
O(240)-C(241)	1.4300(11)	C(268)-H(12P)	0.9900
O(240)-C(244)	1.4300(10)	C(269)-H(12Q)	0.9900
C(241)-C(242)	1.5199(10)	C(269)-H(12R)	0.9900
C(241)-H(10K)	0.9900	O(270)-C(271)	1.4300(10)
C(241)-H(10L)	0.9900	O(270)-C(274)	1.4301(11)
C(242)-C(243)	1.5204(10)	C(271)-C(272)	1.5200(10)
C(242)-H(10M)	0.9900	C(271)-H(12S)	0.9900
C(242)-H(10N)	0.9900	C(271)-H(12T)	0.9900
C(243)-C(244)	1.5197(10)	C(272)-C(273)	1.5203(11)
C(243)-H(10O)	0.9900	C(272)-H(12U)	0.9900
C(243)-H(10P)	0.9900	C(272)-H(12V)	0.9900
C(244)-H(10Q)	0.9900	C(273)-C(274)	1.5200(10)
C(244)-H(10R)	0.9900	C(273)-H(12W)	0.9900
O(245)-C(249)	1.4299(10)	C(273)-H(12X)	0.9900
O(245)-C(246)	1.4300(10)	C(274)-H(12Y)	0.9900
C(246)-C(247)	1.5200(10)	C(274)-H(12Z)	0.9900
C(246)-H(10S)	0.9900	O(275)-C(276)	1.4302(10)
C(246)-H(10T)	0.9900	O(275)-C(279)	1.4303(10)
C(247)-C(248)	1.5198(10)	C(276)-C(277)	1.5202(10)
C(247)-H(10U)	0.9900	C(276)-H(13G)	0.9900
C(247)-H(10V)	0.9900	C(276)-H(13H)	0.9900
C(248)-C(249)	1.5201(10)	C(277)-C(278)	1.5201(10)
C(248)-H(10W)	0.9900	C(277)-H(13I)	0.9900
C(248)-H(10X)	0.9900	C(277)-H(13J)	0.9900
C(249)-H(10Y)	0.9900	C(278)-C(279)	1.5202(10)
C(249)-H(10Z)	0.9900	C(278)-H(13K)	0.9900
O(250)-C(254)	1.4302(10)	C(278)-H(13L)	0.9900
O(250)-C(251)	1.4304(10)	C(279)-H(13M)	0.9900
O(250)-Li(1)	1.897(15)	C(279)-H(13N)	0.9900
C(251)-C(252)	1.5203(10)	C(280)-C(281)	1.5397(11)
C(251)-H(11G)	0.9900	C(280)-H(13O)	0.9800
C(251)-H(11H)	0.9900	C(280)-H(13P)	0.9800
C(252)-C(253)	1.5201(11)	C(280)-H(13Q)	0.9800
C(252)-H(11I)	0.9900	C(281)-C(282)	1.5396(10)
C(252)-H(11J)	0.9900	C(281)-H(13R)	0.9900
C(253)-C(254)	1.5200(10)	C(281)-H(13S)	0.9900
C(253)-H(11K)	0.9900	C(282)-C(283)	1.5400(10)
C(253)-H(11L)	0.9900	C(282)-H(13T)	0.9900
C(254)-H(11M)	0.9900	C(282)-H(13U)	0.9900
C(254)-H(11N)	0.9900	C(283)-C(284)	1.5397(10)
O(255)-C(259)	1.4298(11)	C(283)-H(13V)	0.9900
O(255)-C(256)	1.4305(10)	C(283)-H(13W)	0.9900
O(255)-Li(6)	1.918(17)	C(284)-C(285)	1.5404(10)
C(256)-C(257)	1.5200(11)	C(284)-H(13X)	0.9900
C(256)-H(11O)	0.9900	C(284)-H(13Y)	0.9900
C(256)-H(11P)	0.9900	C(285)-H(13Z)	0.9800
C(257)-C(258)	1.5202(11)	C(285)-H(14G)	0.9800
C(257)-H(11Q)	0.9900	C(285)-H(14H)	0.9800
C(257)-H(11R)	0.9900	O(290)-C(291)	1.41(2)
C(258)-C(259)	1.5200(10)	O(290)-C(294)	1.75(2)
C(258)-H(11S)	0.9900	C(291)-C(292)	1.41(2)
C(258)-H(11T)	0.9900	C(291)-H(14I)	0.9900
C(259)-H(11U)	0.9900	C(291)-H(14J)	0.9900
C(259)-H(11V)	0.9900	C(292)-C(293)	1.55(2)
O(260)-C(264)	1.4300(10)	C(292)-H(14K)	0.9900
O(260)-C(261)	1.4307(10)	C(292)-H(14L)	0.9900
C(261)-C(262)	1.5202(10)	C(293)-C(294)	1.265(19)
C(261)-H(11W)	0.9900	C(293)-H(14M)	0.9900
C(261)-H(11X)	0.9900	C(293)-H(14N)	0.9900
C(262)-C(263)	1.5203(10)	C(294)-H(14O)	0.9900
C(262)-H(11Y)	0.9900	C(294)-H(14P)	0.9900
C(262)-H(11Z)	0.9900	Li(1)-O(1)#5	1.924(12)
C(263)-C(264)	1.5200(10)	Li(2)-O(8)#4	1.927(11)
C(263)-H(12G)	0.9900	Li(2)-O(210)#6	1.926(13)
C(263)-H(12H)	0.9900	Li(2)-O(2)#5	1.994(12)
C(264)-H(12I)	0.9900	Li(2)-Li(8)#4	2.705(16)
C(264)-H(12J)	0.9900	Li(2)-Mo(2)#5	3.303(11)

## Experimenteller Teil

Li(4)-O(6)#3	1.985(11)	C(8)-C(13)-H(13A)	119.7
Li(4)-Li(6)#3	2.723(17)	C(3)-C(14)-S(12)	112.6(4)
Li(5)-O(5)#5	1.953(13)	C(3)-C(14)-H(14A)	109.1
Li(6)-O(4)#3	1.946(13)	S(12)-C(14)-H(14A)	109.1
Li(6)-Li(4)#3	2.723(17)	C(3)-C(14)-H(14B)	109.1
Li(8)-O(205)#1	1.919(14)	S(12)-C(14)-H(14B)	109.1
Li(8)-O(2)#2	1.975(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.8
Li(8)-Li(2)#4	2.705(16)	C(5)-C(15)-S(13)	111.6(4)
		C(5)-C(15)-H(15C)	109.3
O(1)-Mo(1)-N(1)	179.7(2)	S(13)-C(15)-H(15C)	109.3
O(1)-Mo(1)-S(14)	100.70(16)	C(5)-C(15)-H(15D)	109.3
N(1)-Mo(1)-S(14)	79.62(11)	S(13)-C(15)-H(15D)	109.3
O(1)-Mo(1)-S(11)	99.01(16)	H(15C)-C(15)-H(15D)	108.0
N(1)-Mo(1)-S(11)	80.67(11)	C(6)-C(16)-C(17)	120.1(6)
S(14)-Mo(1)-S(11)	160.29(6)	C(6)-C(16)-H(16A)	119.9
O(1)-Mo(1)-S(12)	104.83(15)	C(17)-C(16)-H(16A)	119.9
N(1)-Mo(1)-S(12)	75.09(12)	C(10)-C(17)-C(16)	120.0(7)
S(14)-Mo(1)-S(12)	91.28(6)	C(10)-C(17)-H(17A)	120.0
S(11)-Mo(1)-S(12)	84.15(5)	C(16)-C(17)-H(17A)	120.0
O(1)-Mo(1)-S(13)	104.77(15)	C(9)-C(18)-C(13)	120.3(7)
N(1)-Mo(1)-S(13)	75.31(12)	C(9)-C(18)-H(18A)	119.9
S(14)-Mo(1)-S(13)	84.12(6)	C(13)-C(18)-H(18A)	119.9
S(11)-Mo(1)-S(13)	90.41(6)	O(2)-Mo(2)-S(22)	109.40(15)
S(12)-Mo(1)-S(13)	150.39(5)	O(2)-Mo(2)-S(23)	112.09(15)
C(7)-S(11)-Mo(1)	106.2(2)	S(22)-Mo(2)-S(23)	138.51(6)
C(4A)-S(12)-C(14)	101.7(3)	O(2)-Mo(2)-S(24)	106.96(16)
C(4A)-S(12)-Mo(1)	107.0(2)	S(22)-Mo(2)-S(24)	83.50(7)
C(14)-S(12)-Mo(1)	102.7(2)	S(23)-Mo(2)-S(24)	84.24(7)
C(12)-S(13)-C(15)	100.8(3)	O(2)-Mo(2)-S(21)	106.52(16)
C(12)-S(13)-Mo(1)	106.6(2)	S(22)-Mo(2)-S(21)	85.98(6)
C(15)-S(13)-Mo(1)	101.63(19)	S(23)-Mo(2)-S(21)	82.86(7)
C(11)-S(14)-Mo(1)	106.2(2)	S(24)-Mo(2)-S(21)	146.51(7)
Mo(1)-O(1)-Li(1)#1	166.8(5)	O(2)-Mo(2)-Li(2)#1	29.7(2)
C(5)-N(1)-C(3)	118.9(5)	S(22)-Mo(2)-Li(2)#1	79.67(19)
C(5)-N(1)-Mo(1)	120.3(4)	S(23)-Mo(2)-Li(2)#1	141.82(19)
C(3)-N(1)-Mo(1)	120.4(4)	S(24)-Mo(2)-Li(2)#1	104.6(2)
C(3)-C(1)-C(4)	118.1(6)	S(21)-Mo(2)-Li(2)#1	104.6(2)
C(3)-C(1)-H(1A)	121.0	C(24)-S(21)-Mo(2)	106.8(3)
C(4)-C(1)-H(1A)	121.0	C(23)-S(22)-Mo(2)	107.1(2)
C(5)-C(2)-C(4)	118.9(6)	C(19)-S(23)-Mo(2)	107.3(2)
C(5)-C(2)-H(2A)	120.6	C(20)-S(24)-Mo(2)	106.5(2)
C(4)-C(2)-H(2A)	120.6	Mo(2)-O(2)-Li(8)#2	149.1(4)
N(1)-C(3)-C(1)	122.2(5)	Mo(2)-O(2)-Li(2)#1	124.7(4)
N(1)-C(3)-C(14)	117.8(5)	Li(8)#2-O(2)-Li(2)#1	85.9(5)
C(1)-C(3)-C(14)	119.9(5)	C(25)-C(19)-C(24)	118.4(7)
C(2)-C(4)-C(1)	120.0(6)	C(25)-C(19)-S(23)	122.0(6)
C(2)-C(4)-H(3A)	120.0	C(24)-C(19)-S(23)	119.5(5)
C(1)-C(4)-H(3A)	120.0	C(23)-C(20)-C(22)	118.1(7)
C(10)-C(4A)-C(7)	121.4(6)	C(23)-C(20)-S(24)	120.3(5)
C(10)-C(4A)-S(12)	119.1(5)	C(22)-C(20)-S(24)	121.5(6)
C(7)-C(4A)-S(12)	119.5(5)	C(30)-C(21)-C(22)	121.1(8)
N(1)-C(5)-C(2)	121.8(5)	C(30)-C(21)-H(21A)	119.5
N(1)-C(5)-C(15)	116.0(5)	C(22)-C(21)-H(21A)	119.5
C(2)-C(5)-C(15)	122.2(5)	C(20)-C(22)-C(21)	121.6(8)
C(16)-C(6)-C(7)	121.6(6)	C(20)-C(22)-H(22A)	119.2
C(16)-C(6)-H(6A)	119.2	C(21)-C(22)-H(22A)	119.2
C(7)-C(6)-H(6A)	119.2	C(20)-C(23)-C(28)	120.7(7)
C(6)-C(7)-C(4A)	116.9(6)	C(20)-C(23)-S(22)	119.7(6)
C(6)-C(7)-S(11)	120.4(5)	C(28)-C(23)-S(22)	119.6(6)
C(4A)-C(7)-S(11)	122.6(5)	C(19)-C(24)-C(27)	120.4(6)
C(13)-C(8)-C(12)	117.8(7)	C(19)-C(24)-S(21)	119.4(6)
C(13)-C(8)-H(8A)	121.1	C(27)-C(24)-S(21)	120.1(6)
C(12)-C(8)-H(8A)	121.1	C(26)-C(25)-C(19)	122.4(8)
C(18)-C(9)-C(11)	121.4(7)	C(26)-C(25)-H(25A)	118.8
C(18)-C(9)-H(9A)	119.3	C(19)-C(25)-H(25A)	118.8
C(11)-C(9)-H(9A)	119.3	C(25)-C(26)-C(29)	120.0(7)
C(17)-C(10)-C(4A)	119.9(6)	C(25)-C(26)-H(26A)	120.0
C(17)-C(10)-H(10A)	120.1	C(29)-C(26)-H(26A)	120.0
C(4A)-C(10)-H(10A)	120.1	C(29)-C(27)-C(24)	119.3(8)
C(12)-C(11)-C(9)	117.0(6)	C(29)-C(27)-H(27A)	120.3
C(12)-C(11)-S(14)	123.3(5)	C(24)-C(27)-H(27A)	120.3
C(9)-C(11)-S(14)	119.7(6)	C(23)-C(28)-C(30)	120.2(8)
C(11)-C(12)-C(8)	123.0(6)	C(23)-C(28)-H(28A)	119.9
C(11)-C(12)-S(13)	119.6(5)	C(30)-C(28)-H(28A)	119.9
C(8)-C(12)-S(13)	117.4(5)	C(27)-C(29)-C(26)	119.4(8)
C(18)-C(13)-C(8)	120.5(7)	C(27)-C(29)-H(29A)	120.3
C(18)-C(13)-H(13A)	119.7	C(26)-C(29)-H(29A)	120.3

C(21)-C(30)-C(28)	118.3(8)	C(43)-C(44)-H(44A)	119.6
C(21)-C(30)-H(30A)	120.9	C(46)-C(45)-C(42)	120.9(7)
C(28)-C(30)-H(30A)	120.9	C(46)-C(45)-H(45A)	119.6
O(3)-Mo(3)-N(3)	179.1(2)	C(42)-C(45)-H(45A)	119.6
O(3)-Mo(3)-S(32)	101.14(16)	C(47)-C(46)-C(45)	120.9(7)
N(3)-Mo(3)-S(32)	78.74(12)	C(47)-C(46)-H(46A)	119.5
O(3)-Mo(3)-S(33)	99.41(16)	C(45)-C(46)-H(46A)	119.5
N(3)-Mo(3)-S(33)	80.74(11)	C(46)-C(47)-C(44)	119.3(7)
S(32)-Mo(3)-S(33)	159.37(6)	C(46)-C(47)-H(47A)	120.3
O(3)-Mo(3)-S(34)	105.99(17)	C(44)-C(47)-H(47A)	120.3
N(3)-Mo(3)-S(34)	74.88(12)	C(40)-C(48)-C(49)	121.0(7)
S(32)-Mo(3)-S(34)	88.39(6)	C(40)-C(48)-H(48A)	119.5
S(33)-Mo(3)-S(34)	84.19(6)	C(49)-C(48)-H(48A)	119.5
O(3)-Mo(3)-S(31)	104.46(17)	C(48)-C(49)-C(41)	118.6(7)
N(3)-Mo(3)-S(31)	74.67(12)	C(48)-C(49)-H(49A)	120.7
S(32)-Mo(3)-S(31)	84.94(6)	C(41)-C(49)-H(49A)	120.7
S(33)-Mo(3)-S(31)	91.75(6)	O(4)-Mo(4)-S(42)	108.15(14)
S(34)-Mo(3)-S(31)	149.54(6)	O(4)-Mo(4)-S(43)	113.72(14)
C(38)-S(31)-C(32)	99.7(3)	S(42)-Mo(4)-S(43)	138.12(6)
C(38)-S(31)-Mo(3)	105.2(2)	O(4)-Mo(4)-S(44)	107.57(15)
C(32)-S(31)-Mo(3)	101.5(2)	S(42)-Mo(4)-S(44)	83.85(6)
C(39)-S(32)-Mo(3)	105.7(2)	S(43)-Mo(4)-S(44)	83.06(6)
C(42)-S(33)-Mo(3)	106.2(2)	O(4)-Mo(4)-S(41)	106.17(15)
C(43)-S(34)-C(31)	103.3(3)	S(42)-Mo(4)-S(41)	86.00(6)
C(43)-S(34)-Mo(3)	107.0(2)	S(43)-Mo(4)-S(41)	83.32(6)
C(31)-S(34)-Mo(3)	102.3(2)	S(44)-Mo(4)-S(41)	146.25(6)
Mo(3)-O(3)-Li(3)	165.4(5)	O(4)-Mo(4)-Li(4)	33.1(2)
C(34)-N(3)-C(33)	119.6(5)	S(42)-Mo(4)-Li(4)	75.03(19)
C(34)-N(3)-Mo(3)	120.5(4)	S(43)-Mo(4)-Li(4)	146.80(19)
C(33)-N(3)-Mo(3)	119.6(4)	S(44)-Mo(4)-Li(4)	103.1(2)
C(34)-C(31)-S(34)	113.4(4)	S(41)-Mo(4)-Li(4)	105.1(2)
C(34)-C(31)-H(31A)	108.9	C(54)-S(41)-Mo(4)	106.9(2)
S(34)-C(31)-H(31A)	108.9	C(53)-S(42)-Mo(4)	107.0(2)
C(34)-C(31)-H(31B)	108.9	C(51)-S(43)-Mo(4)	107.8(2)
S(34)-C(31)-H(31B)	108.9	C(50)-S(44)-Mo(4)	106.5(2)
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.7	Mo(4)-O(4)-Li(6)#3	154.1(5)
C(33)-C(32)-S(31)	110.3(4)	Mo(4)-O(4)-Li(4)	118.9(4)
C(33)-C(32)-H(31C)	109.6	Li(6)#3-O(4)-Li(4)	86.9(5)
S(31)-C(32)-H(31C)	109.6	C(53)-C(50)-C(55)	119.6(6)
C(33)-C(32)-H(31D)	109.6	C(53)-C(50)-S(44)	119.6(5)
S(31)-C(32)-H(31D)	109.6	C(55)-C(50)-S(44)	120.7(5)
H(31C)-C(32)-H(31D)	108.1	C(54)-C(51)-C(59)	120.0(7)
N(3)-C(33)-C(37)	120.8(5)	C(54)-C(51)-S(43)	119.1(5)
N(3)-C(33)-C(32)	116.7(5)	C(59)-C(51)-S(43)	120.7(6)
C(37)-C(33)-C(32)	122.5(5)	C(53)-C(52)-C(57)	120.5(7)
N(3)-C(34)-C(35)	121.6(5)	C(53)-C(52)-H(52A)	119.7
N(3)-C(34)-C(31)	116.6(5)	C(57)-C(52)-H(52A)	119.7
C(35)-C(34)-C(31)	121.8(5)	C(50)-C(53)-C(52)	119.4(6)
C(34)-C(35)-C(36)	119.5(6)	C(50)-C(53)-S(42)	120.8(5)
C(34)-C(35)-H(35A)	120.3	C(52)-C(53)-S(42)	119.7(5)
C(36)-C(35)-H(35A)	120.3	C(51)-C(54)-C(56)	117.7(6)
C(37)-C(36)-C(35)	119.5(5)	C(51)-C(54)-S(41)	120.7(5)
C(37)-C(36)-H(36A)	120.3	C(56)-C(54)-S(41)	121.4(5)
C(35)-C(36)-H(36A)	120.3	C(58)-C(55)-C(50)	120.4(7)
C(36)-C(37)-C(33)	119.1(5)	C(58)-C(55)-H(55A)	119.8
C(36)-C(37)-H(37A)	120.4	C(50)-C(55)-H(55A)	119.8
C(33)-C(37)-H(37A)	120.4	C(60)-C(56)-C(54)	121.1(7)
C(39)-C(38)-C(41)	122.2(6)	C(60)-C(56)-H(56A)	119.4
C(39)-C(38)-S(31)	120.1(5)	C(54)-C(56)-H(56A)	119.4
C(41)-C(38)-S(31)	117.7(5)	C(58)-C(57)-C(52)	119.5(7)
C(38)-C(39)-C(40)	116.9(7)	C(58)-C(57)-H(57A)	120.3
C(38)-C(39)-S(32)	123.8(5)	C(52)-C(57)-H(57A)	120.3
C(40)-C(39)-S(32)	119.2(5)	C(57)-C(58)-C(55)	120.5(7)
C(48)-C(40)-C(39)	121.3(7)	C(57)-C(58)-H(58A)	119.8
C(48)-C(40)-H(40A)	119.3	C(55)-C(58)-H(58A)	119.8
C(39)-C(40)-H(40A)	119.3	C(61)-C(59)-C(51)	120.9(7)
C(38)-C(41)-C(49)	120.0(7)	C(61)-C(59)-H(59A)	119.5
C(38)-C(41)-H(41A)	120.0	C(51)-C(59)-H(59A)	119.5
C(49)-C(41)-H(41A)	120.0	C(61)-C(60)-C(56)	119.9(8)
C(45)-C(42)-C(43)	118.5(6)	C(61)-C(60)-H(60A)	120.1
C(45)-C(42)-S(33)	119.5(5)	C(56)-C(60)-H(60A)	120.1
C(43)-C(42)-S(33)	121.9(5)	C(60)-C(61)-C(59)	120.4(7)
C(44)-C(43)-C(42)	119.5(6)	C(60)-C(61)-H(61A)	119.8
C(44)-C(43)-S(34)	120.3(5)	C(59)-C(61)-H(61A)	119.8
C(42)-C(43)-S(34)	120.1(5)	O(5)-Mo(5)-N(5)	178.2(2)
C(47)-C(44)-C(43)	120.7(7)	O(5)-Mo(5)-S(53)	100.96(16)
C(47)-C(44)-H(44A)	119.6	N(5)-Mo(5)-S(53)	79.53(11)

## Experimenteller Teil

O(5)-Mo(5)-S(51)	100.53(16)	S(52)-C(78)-H(78C)	109.2
N(5)-Mo(5)-S(51)	78.99(11)	C(62)-C(78)-H(78D)	109.2
S(53)-Mo(5)-S(51)	158.51(6)	S(52)-C(78)-H(78D)	109.2
O(5)-Mo(5)-S(52)	103.16(16)	H(78C)-C(78)-H(78D)	107.9
N(5)-Mo(5)-S(52)	75.09(12)	C(80)-C(79)-C(74)	121.9(7)
S(53)-Mo(5)-S(52)	84.59(5)	C(80)-C(79)-H(79A)	119.1
S(51)-Mo(5)-S(52)	90.57(6)	C(74)-C(79)-H(79A)	119.1
O(5)-Mo(5)-S(54)	106.07(16)	C(79)-C(80)-C(73)	118.5(7)
N(5)-Mo(5)-S(54)	75.68(12)	C(79)-C(80)-H(80A)	120.8
S(53)-Mo(5)-S(54)	89.93(6)	C(73)-C(80)-H(80A)	120.8
S(51)-Mo(5)-S(54)	84.11(6)	O(6)-Mo(6)-S(64)	108.44(14)
S(52)-Mo(5)-S(54)	150.77(6)	O(6)-Mo(6)-S(62)	110.90(14)
C(71)-S(51)-Mo(5)	106.1(2)	S(64)-Mo(6)-S(62)	140.67(6)
C(66)-S(52)-C(78)	100.6(3)	O(6)-Mo(6)-S(63)	107.78(16)
C(66)-S(52)-Mo(5)	106.6(2)	S(64)-Mo(6)-S(63)	83.89(6)
C(78)-S(52)-Mo(5)	102.2(2)	S(62)-Mo(6)-S(63)	84.41(6)
C(64)-S(53)-Mo(5)	106.4(2)	O(6)-Mo(6)-S(61)	108.44(16)
C(72)-S(54)-C(77)	101.6(3)	S(64)-Mo(6)-S(61)	84.70(6)
C(72)-S(54)-Mo(5)	106.9(2)	S(62)-Mo(6)-S(61)	82.99(6)
C(77)-S(54)-Mo(5)	101.2(2)	S(63)-Mo(6)-S(61)	143.78(6)
Mo(5)-O(5)-Li(5)#1	142.3(5)	O(6)-Mo(6)-Li(6)	27.7(3)
C(62)-N(5)-C(63)	119.8(5)	S(64)-Mo(6)-Li(6)	81.0(2)
C(62)-N(5)-Mo(5)	120.4(4)	S(62)-Mo(6)-Li(6)	138.2(2)
C(63)-N(5)-Mo(5)	119.8(4)	S(63)-Mo(6)-Li(6)	109.6(3)
N(5)-C(62)-C(75)	121.2(6)	S(61)-Mo(6)-Li(6)	102.4(3)
N(5)-C(62)-C(78)	118.0(5)	C(83)-S(61)-Mo(6)	107.3(2)
C(75)-C(62)-C(78)	120.7(5)	C(82)-S(62)-Mo(6)	107.4(2)
N(5)-C(63)-C(65)	122.4(6)	C(84)-S(63)-Mo(6)	106.1(3)
N(5)-C(63)-C(77)	116.6(5)	C(81)-S(64)-Mo(6)	105.9(2)
C(65)-C(63)-C(77)	120.9(6)	Mo(6)-O(6)-Li(6)	127.7(4)
C(67)-C(64)-C(66)	117.4(5)	Mo(6)-O(6)-Li(4)#3	143.9(4)
C(67)-C(64)-S(53)	120.3(5)	Li(6)-O(6)-Li(4)#3	87.9(5)
C(66)-C(64)-S(53)	122.4(5)	C(84)-C(81)-C(89)	120.5(7)
C(63)-C(65)-C(76)	118.6(6)	C(84)-C(81)-S(64)	120.3(5)
C(63)-C(65)-H(65A)	120.7	C(89)-C(81)-S(64)	119.2(6)
C(76)-C(65)-H(65A)	120.7	C(83)-C(82)-C(85)	119.7(6)
C(70)-C(66)-C(64)	120.7(5)	C(83)-C(82)-S(62)	119.3(5)
C(70)-C(66)-S(52)	119.2(5)	C(85)-C(82)-S(62)	120.9(5)
C(64)-C(66)-S(52)	120.0(4)	C(82)-C(83)-C(87)	118.2(6)
C(64)-C(67)-C(68)	121.3(6)	C(82)-C(83)-S(61)	120.1(5)
C(64)-C(67)-H(67A)	119.4	C(87)-C(83)-S(61)	121.7(5)
C(68)-C(67)-H(67A)	119.4	C(81)-C(84)-C(91)	118.8(7)
C(69)-C(68)-C(67)	121.0(6)	C(81)-C(84)-S(63)	119.9(6)
C(69)-C(68)-H(68A)	119.5	C(91)-C(84)-S(63)	121.3(6)
C(67)-C(68)-H(68A)	119.5	C(88)-C(85)-C(82)	120.9(7)
C(68)-C(69)-C(70)	119.4(6)	C(88)-C(85)-H(85A)	119.5
C(68)-C(69)-H(69A)	120.3	C(82)-C(85)-H(85A)	119.5
C(70)-C(69)-H(69A)	120.3	C(87)-C(86)-C(88)	119.8(7)
C(69)-C(70)-C(66)	120.2(6)	C(87)-C(86)-H(86A)	120.1
C(69)-C(70)-H(70A)	119.9	C(88)-C(86)-H(86A)	120.1
C(66)-C(70)-H(70A)	119.9	C(86)-C(87)-C(83)	121.5(7)
C(72)-C(71)-C(74)	117.7(6)	C(86)-C(87)-H(87A)	119.2
C(72)-C(71)-S(51)	123.3(5)	C(83)-C(87)-H(87A)	119.2
C(74)-C(71)-S(51)	119.0(5)	C(85)-C(88)-C(86)	119.8(7)
C(73)-C(72)-C(71)	121.8(6)	C(85)-C(88)-H(88A)	120.1
C(73)-C(72)-S(54)	118.7(6)	C(86)-C(88)-H(88A)	120.1
C(71)-C(72)-S(54)	119.5(5)	C(90)-C(89)-C(81)	119.3(8)
C(72)-C(73)-C(80)	119.8(7)	C(90)-C(89)-H(89A)	120.3
C(72)-C(73)-H(73A)	120.1	C(81)-C(89)-H(89A)	120.3
C(80)-C(73)-H(73A)	120.1	C(89)-C(90)-C(92)	120.2(8)
C(79)-C(74)-C(71)	120.3(7)	C(89)-C(90)-H(90A)	119.9
C(79)-C(74)-H(74A)	119.8	C(92)-C(90)-H(90A)	119.9
C(71)-C(74)-H(74A)	119.8	C(92)-C(91)-C(84)	120.5(8)
C(62)-C(75)-C(76)	119.2(6)	C(92)-C(91)-H(91A)	119.8
C(62)-C(75)-H(75A)	120.4	C(84)-C(91)-H(91A)	119.8
C(76)-C(75)-H(75A)	120.4	C(91)-C(92)-C(90)	120.6(9)
C(75)-C(76)-C(65)	118.8(6)	C(91)-C(92)-H(92A)	119.7
C(75)-C(76)-H(76A)	120.6	C(90)-C(92)-H(92A)	119.7
C(65)-C(76)-H(76A)	120.6	O(7)-Mo(7)-N(7)	178.4(3)
C(63)-C(77)-S(54)	113.2(4)	O(7)-Mo(7)-S(73)	104.0(2)
C(63)-C(77)-H(77A)	108.9	N(7)-Mo(7)-S(73)	74.62(13)
S(54)-C(77)-H(77A)	108.9	O(7)-Mo(7)-S(72)	100.5(2)
C(63)-C(77)-H(77B)	108.9	N(7)-Mo(7)-S(72)	78.94(12)
S(54)-C(77)-H(77B)	108.9	S(73)-Mo(7)-S(72)	91.55(7)
H(77A)-C(77)-H(77B)	107.8	O(7)-Mo(7)-S(71)	100.3(2)
C(62)-C(78)-S(52)	111.9(4)	N(7)-Mo(7)-S(71)	80.31(12)
C(62)-C(78)-H(78C)	109.2	S(73)-Mo(7)-S(71)	84.15(6)

S(72)-Mo(7)-S(71)	159.22(7)	C(110)-C(111)-C(104)	120.7(7)
O(7)-Mo(7)-S(74)	107.2(2)	C(110)-C(111)-H(1S)	119.7
N(7)-Mo(7)-S(74)	74.17(13)	C(104)-C(111)-H(1S)	119.7
S(73)-Mo(7)-S(74)	148.73(7)	O(8)-Mo(8)-S(84)	109.20(16)
S(72)-Mo(7)-S(74)	84.36(6)	O(8)-Mo(8)-S(83)	109.96(14)
S(71)-Mo(7)-S(74)	88.81(7)	S(84)-Mo(8)-S(83)	83.57(7)
C(93)-S(71)-Mo(7)	105.9(2)	O(8)-Mo(8)-S(81)	107.07(14)
C(97)-S(72)-Mo(7)	106.3(2)	S(84)-Mo(8)-S(81)	85.40(6)
C(94)-S(73)-C(103)	102.3(3)	S(83)-Mo(8)-S(81)	142.96(6)
C(94)-S(73)-Mo(7)	106.8(2)	O(8)-Mo(8)-S(82)	109.31(16)
C(103)-S(73)-Mo(7)	102.0(2)	S(84)-Mo(8)-S(82)	141.49(6)
C(98)-S(74)-C(105)	100.4(3)	S(83)-Mo(8)-S(82)	83.13(7)
C(98)-S(74)-Mo(7)	106.3(2)	S(81)-Mo(8)-S(82)	83.87(6)
C(105)-S(74)-Mo(7)	101.8(2)	O(8)-Mo(8)-Li(8)	26.8(2)
C(101)-N(7)-C(102)	118.2(5)	S(84)-Mo(8)-Li(8)	106.6(3)
C(101)-N(7)-Mo(7)	120.1(4)	S(83)-Mo(8)-Li(8)	136.7(2)
C(102)-N(7)-Mo(7)	121.6(4)	S(81)-Mo(8)-Li(8)	80.3(2)
C(94)-C(93)-C(96)	116.9(6)	S(82)-Mo(8)-Li(8)	107.8(3)
C(94)-C(93)-S(71)	123.9(5)	C(112)-S(81)-Mo(8)	106.0(2)
C(96)-C(93)-S(71)	119.1(5)	C(113)-S(82)-Mo(8)	106.7(3)
C(93)-C(94)-C(95)	122.0(7)	C(114)-S(83)-Mo(8)	107.0(2)
C(93)-C(94)-S(73)	118.9(5)	C(115)-S(84)-Mo(8)	106.8(3)
C(95)-C(94)-S(73)	119.1(6)	Mo(8)-O(8)-Li(2)#4	141.5(4)
C(106)-C(95)-C(94)	119.1(7)	Mo(8)-O(8)-Li(8)	129.3(4)
C(106)-C(95)-H(95A)	120.4	Li(2)#4-O(8)-Li(8)	89.0(5)
C(94)-C(95)-H(95A)	120.4	C(113)-C(112)-C(116)	119.4(7)
C(108)-C(96)-C(93)	120.4(7)	C(113)-C(112)-S(81)	120.6(5)
C(108)-C(96)-H(96A)	119.8	C(116)-C(112)-S(81)	120.0(6)
C(93)-C(96)-H(96A)	119.8	C(112)-C(113)-C(123)	120.7(7)
C(100)-C(97)-C(98)	115.5(6)	C(112)-C(113)-S(82)	119.5(5)
C(100)-C(97)-S(72)	121.0(5)	C(123)-C(113)-S(82)	119.9(6)
C(98)-C(97)-S(72)	123.5(5)	C(115)-C(114)-C(118)	115.8(8)
C(99)-C(98)-C(97)	122.4(6)	C(115)-C(114)-S(83)	122.2(5)
C(99)-C(98)-S(74)	118.2(5)	C(118)-C(114)-S(83)	121.9(6)
C(97)-C(98)-S(74)	119.2(5)	C(114)-C(115)-C(120)	124.6(7)
C(107)-C(99)-C(98)	119.8(7)	C(114)-C(115)-S(84)	117.4(6)
C(107)-C(99)-H(1G)	120.1	C(120)-C(115)-S(84)	117.9(6)
C(98)-C(99)-H(1G)	120.1	C(114)-C(115)-H(1T)	117.7
C(109)-C(100)-C(97)	122.4(7)	C(120)-C(115)-H(1T)	117.7
C(109)-C(100)-H(1H)	118.8	S(84)-C(115)-H(1T)	1.6
C(97)-C(100)-H(1H)	118.8	C(117)-C(116)-C(112)	120.2(8)
N(7)-C(101)-C(110)	122.8(7)	C(117)-C(116)-H(1U)	119.9
N(7)-C(101)-C(103)	117.4(6)	C(112)-C(116)-H(1U)	119.9
C(110)-C(101)-C(103)	119.7(7)	C(116)-C(117)-C(119)	120.0(8)
N(7)-C(102)-C(104)	120.7(7)	C(116)-C(117)-H(1V)	120.0
N(7)-C(102)-C(105)	115.9(6)	C(119)-C(117)-H(1V)	120.0
C(104)-C(102)-C(105)	123.4(6)	C(121)-C(118)-C(114)	120.5(9)
C(101)-C(103)-S(73)	112.8(5)	C(121)-C(118)-H(1W)	119.8
C(101)-C(103)-H(1I)	109.0	C(114)-C(118)-H(1W)	119.7
S(73)-C(103)-H(1I)	109.0	C(123)-C(119)-C(117)	119.2(9)
C(101)-C(103)-H(1J)	109.0	C(123)-C(119)-H(1X)	120.4
S(73)-C(103)-H(1J)	109.0	C(117)-C(119)-H(1X)	120.4
H(1I)-C(103)-H(1J)	107.8	C(122)-C(120)-C(115)	115.9(9)
C(111)-C(104)-C(102)	118.2(7)	C(122)-C(121)-C(118)	120.0(8)
C(111)-C(104)-H(1K)	120.9	C(122)-C(121)-H(1Y)	120.0
C(102)-C(104)-H(1K)	120.9	C(118)-C(121)-H(1Y)	120.0
C(102)-C(105)-S(74)	113.0(5)	C(121)-C(122)-C(120)	123.1(9)
C(102)-C(105)-H(1L)	109.0	C(121)-C(122)-H(1Z)	118.5
S(74)-C(105)-H(1L)	109.0	C(120)-C(122)-H(1Z)	118.5
C(102)-C(105)-H(1M)	109.0	C(113)-C(123)-C(119)	120.5(9)
S(74)-C(105)-H(1M)	109.0	C(113)-C(123)-H(2G)	119.8
H(1L)-C(105)-H(1M)	107.8	C(119)-C(123)-H(2G)	119.8
C(108)-C(106)-C(95)	120.0(7)	C(154)-O(150)-C(151)	109.8(6)
C(108)-C(106)-H(1N)	120.0	C(154)-O(150)-Li(3)	122.9(6)
C(95)-C(106)-H(1N)	120.0	C(151)-O(150)-Li(3)	119.6(5)
C(99)-C(107)-C(109)	119.6(7)	O(150)-C(151)-C(152)	105.3(6)
C(99)-C(107)-H(1O)	120.2	O(150)-C(151)-H(3G)	110.7
C(109)-C(107)-H(1O)	120.2	C(152)-C(151)-H(3G)	110.7
C(106)-C(108)-C(96)	121.5(7)	O(150)-C(151)-H(3H)	110.7
C(106)-C(108)-H(1P)	119.3	C(152)-C(151)-H(3H)	110.7
C(96)-C(108)-H(1P)	119.3	H(3G)-C(151)-H(3H)	108.8
C(100)-C(109)-C(107)	120.3(7)	C(153)-C(152)-C(151)	102.6(7)
C(100)-C(109)-H(1Q)	119.9	C(153)-C(152)-H(3I)	111.3
C(107)-C(109)-H(1Q)	119.9	C(151)-C(152)-H(3I)	111.3
C(111)-C(110)-C(101)	119.5(8)	C(153)-C(152)-H(3J)	111.3
C(111)-C(110)-H(1R)	120.3	C(151)-C(152)-H(3J)	111.2
C(101)-C(110)-H(1R)	120.3	H(3I)-C(152)-H(3J)	109.2

## Experimenteller Teil

C(152)-C(153)-C(154)	104.4(6)	C(166)-C(167)-H(4M)	111.0
C(152)-C(153)-H(3K)	110.9	H(4L)-C(167)-H(4M)	109.0
C(154)-C(153)-H(3K)	110.9	C(169)-C(168)-C(167)	101.1(10)
C(152)-C(153)-H(3L)	110.9	C(169)-C(168)-H(4N)	111.5
C(154)-C(153)-H(3L)	110.9	C(167)-C(168)-H(4N)	111.5
H(3K)-C(153)-H(3L)	108.9	C(169)-C(168)-H(4O)	111.5
O(150)-C(154)-C(153)	107.2(5)	C(167)-C(168)-H(4O)	111.6
O(150)-C(154)-H(3M)	110.3	H(4N)-C(168)-H(4O)	109.4
C(153)-C(154)-H(3M)	110.3	O(165)-C(169)-C(168)	108.4(8)
O(150)-C(154)-H(3N)	110.3	O(165)-C(169)-H(4P)	110.0
C(153)-C(154)-H(3N)	110.3	C(168)-C(169)-H(4P)	110.0
H(3M)-C(154)-H(3N)	108.5	O(165)-C(169)-H(4Q)	110.0
C(159)-O(155)-C(156)	103.0(6)	C(168)-C(169)-H(4Q)	110.0
C(159)-O(155)-Li(3)	124.5(7)	H(4P)-C(169)-H(4Q)	108.4
C(156)-O(155)-Li(3)	118.4(6)	C(174)-O(170)-C(171)	110.6(5)
O(155)-C(156)-C(157)	103.7(6)	C(174)-O(170)-Li(5)	114.4(6)
O(155)-C(156)-H(3O)	111.0	C(171)-O(170)-Li(5)	127.9(5)
C(157)-C(156)-H(3O)	111.0	O(170)-C(171)-C(172)	106.1(5)
O(155)-C(156)-H(3P)	111.0	O(170)-C(171)-H(4R)	110.5
C(157)-C(156)-H(3P)	111.0	C(172)-C(171)-H(4R)	110.5
H(3O)-C(156)-H(3P)	109.0	O(170)-C(171)-H(4S)	110.5
C(158)-C(157)-C(156)	105.1(6)	C(172)-C(171)-H(4S)	110.5
C(158)-C(157)-H(3Q)	110.7	H(4R)-C(171)-H(4S)	108.7
C(156)-C(157)-H(3Q)	110.7	C(171)-C(172)-C(173)	103.9(6)
C(158)-C(157)-H(3R)	110.7	C(171)-C(172)-H(4T)	111.0
C(156)-C(157)-H(3R)	110.7	C(173)-C(172)-H(4T)	111.0
H(3Q)-C(157)-H(3R)	108.8	C(171)-C(172)-H(4U)	111.0
C(159)-C(158)-C(157)	101.5(6)	C(173)-C(172)-H(4U)	111.0
C(159)-C(158)-H(3S)	111.5	H(4T)-C(172)-H(4U)	109.0
C(157)-C(158)-H(3S)	111.5	C(172)-C(173)-C(174)	101.8(6)
C(159)-C(158)-H(3T)	111.5	C(172)-C(173)-H(4V)	111.4
C(157)-C(158)-H(3T)	111.5	C(174)-C(173)-H(4V)	111.4
H(3S)-C(158)-H(3T)	109.3	C(172)-C(173)-H(4W)	111.4
O(155)-C(159)-C(158)	108.9(6)	C(174)-C(173)-H(4W)	111.4
O(155)-C(159)-H(3U)	109.9	H(4V)-C(173)-H(4W)	109.3
C(158)-C(159)-H(3U)	109.9	O(170)-C(174)-C(173)	105.8(6)
O(155)-C(159)-H(3V)	109.9	O(170)-C(174)-H(4X)	110.6
C(158)-C(159)-H(3V)	109.9	C(173)-C(174)-H(4X)	110.6
H(3U)-C(159)-H(3V)	108.3	O(170)-C(174)-H(4Y)	110.6
C(161)-O(160)-C(164)	108.5(7)	C(173)-C(174)-H(4Y)	110.6
O(160)-C(161)-C(162)	110.3(7)	H(4X)-C(174)-H(4Y)	108.7
O(160)-C(161)-H(3W)	109.6	C(179)-O(175)-C(176)	109.2(5)
C(162)-C(161)-H(3W)	109.6	C(179)-O(175)-Li(5)	123.5(6)
O(160)-C(161)-H(3X)	109.6	C(176)-O(175)-Li(5)	127.3(5)
C(162)-C(161)-H(3X)	109.6	O(175)-C(176)-C(177)	108.9(6)
H(3W)-C(161)-H(3X)	108.1	O(175)-C(176)-H(5G)	109.9
C(163)-C(162)-C(161)	102.0(6)	C(177)-C(176)-H(5G)	109.9
C(163)-C(162)-H(3Y)	111.4	O(175)-C(176)-H(5H)	109.9
C(161)-C(162)-H(3Y)	111.4	C(177)-C(176)-H(5H)	109.9
C(163)-C(162)-H(3Z)	111.4	H(5G)-C(176)-H(5H)	108.3
C(161)-C(162)-H(3Z)	111.4	C(178)-C(177)-C(176)	102.7(6)
H(3Y)-C(162)-H(3Z)	109.2	C(178)-C(177)-H(5I)	111.2
C(162)-C(163)-C(164)	108.7(5)	C(176)-C(177)-H(5I)	111.2
C(162)-C(163)-H(4G)	110.0	C(178)-C(177)-H(5J)	111.2
C(164)-C(163)-H(4G)	110.0	C(176)-C(177)-H(5J)	111.2
C(162)-C(163)-H(4H)	110.0	H(5I)-C(177)-H(5J)	109.1
C(164)-C(163)-H(4H)	110.0	C(177)-C(178)-C(179)	104.6(7)
H(4G)-C(163)-H(4H)	108.3	C(177)-C(178)-H(5K)	110.8
O(160)-C(164)-C(163)	105.6(6)	C(179)-C(178)-H(5K)	110.8
O(160)-C(164)-H(4H)	110.6	C(177)-C(178)-H(5L)	110.8
C(163)-C(164)-H(4H)	110.6	C(179)-C(178)-H(5L)	110.8
O(160)-C(164)-H(4I)	110.6	H(5K)-C(178)-H(5L)	108.9
C(163)-C(164)-H(4I)	110.6	O(175)-C(179)-C(178)	107.8(6)
H(4H)-C(164)-H(4I)	108.7	O(175)-C(179)-H(5M)	110.1
C(166)-O(165)-C(169)	109.5(7)	C(178)-C(179)-H(5M)	110.2
C(166)-O(165)-Li(3)	124.3(6)	O(175)-C(179)-H(5N)	110.2
C(169)-O(165)-Li(3)	126.0(7)	C(178)-C(179)-H(5N)	110.2
O(165)-C(166)-C(167)	105.0(8)	H(5M)-C(179)-H(5N)	108.5
O(165)-C(166)-H(4J)	110.7	C(181)-O(180)-C(184)	106.6(5)
C(167)-C(166)-H(4J)	110.7	C(181)-O(180)-Li(5)	127.4(6)
O(165)-C(166)-H(4K)	110.7	C(184)-O(180)-Li(5)	124.7(5)
C(167)-C(166)-H(4K)	110.7	O(180)-C(181)-C(182)	106.6(5)
H(4J)-C(166)-H(4K)	108.8	O(180)-C(181)-H(5O)	110.4
C(168)-C(167)-C(166)	103.6(8)	C(182)-C(181)-H(5O)	110.4
C(168)-C(167)-H(4L)	111.1	O(180)-C(181)-H(5P)	110.4
C(166)-C(167)-H(4L)	111.1	C(182)-C(181)-H(5P)	110.4
C(168)-C(167)-H(4M)	111.0	H(5O)-C(181)-H(5P)	108.6

C(183)-C(182)-C(181)	104.9(6)	C(197)-C(196)-H(6S)	110.3
C(183)-C(182)-H(5Q)	110.8	O(195)-C(196)-H(6T)	110.3
C(181)-C(182)-H(5Q)	110.8	C(197)-C(196)-H(6T)	110.3
C(183)-C(182)-H(5R)	110.8	H(6S)-C(196)-H(6T)	108.6
C(181)-C(182)-H(5R)	110.8	C(198)-C(197)-C(196)	105.9(5)
H(5Q)-C(182)-H(5R)	108.8	C(198)-C(197)-H(6U)	110.6
C(184)-C(183)-C(182)	100.4(6)	C(196)-C(197)-H(6U)	110.6
C(184)-C(183)-H(5S)	111.7	C(198)-C(197)-H(6V)	110.5
C(182)-C(183)-H(5S)	111.7	C(196)-C(197)-H(6V)	110.6
C(184)-C(183)-H(5T)	111.7	H(6U)-C(197)-H(6V)	108.7
C(182)-C(183)-H(5T)	111.7	C(199)-C(198)-C(197)	105.3(5)
H(5S)-C(183)-H(5T)	109.5	C(199)-C(198)-H(6W)	110.7
O(180)-C(184)-C(183)	103.9(5)	C(197)-C(198)-H(6W)	110.7
O(180)-C(184)-H(5U)	111.0	C(199)-C(198)-H(6X)	110.7
C(183)-C(184)-H(5U)	111.0	C(197)-C(198)-H(6X)	110.7
O(180)-C(184)-H(5V)	111.0	H(6W)-C(198)-H(6X)	108.8
C(183)-C(184)-H(5V)	111.0	O(195)-C(199)-C(198)	108.1(5)
H(5U)-C(184)-H(5V)	109.0	O(195)-C(199)-H(6Y)	110.1
C(186)-O(185)-C(189)	110.3(5)	C(198)-C(199)-H(6Y)	110.1
C(186)-O(185)-Li(1)	126.6(5)	O(195)-C(199)-H(6Z)	110.1
C(189)-O(185)-Li(1)	122.6(6)	C(198)-C(199)-H(6Z)	110.1
O(185)-C(186)-C(187)	106.0(6)	H(6Y)-C(199)-H(6Z)	108.4
O(185)-C(186)-H(5W)	110.5	C(204)-O(200)-C(201)	111.0(5)
C(187)-C(186)-H(5W)	110.5	C(204)-O(200)-Li(4)	120.8(5)
O(185)-C(186)-H(5X)	110.5	C(201)-O(200)-Li(4)	117.4(5)
C(187)-C(186)-H(5X)	110.5	O(200)-C(201)-C(202)	107.9(5)
H(5W)-C(186)-H(5X)	108.7	O(200)-C(201)-H(7G)	110.1
C(186)-C(187)-C(188)	103.8(6)	C(202)-C(201)-H(7G)	110.1
C(186)-C(187)-H(5Y)	111.0	O(200)-C(201)-H(7H)	110.1
C(188)-C(187)-H(5Y)	111.0	C(202)-C(201)-H(7H)	110.1
C(186)-C(187)-H(5Z)	111.0	H(7G)-C(201)-H(7H)	108.4
C(188)-C(187)-H(5Z)	111.0	C(201)-C(202)-C(203)	104.6(6)
H(5Y)-C(187)-H(5Z)	109.0	C(201)-C(202)-H(7I)	110.8
C(189)-C(188)-C(187)	101.2(6)	C(203)-C(202)-H(7I)	110.8
C(189)-C(188)-H(6G)	111.5	C(201)-C(202)-H(7J)	110.8
C(187)-C(188)-H(6G)	111.5	C(203)-C(202)-H(7J)	110.8
C(189)-C(188)-H(6H)	111.5	H(7I)-C(202)-H(7J)	108.9
C(187)-C(188)-H(6H)	111.5	C(204)-C(203)-C(202)	107.2(6)
H(6G)-C(188)-H(6H)	109.3	C(204)-C(203)-H(7K)	110.3
O(185)-C(189)-C(188)	105.4(5)	C(202)-C(203)-H(7K)	110.3
O(185)-C(189)-H(6I)	110.7	C(204)-C(203)-H(7L)	110.3
C(188)-C(189)-H(6I)	110.7	C(202)-C(203)-H(7L)	110.3
O(185)-C(189)-H(6J)	110.7	H(7K)-C(203)-H(7L)	108.5
C(188)-C(189)-H(6J)	110.7	O(200)-C(204)-C(203)	106.8(6)
H(6I)-C(189)-H(6J)	108.8	O(200)-C(204)-H(7M)	110.4
C(194)-O(190)-C(191)	107.9(5)	C(203)-C(204)-H(7M)	110.4
C(194)-O(190)-Li(1)	119.6(5)	O(200)-C(204)-H(7N)	110.4
C(191)-O(190)-Li(1)	121.2(5)	C(203)-C(204)-H(7N)	110.4
O(190)-C(191)-C(192)	107.1(5)	H(7M)-C(204)-H(7N)	108.6
O(190)-C(191)-H(6K)	110.3	C(209)-O(205)-C(206)	106.7(6)
C(192)-C(191)-H(6K)	110.3	C(209)-O(205)-Li(8)#5	125.8(6)
O(190)-C(191)-H(6L)	110.3	C(206)-O(205)-Li(8)#5	122.3(7)
C(192)-C(191)-H(6L)	110.3	O(205)-C(206)-C(207)	111.3(8)
H(6K)-C(191)-H(6L)	108.5	O(205)-C(206)-H(7O)	109.4
C(193)-C(192)-C(191)	104.7(5)	C(207)-C(206)-H(7O)	109.4
C(193)-C(192)-H(6M)	110.8	O(205)-C(206)-H(7P)	109.4
C(191)-C(192)-H(6M)	110.8	C(207)-C(206)-H(7P)	109.4
C(193)-C(192)-H(6N)	110.8	H(7O)-C(206)-H(7P)	108.0
C(191)-C(192)-H(6N)	110.8	C(206)-C(207)-C(208)	102.8(9)
H(6M)-C(192)-H(6N)	108.9	C(206)-C(207)-H(7Q)	111.2
C(194)-C(193)-C(192)	103.0(5)	C(208)-C(207)-H(7Q)	111.2
C(194)-C(193)-H(6O)	111.2	C(206)-C(207)-H(7R)	111.2
C(192)-C(193)-H(6O)	111.2	C(208)-C(207)-H(7R)	111.2
C(194)-C(193)-H(6P)	111.2	H(7Q)-C(207)-H(7R)	109.1
C(192)-C(193)-H(6P)	111.2	C(207)-C(208)-C(209)	104.3(8)
H(6O)-C(193)-H(6P)	109.1	C(207)-C(208)-H(7S)	110.9
O(190)-C(194)-C(193)	104.2(5)	C(209)-C(208)-H(7S)	110.9
O(190)-C(194)-H(6Q)	110.9	C(207)-C(208)-H(7T)	110.9
C(193)-C(194)-H(6Q)	110.9	C(209)-C(208)-H(7T)	110.9
O(190)-C(194)-H(6R)	110.9	H(7S)-C(208)-H(7T)	108.9
C(193)-C(194)-H(6R)	110.9	O(205)-C(209)-C(208)	108.3(7)
H(6Q)-C(194)-H(6R)	108.9	O(205)-C(209)-H(7U)	110.0
C(199)-O(195)-C(196)	111.2(5)	C(208)-C(209)-H(7U)	110.0
C(199)-O(195)-Li(4)	128.4(5)	O(205)-C(209)-H(7V)	110.0
C(196)-O(195)-Li(4)	118.6(5)	C(208)-C(209)-H(7V)	110.0
O(195)-C(196)-C(197)	106.9(4)	H(7U)-C(209)-H(7V)	108.4
O(195)-C(196)-H(6S)	110.3	C(211)-O(210)-C(214)	108.8(6)

## Experimenteller Teil

C(211)-O(210)-Li(2)#6	123.7(6)	O(220)-C(224)-H(8Z)	110.8
C(214)-O(210)-Li(2)#6	126.6(6)	C(223)-C(224)-H(8Z)	110.8
O(210)-C(211)-C(212)	108.3(8)	H(8Y)-C(224)-H(8Z)	108.9
O(210)-C(211)-H(7W)	110.0	C(229)-O(225)-C(226)	107.1(8)
C(212)-C(211)-H(7W)	110.0	C(229)-O(225)-Li(6)	125.9(6)
O(210)-C(211)-H(7X)	110.0	C(226)-O(225)-Li(6)	127.0(8)
C(212)-C(211)-H(7X)	110.0	O(225)-C(226)-C(227)	112.2(10)
H(7W)-C(211)-H(7X)	108.4	O(225)-C(226)-H(9G)	109.2
C(211)-C(212)-C(213)	100.1(8)	C(227)-C(226)-H(9G)	109.3
C(211)-C(212)-H(7Y)	111.8	O(225)-C(226)-H(9H)	109.1
C(213)-C(212)-H(7Y)	111.7	C(227)-C(226)-H(9H)	109.0
C(211)-C(212)-H(7Z)	111.7	H(9G)-C(226)-H(9H)	107.9
C(213)-C(212)-H(7Z)	111.8	C(226)-C(227)-C(228)	99.7(12)
H(7Y)-C(212)-H(7Z)	109.5	C(226)-C(227)-H(9I)	111.7
C(212)-C(213)-C(214)	110.3(8)	C(228)-C(227)-H(9I)	111.8
C(212)-C(213)-H(8G)	109.6	C(226)-C(227)-H(9J)	112.0
C(214)-C(213)-H(8G)	109.6	C(228)-C(227)-H(9J)	111.9
C(212)-C(213)-H(8H)	109.6	H(9I)-C(227)-H(9J)	109.5
C(214)-C(213)-H(8H)	109.6	C(227)-C(228)-C(229)	106.6(10)
H(8G)-C(213)-H(8H)	108.1	C(227)-C(228)-H(9K)	110.5
O(210)-C(214)-C(213)	103.5(8)	C(229)-C(228)-H(9K)	110.4
O(210)-C(214)-H(8I)	111.1	C(227)-C(228)-H(9L)	110.3
C(213)-C(214)-H(8I)	111.1	C(229)-C(228)-H(9L)	110.4
O(210)-C(214)-H(8J)	111.1	H(9K)-C(228)-H(9L)	108.6
C(213)-C(214)-H(8J)	111.0	O(225)-C(229)-C(228)	107.9(8)
H(8I)-C(214)-H(8J)	109.0	O(225)-C(229)-H(9M)	110.1
C(219)-O(215)-C(216)	113.0(7)	C(228)-C(229)-H(9M)	110.1
C(219)-O(215)-Li(8)	125.3(6)	O(225)-C(229)-H(9N)	110.1
C(216)-O(215)-Li(8)	119.0(7)	C(228)-C(229)-H(9N)	110.1
O(215)-C(216)-C(217)	101.6(8)	H(9M)-C(229)-H(9N)	108.4
O(215)-C(216)-H(8K)	111.4	C(234)-O(230)-C(231)	101.1(11)
C(217)-C(216)-H(8K)	111.4	O(230)-C(231)-C(232)	112.6(9)
O(215)-C(216)-H(8L)	111.4	O(230)-C(231)-H(9O)	109.1
C(217)-C(216)-H(8L)	111.4	C(232)-C(231)-H(9O)	109.1
H(8K)-C(216)-H(8L)	109.3	O(230)-C(231)-H(9P)	109.1
C(216)-C(217)-C(218)	111.7(8)	C(232)-C(231)-H(9P)	109.1
C(216)-C(217)-H(8M)	109.3	H(9O)-C(231)-H(9P)	107.8
C(218)-C(217)-H(8M)	109.3	C(233)-C(232)-C(231)	101.3(10)
C(216)-C(217)-H(8N)	109.3	C(233)-C(232)-H(9Q)	111.5
C(218)-C(217)-H(8N)	109.3	C(231)-C(232)-H(9Q)	111.5
H(8M)-C(217)-H(8N)	108.0	C(233)-C(232)-H(9R)	111.5
C(219)-C(218)-C(217)	98.9(8)	C(231)-C(232)-H(9R)	111.5
C(219)-C(218)-H(8O)	112.0	H(9Q)-C(232)-H(9R)	109.3
C(217)-C(218)-H(8O)	112.0	C(232)-C(233)-C(234)	101.9(12)
C(219)-C(218)-H(8P)	112.0	C(232)-C(233)-H(9S)	111.4
C(217)-C(218)-H(8P)	112.0	C(234)-C(233)-H(9S)	111.4
H(8O)-C(218)-H(8P)	109.7	C(232)-C(233)-H(9T)	111.4
O(215)-C(219)-C(218)	110.0(7)	C(234)-C(233)-H(9T)	111.4
O(215)-C(219)-H(8Q)	109.7	H(9S)-C(233)-H(9T)	109.2
C(218)-C(219)-H(8Q)	109.7	O(230)-C(234)-C(233)	107.1(12)
O(215)-C(219)-H(8R)	109.7	O(230)-C(234)-H(9U)	110.3
C(218)-C(219)-H(8R)	109.7	C(233)-C(234)-H(9U)	110.4
H(8Q)-C(219)-H(8R)	108.2	O(230)-C(234)-H(9V)	110.3
C(224)-O(220)-C(221)	113.1(7)	C(233)-C(234)-H(9V)	110.3
C(224)-O(220)-Li(2)	123.2(6)	H(9U)-C(234)-H(9V)	108.6
C(221)-O(220)-Li(2)	122.8(7)	C(236)-O(235)-C(239)	110.5(11)
O(220)-C(221)-C(222)	104.2(9)	O(235)-C(236)-C(237)	107.0(11)
O(220)-C(221)-H(8S)	110.9	O(235)-C(236)-H(9W)	110.3
C(222)-C(221)-H(8S)	110.9	C(237)-C(236)-H(9W)	110.3
O(220)-C(221)-H(8T)	110.9	O(235)-C(236)-H(9X)	110.3
C(222)-C(221)-H(8T)	110.9	C(237)-C(236)-H(9X)	110.3
H(8S)-C(221)-H(8T)	108.9	H(9W)-C(236)-H(9X)	108.6
C(221)-C(222)-C(223)	103.1(11)	C(238)-C(237)-C(236)	106.6(12)
C(221)-C(222)-H(8U)	111.1	C(238)-C(237)-H(9Y)	110.4
C(223)-C(222)-H(8U)	111.2	C(236)-C(237)-H(9Y)	110.4
C(221)-C(222)-H(8V)	111.1	C(238)-C(237)-H(9Z)	110.4
C(223)-C(222)-H(8V)	111.1	C(236)-C(237)-H(9Z)	110.4
H(8U)-C(222)-H(8V)	109.1	H(9Y)-C(237)-H(9Z)	108.6
C(222)-C(223)-C(224)	104.7(10)	C(237)-C(238)-C(239)	103.0(11)
C(222)-C(223)-H(8W)	110.8	C(237)-C(238)-H(10G)	111.2
C(224)-C(223)-H(8W)	110.8	C(239)-C(238)-H(10G)	111.2
C(222)-C(223)-H(8X)	110.8	C(237)-C(238)-H(10H)	111.2
C(224)-C(223)-H(8X)	110.8	C(239)-C(238)-H(10H)	111.2
H(8W)-C(223)-H(8X)	108.9	H(10G)-C(238)-H(10H)	109.1
O(220)-C(224)-C(223)	104.6(7)	O(235)-C(239)-C(238)	108.9(11)
O(220)-C(224)-H(8Y)	110.8	O(235)-C(239)-H(10I)	109.9
C(223)-C(224)-H(8Y)	110.8	C(238)-C(239)-H(10I)	109.9

O(235)-C(239)-H(10J)	109.9	O(250)-C(254)-H(11N)	110.1
C(238)-C(239)-H(10J)	109.9	C(253)-C(254)-H(11N)	110.1
H(10I)-C(239)-H(10J)	108.3	H(11M)-C(254)-H(11N)	108.4
C(241)-O(240)-C(244)	94.7(18)	C(259)-O(255)-C(256)	113.5(8)
O(240)-C(241)-C(242)	87.6(13)	C(259)-O(255)-Li(6)	130.5(8)
O(240)-C(241)-H(10K)	114.2	C(256)-O(255)-Li(6)	114.8(9)
C(242)-C(241)-H(10K)	114.1	O(255)-C(256)-C(257)	93.4(9)
O(240)-C(241)-H(10L)	113.9	O(255)-C(256)-H(11O)	113.0
C(242)-C(241)-H(10L)	114.0	C(257)-C(256)-H(11O)	113.0
H(10K)-C(241)-H(10L)	111.2	O(255)-C(256)-H(11P)	113.0
C(241)-C(242)-C(243)	84.8(16)	C(257)-C(256)-H(11P)	113.0
C(241)-C(242)-H(10M)	114.5	H(11O)-C(256)-H(11P)	110.4
C(243)-C(242)-H(10M)	114.6	C(256)-C(257)-C(258)	113.3(9)
C(241)-C(242)-H(10N)	114.5	C(256)-C(257)-H(11Q)	108.9
C(243)-C(242)-H(10N)	114.5	C(258)-C(257)-H(11Q)	108.9
H(10M)-C(242)-H(10N)	111.6	C(256)-C(257)-H(11R)	108.9
C(244)-C(243)-C(242)	99.9(10)	C(258)-C(257)-H(11R)	108.9
C(244)-C(243)-H(10O)	111.7	H(11Q)-C(257)-H(11R)	107.7
C(242)-C(243)-H(10O)	111.8	C(259)-C(258)-C(257)	94.9(9)
C(244)-C(243)-H(10P)	111.8	C(259)-C(258)-H(11S)	112.8
C(242)-C(243)-H(10P)	111.8	C(257)-C(258)-H(11S)	112.8
H(10O)-C(243)-H(10P)	109.5	C(259)-C(258)-H(11T)	112.8
O(240)-C(244)-C(243)	99.8(10)	C(257)-C(258)-H(11T)	112.7
O(240)-C(244)-H(10Q)	111.8	H(11S)-C(258)-H(11T)	110.2
C(243)-C(244)-H(10Q)	111.9	O(255)-C(259)-C(258)	109.5(9)
O(240)-C(244)-H(10R)	111.8	O(255)-C(259)-H(11U)	109.8
C(243)-C(244)-H(10R)	111.8	C(258)-C(259)-H(11U)	109.8
H(10Q)-C(244)-H(10R)	109.5	O(255)-C(259)-H(11V)	109.8
C(249)-O(245)-C(246)	118.2(17)	C(258)-C(259)-H(11V)	109.8
O(245)-C(246)-C(247)	97.7(14)	H(11U)-C(259)-H(11V)	108.2
O(245)-C(246)-H(10S)	112.2	C(264)-O(260)-C(261)	96.5(10)
C(247)-C(246)-H(10S)	112.2	O(260)-C(261)-C(262)	101.12(9)
O(245)-C(246)-H(10T)	112.3	O(260)-C(261)-H(11W)	111.7
C(247)-C(246)-H(10T)	112.2	C(262)-C(261)-H(11W)	111.5
H(10S)-C(246)-H(10T)	109.8	O(260)-C(261)-H(11X)	111.4
C(248)-C(247)-C(246)	109.5(14)	C(262)-C(261)-H(11X)	111.6
C(248)-C(247)-H(10U)	109.8	H(11W)-C(261)-H(11X)	109.4
C(246)-C(247)-H(10U)	109.8	C(261)-C(262)-C(263)	88.0(10)
C(248)-C(247)-H(10V)	109.7	C(261)-C(262)-H(11Y)	114.0
C(246)-C(247)-H(10V)	109.8	C(263)-C(262)-H(11Y)	114.1
H(10U)-C(247)-H(10V)	108.2	C(261)-C(262)-H(11Z)	113.9
C(247)-C(248)-C(249)	103.8(16)	C(263)-C(262)-H(11Z)	113.9
C(247)-C(248)-H(10W)	111.1	H(11Y)-C(262)-H(11Z)	111.2
C(249)-C(248)-H(10W)	110.9	C(264)-C(263)-C(262)	99.5(9)
C(247)-C(248)-H(10X)	111.0	C(264)-C(263)-H(12G)	112.0
C(249)-C(248)-H(10X)	111.0	C(262)-C(263)-H(12G)	111.9
H(10W)-C(248)-H(10X)	109.0	C(264)-C(263)-H(12H)	111.8
O(245)-C(249)-C(248)	97.6(17)	C(262)-C(263)-H(12H)	111.8
O(245)-C(249)-H(10Y)	112.2	H(12G)-C(263)-H(12H)	109.6
C(248)-C(249)-H(10Y)	112.3	O(260)-C(264)-C(263)	107.8(10)
O(245)-C(249)-H(10Z)	112.3	O(260)-C(264)-H(12I)	109.9
C(248)-C(249)-H(10Z)	112.3	C(263)-C(264)-H(12I)	110.0
H(10Y)-C(249)-H(10Z)	109.8	O(260)-C(264)-H(12J)	110.4
C(254)-O(250)-C(251)	104.1(8)	C(263)-C(264)-H(12J)	110.2
C(254)-O(250)-Li(1)	117.5(7)	H(12I)-C(264)-H(12J)	108.5
C(251)-O(250)-Li(1)	133.4(9)	C(266)-O(265)-C(269)	107.11(10)
O(250)-C(251)-C(252)	101.13(9)	O(265)-C(266)-C(267)	115.5(10)
O(250)-C(251)-H(11G)	111.6	O(265)-C(266)-H(12K)	108.4
C(252)-C(251)-H(11G)	111.6	C(267)-C(266)-H(12K)	108.4
O(250)-C(251)-H(11H)	111.5	O(265)-C(266)-H(12L)	108.4
C(252)-C(251)-H(11H)	111.5	C(267)-C(266)-H(12L)	108.4
H(11G)-C(251)-H(11H)	109.4	H(12K)-C(266)-H(12L)	107.5
C(253)-C(252)-C(251)	95.7(14)	C(268)-C(267)-C(266)	94.7(12)
C(253)-C(252)-H(11I)	112.6	C(268)-C(267)-H(12M)	112.8
C(251)-C(252)-H(11I)	112.6	C(266)-C(267)-H(12M)	112.8
C(253)-C(252)-H(11J)	112.6	C(268)-C(267)-H(12N)	112.8
C(251)-C(252)-H(11J)	112.6	C(266)-C(267)-H(12N)	112.8
H(11I)-C(252)-H(11J)	110.1	H(12M)-C(267)-H(12N)	110.2
C(254)-C(253)-C(252)	94.2(10)	C(269)-C(268)-C(267)	115.3(13)
C(254)-C(253)-H(11K)	112.9	C(269)-C(268)-H(12O)	108.5
C(252)-C(253)-H(11K)	112.9	C(267)-C(268)-H(12O)	108.5
C(254)-C(253)-H(11L)	112.9	C(269)-C(268)-H(12P)	108.4
C(252)-C(253)-H(11L)	112.9	C(267)-C(268)-H(12P)	108.4
H(11K)-C(253)-H(11L)	110.3	H(12O)-C(268)-H(12P)	107.5
O(250)-C(254)-C(253)	108.2(11)	O(265)-C(269)-C(268)	102.7(10)
O(250)-C(254)-H(11M)	110.1	O(265)-C(269)-H(12Q)	111.2
C(253)-C(254)-H(11M)	110.1	C(268)-C(269)-H(12Q)	111.2

## Experimenteller Teil

O(265)-C(269)-H(12R)	111.2	C(283)-C(284)-C(285)	107.9(6)
C(268)-C(269)-H(12R)	111.2	C(283)-C(284)-H(13X)	110.2
H(12Q)-C(269)-H(12S)	109.1	C(285)-C(284)-H(13X)	110.1
C(271)-O(270)-C(274)	107.08(11)	C(283)-C(284)-H(13Y)	110.0
O(270)-C(271)-C(272)	103.3(11)	C(285)-C(284)-H(13Y)	110.1
O(270)-C(271)-H(12S)	111.1	H(13X)-C(284)-H(13Y)	108.4
C(272)-C(271)-H(12S)	111.1	C(284)-C(285)-H(13Z)	109.4
O(270)-C(271)-H(12T)	111.2	C(284)-C(285)-H(14G)	109.5
C(272)-C(271)-H(12T)	111.1	H(13Z)-C(285)-H(14G)	109.5
H(12S)-C(271)-H(12T)	109.1	C(284)-C(285)-H(14H)	109.5
C(271)-C(272)-C(273)	103.1(15)	H(13Z)-C(285)-H(14H)	109.5
C(271)-C(272)-H(12U)	111.1	H(14G)-C(285)-H(14H)	109.5
C(273)-C(272)-H(12U)	111.2	C(291)-O(290)-C(294)	93.9(11)
C(271)-C(272)-H(12V)	111.1	O(290)-C(291)-C(292)	118.0(11)
C(273)-C(272)-H(12V)	111.1	O(290)-C(291)-H(14I)	107.9
H(12U)-C(272)-H(12V)	109.1	C(292)-C(291)-H(14I)	107.8
C(274)-C(273)-C(272)	95.0(14)	O(290)-C(291)-H(14J)	107.8
C(274)-C(273)-H(12W)	112.8	C(292)-C(291)-H(14J)	107.8
C(272)-C(273)-H(12W)	112.8	H(14I)-C(291)-H(14J)	107.2
C(274)-C(273)-H(12X)	112.7	C(291)-C(292)-C(293)	90.3(11)
C(272)-C(273)-H(12X)	112.7	C(291)-C(292)-H(14K)	113.7
H(12W)-C(273)-H(12X)	110.2	C(293)-C(292)-H(14K)	113.6
O(270)-C(274)-C(273)	99.2(15)	C(291)-C(292)-H(14L)	113.5
O(270)-C(274)-H(12Y)	112.0	C(293)-C(292)-H(14L)	113.5
C(273)-C(274)-H(12Y)	111.9	H(14K)-C(292)-H(14L)	110.9
O(270)-C(274)-H(12Z)	111.9	C(294)-C(293)-C(292)	109.1(14)
C(273)-C(274)-H(12Z)	111.9	C(294)-C(293)-H(14M)	109.6
H(12Y)-C(274)-H(12Z)	109.6	C(292)-C(293)-H(14M)	109.9
C(276)-O(275)-C(279)	100.8(18)	C(294)-C(293)-H(14N)	110.1
O(275)-C(276)-C(277)	109.9(16)	C(292)-C(293)-H(14N)	109.8
O(275)-C(276)-H(13G)	109.7	H(14M)-C(293)-H(14N)	108.3
C(277)-C(276)-H(13G)	109.7	C(293)-C(294)-O(290)	99.4(11)
O(275)-C(276)-H(13H)	109.7	C(293)-C(294)-H(14O)	111.8
C(277)-C(276)-H(13H)	109.7	O(290)-C(294)-H(14O)	111.7
H(13G)-C(276)-H(13H)	108.2	C(293)-C(294)-H(14P)	112.1
C(278)-C(277)-C(276)	104.2(12)	O(290)-C(294)-H(14P)	112.0
C(278)-C(277)-H(13I)	110.9	H(14O)-C(294)-H(14P)	109.6
C(276)-C(277)-H(13I)	110.9	O(250)-Li(1)-O(1)#5	104.6(6)
C(278)-C(277)-H(13J)	110.9	O(250)-Li(1)-O(185)	108.5(7)
C(276)-C(277)-H(13J)	110.9	O(1)#5-Li(1)-O(185)	108.6(7)
H(13I)-C(277)-H(13J)	108.9	O(250)-Li(1)-O(190)	120.7(8)
C(277)-C(278)-C(279)	99.45(9)	O(1)#5-Li(1)-O(190)	105.0(6)
C(277)-C(278)-H(13K)	111.9	O(185)-Li(1)-O(190)	108.9(7)
C(279)-C(278)-H(13K)	111.9	O(220)-Li(2)-O(8)#4	113.3(6)
C(277)-C(278)-H(13L)	111.9	O(220)-Li(2)-O(210)#6	108.5(6)
C(279)-C(278)-H(13L)	111.9	O(8)#4-Li(2)-O(210)#6	108.2(6)
H(13K)-C(278)-H(13L)	109.6	O(220)-Li(2)-O(2)#5	119.7(7)
O(275)-C(279)-C(278)	107.9(14)	O(8)#4-Li(2)-O(2)#5	91.9(5)
O(275)-C(279)-H(13M)	110.1	O(210)#6-Li(2)-O(2)#5	113.9(6)
C(278)-C(279)-H(13M)	110.1	O(220)-Li(2)-Li(8)#4	134.3(7)
O(275)-C(279)-H(13N)	110.1	O(8)#4-Li(2)-Li(8)#4	45.5(4)
C(278)-C(279)-H(13N)	110.1	O(210)#6-Li(2)-Li(8)#4	116.6(6)
H(13M)-C(279)-H(13N)	108.4	O(2)#5-Li(2)-Li(8)#4	46.7(4)
C(281)-C(280)-H(13O)	109.5	O(220)-Li(2)-Mo(2)#5	102.4(5)
C(281)-C(280)-H(13P)	109.4	O(8)#4-Li(2)-Mo(2)#5	117.0(5)
H(13O)-C(280)-H(13P)	109.5	O(210)#6-Li(2)-Mo(2)#5	106.9(5)
C(281)-C(280)-H(13Q)	109.5	O(2)#5-Li(2)-Mo(2)#5	25.5(2)
H(13O)-C(280)-H(13Q)	109.5	Li(8)#4-Li(2)-Mo(2)#5	72.2(4)
H(13P)-C(280)-H(13Q)	109.5	O(165)-Li(3)-O(150)	112.1(7)
C(282)-C(281)-C(280)	108.0(6)	O(165)-Li(3)-O(3)	107.5(7)
C(282)-C(281)-H(13R)	110.0	O(150)-Li(3)-O(3)	106.3(6)
C(280)-C(281)-H(13R)	110.1	O(165)-Li(3)-O(155)	110.5(6)
C(282)-C(281)-H(13S)	110.2	O(150)-Li(3)-O(155)	111.5(7)
C(280)-C(281)-H(13S)	110.1	O(3)-Li(3)-O(155)	108.8(7)
H(13R)-C(281)-H(13S)	108.4	O(195)-Li(4)-O(200)	105.6(5)
C(281)-C(282)-C(283)	108.0(6)	O(195)-Li(4)-O(6)#3	109.6(5)
C(281)-C(282)-H(13T)	110.2	O(200)-Li(4)-O(6)#3	107.4(5)
C(283)-C(282)-H(13T)	110.1	O(195)-Li(4)-O(4)	123.5(6)
C(281)-C(282)-H(13U)	110.0	O(200)-Li(4)-O(4)	118.6(6)
C(283)-C(282)-H(13U)	110.1	O(6)#3-Li(4)-O(4)	89.7(5)
H(13T)-C(282)-H(13U)	108.4	O(195)-Li(4)-Li(6)#3	136.9(6)
C(284)-C(283)-C(282)	108.0(6)	O(200)-Li(4)-Li(6)#3	115.0(6)
C(284)-C(283)-H(13V)	110.0	O(6)#3-Li(4)-Li(6)#3	45.4(4)
C(282)-C(283)-H(13V)	110.1	O(4)-Li(4)-Li(6)#3	45.5(4)
C(284)-C(283)-H(13W)	110.1	O(195)-Li(4)-Mo(4)	106.1(4)
C(282)-C(283)-H(13W)	110.1	O(200)-Li(4)-Mo(4)	110.2(4)
H(13V)-C(283)-H(13W)	108.4	O(6)#3-Li(4)-Mo(4)	117.3(5)

---

O(4)-Li(4)-Mo(4)	27.96(19)
Li(6)#3-Li(4)-Mo(4)	73.5(4)
O(175)-Li(5)-O(180)	112.9(6)
O(175)-Li(5)-O(170)	110.1(7)
O(180)-Li(5)-O(170)	108.7(6)
O(175)-Li(5)-O(5)#5	109.9(6)
O(180)-Li(5)-O(5)#5	105.0(7)
O(170)-Li(5)-O(5)#5	110.0(6)
O(225)-Li(6)-O(255)	105.1(7)
O(225)-Li(6)-O(6)	115.9(9)
O(255)-Li(6)-O(6)	123.6(9)
O(225)-Li(6)-O(4)#3	108.3(8)
O(255)-Li(6)-O(4)#3	109.4(8)
O(6)-Li(6)-O(4)#3	93.1(6)
O(225)-Li(6)-Li(4)#3	114.3(8)
O(255)-Li(6)-Li(4)#3	138.8(9)
O(6)-Li(6)-Li(4)#3	46.8(4)
O(4)#3-Li(6)-Li(4)#3	47.6(4)
O(225)-Li(6)-Mo(6)	112.4(6)
O(255)-Li(6)-Mo(6)	104.9(6)
O(6)-Li(6)-Mo(6)	24.6(2)
O(4)#3-Li(6)-Mo(6)	116.2(5)
Li(4)#3-Li(6)-Mo(6)	71.2(4)
O(215)-Li(8)-O(205)#1	106.4(6)
O(215)-Li(8)-O(8)	121.0(8)
O(205)#1-Li(8)-O(8)	117.0(7)
O(215)-Li(8)-O(2)#2	109.5(7)
O(205)#1-Li(8)-O(2)#2	109.3(7)
O(8)-Li(8)-O(2)#2	92.4(5)
O(215)-Li(8)-Li(2)#4	132.4(7)
O(205)#1-Li(8)-Li(2)#4	120.1(7)
O(8)-Li(8)-Li(2)#4	45.4(4)
O(2)#2-Li(8)-Li(2)#4	47.3(4)
O(215)-Li(8)-Mo(8)	105.7(5)
O(205)#1-Li(8)-Mo(8)	109.6(5)
O(8)-Li(8)-Mo(8)	23.9(2)
O(2)#2-Li(8)-Mo(8)	115.9(5)
Li(2)#4-Li(8)-Mo(8)	69.3(3)

---

Symmetry transformations used to generate  
equivalent atoms:

#1  $x-1, y, z$  #2  $-x, -y+1, -z+1$  #3  $-x+1, -y+1, -z+2$   
#4  $-x+1, -y+1, -z+1$  #5  $x+1, y, z$  #6  $-x+2, -y+1, -z+1$

### I.5.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von NS<sub>4</sub>-1a

Hinterlegungs-Nr CCDC	270850	
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> Mo N O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	
Molmasse	569.60	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 8.5513(7) Å	$\alpha = 99.6710(10)^\circ$
	b = 12.7307(10) Å	$\beta = 95.682(2)^\circ$
	c = 21.9014(17) Å	$\gamma = 90.0950(10)^\circ$
Volumen	2338.4(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.618 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.939 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1160	
Kristallgröße	0.22 x 0.17 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.62 to 27.50°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 27	
Anzahl gemessener Reflexe	27791	
Symmetrieunabhängige Reflexe	10399 [R(int) = 0.0775]	
Vollständigkeit von $\theta = 27.50^\circ$	96.9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	10399 / 0 / 559	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.765	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0618	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.1029, wR2 = 0.0696	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.964 und -0.817 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	3235(1)	7806(1)	1931(1)	20(1)
O(1)	1478(3)	8424(2)	1942(2)	26(1)
N(1)	5765(4)	6996(3)	1947(2)	20(1)
S(1)	2481(1)	6118(1)	1284(1)	25(1)
S(2)	4321(1)	8199(1)	1013(1)	23(1)
S(3)	3398(1)	6965(1)	2854(1)	25(1)
S(4)	4893(1)	9185(1)	2584(1)	26(1)
C(1)	3136(5)	6188(4)	551(2)	21(1)
C(2)	2832(5)	5314(4)	59(2)	25(1)
C(3)	3446(5)	5311(4)	-495(2)	30(1)
C(4)	4338(5)	6164(4)	-611(2)	30(1)
C(5)	4595(5)	7026(4)	-138(2)	27(1)
C(6)	4022(5)	7031(4)	432(2)	19(1)
C(7)	6410(5)	8149(4)	1232(2)	28(1)
C(8)	6897(5)	7309(4)	1632(2)	21(1)
C(9)	8392(5)	6936(4)	1668(2)	26(1)
C(10)	8751(6)	6220(4)	2064(2)	30(1)
C(11)	7624(5)	5884(4)	2401(2)	27(1)
C(12)	6136(5)	6284(4)	2333(2)	22(1)
C(13)	4836(5)	5934(4)	2672(2)	27(1)
C(14)	4500(5)	7882(4)	3454(2)	25(1)
C(15)	4636(6)	7653(4)	4050(3)	36(1)
C(16)	5387(6)	8368(5)	4538(3)	47(2)
C(17)	5996(6)	9302(5)	4414(3)	44(2)
C(18)	5833(5)	9520(4)	3822(3)	33(1)
C(19)	5071(5)	8833(4)	3330(2)	23(1)
Mo(2)	2805(1)	2808(1)	1956(1)	24(1)
O(2)	4549(3)	3435(2)	1975(2)	26(1)
N(2)	273(4)	1991(3)	1948(2)	22(1)
S(5)	3233(1)	1145(1)	1288(1)	26(1)
S(6)	1262(1)	3231(1)	1044(1)	28(1)
S(7)	3081(1)	1891(1)	2849(1)	26(1)
S(8)	1519(2)	4162(1)	2649(1)	32(1)
C(21)	2162(5)	1212(4)	561(2)	24(1)
C(22)	2210(5)	364(4)	72(2)	28(1)
C(23)	1286(6)	355(4)	-479(2)	35(2)
C(24)	315(6)	1227(5)	-575(3)	36(2)
C(25)	314(5)	2083(4)	-106(3)	32(1)
C(26)	1230(5)	2069(4)	455(2)	22(1)
C(27)	-706(5)	3185(4)	1265(2)	31(1)
C(28)	-1019(6)	2343(4)	1646(2)	25(1)
C(29)	-2482(5)	1970(4)	1677(2)	29(1)
C(30)	-2684(5)	1223(4)	2051(3)	32(1)
C(31)	-1402(5)	864(4)	2379(2)	27(1)
C(32)	73(5)	1264(4)	2322(2)	23(1)
C(33)	1553(5)	867(4)	2629(2)	25(1)
C(34)	2272(5)	2757(4)	3470(2)	28(1)
C(35)	2360(6)	2434(5)	4042(3)	39(2)
C(36)	1886(7)	3097(6)	4555(3)	62(2)
C(37)	1317(6)	4088(6)	4467(3)	56(2)
C(38)	1218(6)	4400(5)	3900(3)	42(2)
C(39)	1695(5)	3748(4)	3381(3)	30(1)
O(3)	-168(5)	9500(4)	3615(2)	69(1)
C(101)	873(7)	9364(6)	4130(3)	69(2)
C(102)	449(7)	8391(6)	4367(3)	74(2)
C(103)	-413(7)	7727(5)	3779(3)	68(2)
C(104)	-512(7)	8443(5)	3299(3)	60(2)
O(4)	7064(5)	4632(3)	3716(2)	61(1)
C(201)	7203(7)	3592(6)	3364(3)	63(2)
C(202)	7241(8)	2828(6)	3819(4)	80(3)
C(203)	6620(9)	3452(7)	4386(4)	89(3)
C(204)	6083(7)	4470(6)	4166(3)	71(2)

## Experimenteller Teil

### Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]

Mo(1)-O(1)	1.697(3)	C(28)-C(29)	1.348(6)
Mo(1)-N(1)	2.398(4)	C(29)-C(30)	1.377(6)
Mo(1)-S(1)	2.4155(13)	C(29)-H(29)	0.9500
Mo(1)-S(2)	2.4210(13)	C(30)-C(31)	1.372(6)
Mo(1)-S(4)	2.4253(13)	C(30)-H(30)	0.9500
Mo(1)-S(3)	2.4342(14)	C(31)-C(32)	1.385(6)
N(1)-C(8)	1.340(5)	C(31)-H(31)	0.9500
N(1)-C(12)	1.357(6)	C(32)-C(33)	1.502(6)
S(1)-C(1)	1.766(5)	C(33)-H(33A)	0.9900
S(2)-C(6)	1.787(5)	C(33)-H(33B)	0.9900
S(2)-C(7)	1.807(4)	C(34)-C(35)	1.377(7)
S(3)-C(14)	1.792(5)	C(34)-C(39)	1.393(7)
S(3)-C(13)	1.822(4)	C(35)-C(36)	1.383(7)
S(4)-C(19)	1.760(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(1)-C(6)	1.388(6)	C(36)-C(37)	1.390(8)
C(1)-C(2)	1.417(6)	C(36)-H(36)	0.9500
C(2)-C(3)	1.369(6)	C(37)-C(38)	1.361(7)
C(2)-H(2)	0.9500	C(37)-H(37)	0.9500
C(3)-C(4)	1.398(6)	C(38)-C(39)	1.387(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(38)-H(38)	0.9500
C(4)-C(5)	1.378(6)	O(3)-C(101)	1.400(7)
C(4)-H(4)	0.9500	O(3)-C(104)	1.422(6)
C(5)-C(6)	1.384(6)	C(101)-C(102)	1.480(8)
C(5)-H(5)	0.9500	C(101)-H(10A)	0.9900
C(7)-C(8)	1.526(6)	C(101)-H(10B)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.9900	C(102)-C(103)	1.536(8)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(102)-H(10C)	0.9900
C(8)-C(9)	1.364(6)	C(102)-H(10D)	0.9900
C(9)-C(10)	1.374(6)	C(103)-C(104)	1.500(8)
C(9)-H(9)	0.9500	C(103)-H(10E)	0.9900
C(10)-C(11)	1.379(6)	C(103)-H(10F)	0.9900
C(10)-H(10)	0.9500	C(104)-H(10G)	0.9900
C(11)-C(12)	1.376(6)	C(104)-H(10H)	0.9900
C(11)-H(11)	0.9500	O(4)-C(204)	1.396(7)
C(12)-C(13)	1.502(6)	O(4)-C(201)	1.427(7)
C(13)-H(13A)	0.9900	C(201)-C(202)	1.502(8)
C(13)-H(13B)	0.9900	C(201)-H(20A)	0.9900
C(14)-C(15)	1.380(6)	C(201)-H(20B)	0.9900
C(14)-C(19)	1.383(6)	C(202)-C(203)	1.502(9)
C(15)-C(16)	1.385(7)	C(202)-H(20C)	0.9900
C(15)-H(15)	0.9500	C(202)-H(20D)	0.9900
C(16)-C(17)	1.376(7)	C(203)-C(204)	1.514(9)
C(16)-H(16)	0.9500	C(203)-H(20E)	0.9900
C(17)-C(18)	1.363(7)	C(203)-H(20F)	0.9900
C(17)-H(17)	0.9500	C(204)-H(20G)	0.9900
C(18)-C(19)	1.376(6)	C(204)-H(20H)	0.9900
C(18)-H(18)	0.9500		
Mo(2)-O(2)	1.684(3)	O(1)-Mo(1)-N(1)	177.57(14)
Mo(2)-N(2)	2.397(4)	O(1)-Mo(1)-S(1)	100.87(11)
Mo(2)-S(5)	2.4140(13)	N(1)-Mo(1)-S(1)	81.55(9)
Mo(2)-S(6)	2.4208(14)	O(1)-Mo(1)-S(2)	105.35(11)
Mo(2)-S(7)	2.4321(15)	N(1)-Mo(1)-S(2)	75.04(10)
Mo(2)-S(8)	2.4368(14)	S(1)-Mo(1)-S(2)	84.34(4)
N(2)-C(28)	1.347(5)	O(1)-Mo(1)-S(4)	99.78(11)
N(2)-C(32)	1.356(6)	N(1)-Mo(1)-S(4)	77.79(9)
S(5)-C(21)	1.771(5)	S(1)-Mo(1)-S(4)	159.34(5)
S(6)-C(26)	1.790(5)	S(2)-Mo(1)-S(4)	90.58(5)
S(6)-C(27)	1.800(4)	O(1)-Mo(1)-S(3)	103.56(11)
S(7)-C(34)	1.798(5)	N(1)-Mo(1)-S(3)	76.07(10)
S(7)-C(33)	1.816(4)	S(1)-Mo(1)-S(3)	90.31(5)
S(8)-C(39)	1.763(6)	S(2)-Mo(1)-S(3)	151.09(5)
C(21)-C(26)	1.390(6)	S(4)-Mo(1)-S(3)	84.49(5)
C(21)-C(22)	1.391(6)	C(8)-N(1)-C(12)	118.1(4)
C(22)-C(23)	1.374(6)	C(8)-N(1)-Mo(1)	121.6(3)
C(22)-H(22)	0.9500	C(12)-N(1)-Mo(1)	119.9(3)
C(23)-C(24)	1.418(7)	C(1)-S(1)-Mo(1)	105.53(16)
C(23)-H(23)	0.9500	C(6)-S(2)-C(7)	101.1(2)
C(24)-C(25)	1.368(7)	C(6)-S(2)-Mo(1)	106.81(16)
C(24)-H(24)	0.9500	C(7)-S(2)-Mo(1)	102.04(16)
C(25)-C(26)	1.392(6)	C(14)-S(3)-C(13)	101.5(2)
C(25)-H(25)	0.9500	C(14)-S(3)-Mo(1)	105.58(18)
C(27)-C(28)	1.504(6)	C(13)-S(3)-Mo(1)	101.80(16)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(19)-S(4)-Mo(1)	105.51(17)
C(27)-H(27B)	0.9900	C(6)-C(1)-C(2)	116.8(5)

C(6)-C(1)-S(1)	123.9(4)	C(28)-N(2)-C(32)	117.9(4)
C(2)-C(1)-S(1)	119.2(4)	C(28)-N(2)-Mo(2)	121.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(5)	C(32)-N(2)-Mo(2)	120.1(3)
C(3)-C(2)-H(2)	119.9	C(21)-S(5)-Mo(2)	106.17(18)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9	C(26)-S(6)-C(27)	100.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	122.5(5)	C(26)-S(6)-Mo(2)	106.91(17)
C(2)-C(3)-H(3)	118.7	C(27)-S(6)-Mo(2)	101.80(17)
C(4)-C(3)-H(3)	118.7	C(34)-S(7)-C(33)	101.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	117.2(5)	C(34)-S(7)-Mo(2)	106.15(19)
C(5)-C(4)-H(4)	121.4	C(33)-S(7)-Mo(2)	101.31(16)
C(3)-C(4)-H(4)	121.4	C(39)-S(8)-Mo(2)	105.92(18)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(5)	C(26)-C(21)-C(22)	117.5(5)
C(4)-C(5)-H(5)	119.4	C(26)-C(21)-S(5)	123.1(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.4	C(22)-C(21)-S(5)	119.4(4)
C(5)-C(6)-C(1)	122.1(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(5)
C(5)-C(6)-S(2)	118.8(4)	C(23)-C(22)-H(22)	119.7
C(1)-C(6)-S(2)	119.0(4)	C(21)-C(22)-H(22)	119.7
C(8)-C(7)-S(2)	114.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(5)
C(8)-C(7)-H(7A)	108.6	C(22)-C(23)-H(23)	119.4
S(2)-C(7)-H(7A)	108.6	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
C(8)-C(7)-H(7B)	108.6	C(25)-C(24)-C(23)	118.5(5)
S(2)-C(7)-H(7B)	108.6	C(25)-C(24)-H(24)	120.8
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.6	C(23)-C(24)-H(24)	120.8
N(1)-C(8)-C(9)	123.7(5)	C(24)-C(25)-C(26)	119.6(5)
N(1)-C(8)-C(7)	115.0(4)	C(24)-C(25)-H(25)	120.2
C(9)-C(8)-C(7)	121.3(4)	C(26)-C(25)-H(25)	120.2
C(8)-C(9)-C(10)	117.4(5)	C(21)-C(26)-C(25)	122.5(5)
C(8)-C(9)-H(9)	121.3	C(21)-C(26)-S(6)	119.3(4)
C(10)-C(9)-H(9)	121.3	C(25)-C(26)-S(6)	118.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(5)	C(28)-C(27)-S(6)	115.4(3)
C(9)-C(10)-H(10)	119.6	C(28)-C(27)-H(27A)	108.4
C(11)-C(10)-H(10)	119.6	S(6)-C(27)-H(27A)	108.4
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(5)	C(28)-C(27)-H(27B)	108.4
C(12)-C(11)-H(11)	120.8	S(6)-C(27)-H(27B)	108.4
C(10)-C(11)-H(11)	120.8	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.5
N(1)-C(12)-C(11)	121.5(4)	N(2)-C(28)-C(29)	123.1(5)
N(1)-C(12)-C(13)	116.9(4)	N(2)-C(28)-C(27)	114.6(4)
C(11)-C(12)-C(13)	121.5(5)	C(29)-C(28)-C(27)	122.2(5)
C(12)-C(13)-S(3)	113.2(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119.0(5)
C(12)-C(13)-H(13A)	108.9	C(28)-C(29)-H(29)	120.5
S(3)-C(13)-H(13A)	108.9	C(30)-C(29)-H(29)	120.5
C(12)-C(13)-H(13B)	108.9	C(31)-C(30)-C(29)	119.7(5)
S(3)-C(13)-H(13B)	108.9	C(31)-C(30)-H(30)	120.2
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.7	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(15)-C(14)-C(19)	121.2(5)	C(30)-C(31)-C(32)	118.8(5)
C(15)-C(14)-S(3)	117.9(4)	C(30)-C(31)-H(31)	120.6
C(19)-C(14)-S(3)	120.6(4)	C(32)-C(31)-H(31)	120.6
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(5)	N(2)-C(32)-C(31)	121.5(5)
C(14)-C(15)-H(15)	119.9	N(2)-C(32)-C(33)	115.8(4)
C(16)-C(15)-H(15)	119.9	C(31)-C(32)-C(33)	122.5(5)
C(17)-C(16)-C(15)	118.7(6)	C(32)-C(33)-S(7)	113.0(3)
C(17)-C(16)-H(16)	120.7	C(32)-C(33)-H(33A)	109.0
C(15)-C(16)-H(16)	120.7	S(7)-C(33)-H(33A)	109.0
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(6)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.0
C(18)-C(17)-H(17)	119.9	S(7)-C(33)-H(33B)	109.0
C(16)-C(17)-H(17)	119.9	H(33A)-C(33)-H(33B)	107.8
C(17)-C(18)-C(19)	122.4(5)	C(35)-C(34)-C(39)	122.1(5)
C(17)-C(18)-H(18)	118.8	C(35)-C(34)-S(7)	117.3(4)
C(19)-C(18)-H(18)	118.8	C(39)-C(34)-S(7)	120.4(4)
C(18)-C(19)-C(14)	117.2(5)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(6)
C(18)-C(19)-S(4)	119.4(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.7
C(14)-C(19)-S(4)	123.4(4)	C(36)-C(35)-H(35)	119.7
O(2)-Mo(2)-N(2)	177.41(14)	C(35)-C(36)-C(37)	117.2(6)
O(2)-Mo(2)-S(5)	100.99(11)	C(35)-C(36)-H(36)	121.4
N(2)-Mo(2)-S(5)	81.51(9)	C(37)-C(36)-H(36)	121.4
O(2)-Mo(2)-S(6)	104.98(11)	C(38)-C(37)-C(36)	121.9(6)
N(2)-Mo(2)-S(6)	74.47(10)	C(38)-C(37)-H(37)	119.0
S(5)-Mo(2)-S(6)	84.12(5)	C(36)-C(37)-H(37)	119.0
O(2)-Mo(2)-S(7)	104.73(11)	C(37)-C(38)-C(39)	121.6(6)
N(2)-Mo(2)-S(7)	75.90(10)	C(37)-C(38)-H(38)	119.2
S(5)-Mo(2)-S(7)	89.31(5)	C(39)-C(38)-H(38)	119.2
S(6)-Mo(2)-S(7)	150.28(4)	C(38)-C(39)-C(34)	116.5(5)
O(2)-Mo(2)-S(8)	98.95(11)	C(38)-C(39)-S(8)	120.7(5)
N(2)-Mo(2)-S(8)	78.58(9)	C(34)-C(39)-S(8)	122.8(4)
S(5)-Mo(2)-S(8)	160.01(5)	C(101)-O(3)-C(104)	103.9(5)
S(6)-Mo(2)-S(8)	92.17(5)	O(3)-C(101)-C(102)	110.5(6)
S(7)-Mo(2)-S(8)	84.21(5)	O(3)-C(101)-H(10A)	109.6

## Experimenteller Teil

---

C(102)-C(101)-H(10A)	109.6
O(3)-C(101)-H(10B)	109.6
C(102)-C(101)-H(10B)	109.6
H(10A)-C(101)-H(10B)	108.1
C(101)-C(102)-C(103)	101.2(6)
C(101)-C(102)-H(10C)	111.5
C(103)-C(102)-H(10C)	111.5
C(101)-C(102)-H(10D)	111.5
C(103)-C(102)-H(10D)	111.5
H(10C)-C(102)-H(10D)	109.4
C(104)-C(103)-C(102)	105.3(6)
C(104)-C(103)-H(10E)	110.7
C(102)-C(103)-H(10E)	110.7
C(104)-C(103)-H(10F)	110.7
C(102)-C(103)-H(10F)	110.7
H(10E)-C(103)-H(10F)	108.8
O(3)-C(104)-C(103)	107.5(5)
O(3)-C(104)-H(10G)	110.2
C(103)-C(104)-H(10G)	110.2
O(3)-C(104)-H(10H)	110.2
C(103)-C(104)-H(10H)	110.2
H(10G)-C(104)-H(10H)	108.5
C(204)-O(4)-C(201)	103.7(5)
O(4)-C(201)-C(202)	106.5(6)
O(4)-C(201)-H(20A)	110.4
C(202)-C(201)-H(20A)	110.4
O(4)-C(201)-H(20B)	110.4
C(202)-C(201)-H(20B)	110.4
H(20A)-C(201)-H(20B)	108.6
C(201)-C(202)-C(203)	104.5(6)
C(201)-C(202)-H(20C)	110.8
C(203)-C(202)-H(20C)	110.8
C(201)-C(202)-H(20D)	110.8
C(203)-C(202)-H(20D)	110.8
H(20C)-C(202)-H(20D)	108.9
C(202)-C(203)-C(204)	102.7(6)
C(202)-C(203)-H(20E)	111.2
C(204)-C(203)-H(20E)	111.2
C(202)-C(203)-H(20F)	111.2
C(204)-C(203)-H(20F)	111.2
H(20E)-C(203)-H(20F)	109.1
O(4)-C(204)-C(203)	106.0(6)
O(4)-C(204)-H(20G)	110.5
C(203)-C(204)-H(20G)	110.5
O(4)-C(204)-H(20H)	110.5
C(203)-C(204)-H(20H)	110.5
H(20G)-C(204)-H(20H)	108.7

---

**I.5.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Oktamolybdat**

Hinterlegungs-Nr CCDC	270143	
Summenformel	$C_{81.50} H_{151} Li_6 Mo_{12} Na_2 O_{65}$	(ein C-Atom nur zu 50% vorhanden, da Position gleich Symmetriezentrum)
Molmasse	3409.92	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 12.4725(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 106.1590(10)^\circ$
	$b = 16.1791(10) \text{ \AA}$	$\beta = 99.4970(10)^\circ$
	$c = 18.0469(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 112.1400(10)^\circ$
Volumen	$3087.3(3) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Dichte (berechnet)	$1.834 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$1.276 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1704	
Kristallgröße	$0.24 \times 0.19 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.85 to 27.50°	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 23$	
Anzahl gemessener Reflexe	37056	
Symmetrieunabhängige Reflexe	13760 [R(int) = 0.0651]	
Vollständigkeit von $\theta = 27.50^\circ$	97.0 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an $F_2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	13760 / 41 / 776	
Goodness-of-fit an $F_2$	0.839	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0508, wR2 = 0.0989$	
R-Werte (insgesamt)	$R1 = 0.1094, wR2 = 0.1123$	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.968 und $-0.773 \text{ e\AA}^{-3}$	

## Experimenteller Teil

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	5990(1)	9886(1)	3690(1)	31(1)
O(1)	6415(4)	10919(3)	3497(2)	39(1)
O(2)	6884(3)	10509(3)	4876(2)	29(1)
O(3)	4480(4)	9082(3)	2869(2)	33(1)
O(4)	6889(4)	9391(3)	3375(2)	41(1)
Mo(2)	6115(1)	11223(1)	5419(1)	27(1)
O(5)	6513(4)	12157(3)	5099(2)	39(1)
O(6)	7093(4)	11660(3)	6402(2)	33(1)
O(7)	4704(4)	11229(3)	5722(2)	29(1)
Mo(3)	6679(1)	9243(1)	5274(1)	30(1)
O(8)	7705(4)	9055(3)	4815(2)	39(1)
O(9)	6047(4)	8277(3)	5543(2)	39(1)
O(10)	7662(4)	10216(3)	6292(2)	33(1)
O(11)	5352(3)	9813(3)	5679(2)	27(1)
Mo(4)	6836(1)	10603(1)	7034(1)	32(1)
O(12)	7981(4)	11437(3)	7879(2)	42(1)
O(13)	6303(4)	9566(3)	7220(2)	40(1)
Li(1)	-2158(12)	8443(9)	3643(8)	60(4)
O(14)	-1049(6)	9028(5)	3074(4)	96(2)
C(1)	-529(12)	9988(9)	3136(9)	149(6)
C(2)	-320(20)	9919(15)	2350(13)	305(16)
C(3)	-438(13)	9028(13)	1938(7)	152(6)
C(4)	-651(9)	8527(8)	2500(6)	94(3)
Li(2)	1116(16)	5494(11)	-3001(9)	85(5)
Li(3)	3060(20)	2513(19)	1154(12)	121(8)
O(23)	9912(6)	5582(4)	2802(4)	90(2)
C(22)	11171(9)	5951(7)	2888(6)	100(4)
C(23)	11250(9)	6083(7)	2085(6)	86(3)
C(24)	10113(10)	6155(8)	1791(6)	111(4)
C(25)	9485(10)	6074(8)	2390(7)	111(4)
O(15)	8851(5)	7839(4)	4024(4)	80(2)
C(5)	8305(11)	7088(8)	4268(7)	130(5)
C(6)	9165(11)	7259(9)	5012(7)	148(5)
C(7)	10362(8)	7773(9)	4943(7)	117(5)
C(8)	10098(8)	8370(8)	4504(7)	113(4)
Na(1)	4621(2)	7988(2)	-3610(2)	41(1)
Mo(5)	4147(1)	6444(1)	-2602(1)	57(1)
O(17)	5245(5)	7037(4)	-1504(3)	58(2)
O(40)	4066(6)	5350(4)	-2935(3)	94(2)
Mo(6)	3768(1)	6603(1)	-1224(1)	58(1)
O(18)	2379(5)	6684(4)	-758(3)	66(2)
O(19)	4897(5)	7440(4)	-30(3)	60(2)
C(13)	5680(8)	8307(6)	1368(4)	76(3)
C(14)	4600(9)	7749(6)	607(4)	60(2)
C(15)	3453(9)	7577(6)	625(5)	66(3)
C(16)	2425(9)	7074(6)	-23(6)	67(3)
C(17)	1217(8)	6963(7)	91(5)	101(4)
O(24)	4297(4)	7939(3)	-2331(2)	37(1)
O(25)	3999(4)	8095(3)	-1122(2)	45(1)
C(26)	4214(6)	8416(5)	-1671(4)	38(2)
C(27)	4362(7)	9409(5)	-1545(4)	47(2)
O(28)	3251(5)	6382(3)	-3742(3)	55(2)
O(29)	1419(6)	5204(4)	-4002(3)	107(3)
C(28)	2202(10)	5771(6)	-4201(5)	88(4)
C(29)	1900(10)	5701(6)	-5075(4)	121(5)
O(30)	5613(5)	7127(4)	-3015(3)	62(2)
O(31)	7193(7)	7148(7)	-2202(4)	143(4)
C(30)	6720(11)	7279(10)	-2792(7)	118(5)
C(31)	7438(10)	7625(13)	-3321(8)	229(10)
O(32)	7410(8)	6800(6)	-563(4)	136(3)
C(32)	7692(16)	5523(9)	-303(7)	208(9)
C(33)	7474(14)	6092(10)	417(6)	178(7)
C(34)	7969(12)	6200(9)	-758(8)	166(6)
C(35)	6890(15)	6598(12)	53(8)	276(13)
O(33)	2166(8)	1164(7)	587(7)	145(4)
C(36)	1840(20)	624(13)	1072(11)	367(19)
C(37)	1706(18)	-342(10)	629(9)	199(8)
C(38)	2522(14)	-168(12)	168(11)	242(12)
C(39)	2558(17)	695(11)	26(8)	239(15)

O(22)	279(7)	6296(6)	-2976(5)	112(3)
C(18)	687(14)	7756(11)	-1933(7)	138(6)
C(19)	-41(10)	6644(8)	-2278(7)	108(4)
C(20)	831(11)	7870(10)	-2685(11)	158(7)
C(21)	935(14)	7098(12)	-3194(9)	169(7)
O(20)	3600(6)	5558(4)	-1138(3)	87(2)
O(21)	2689(5)	6258(3)	-2271(3)	62(2)
O(16)	6376(7)	7261(5)	2987(6)	136(4)
C(9)	4398(12)	6323(17)	2484(12)	307(16)
C(10)	5334(16)	6833(11)	3256(11)	440(30)
C(11)	6289(10)	6530(9)	2309(7)	148(6)
C(12)	4951(13)	5875(10)	1887(10)	337(17)
C(51)	5000	5000	5000	103(14)
C(55)	6268(16)	5688(17)	5147(13)	210(20)
O(52)	7083(11)	5731(11)	5839(11)	163(8)
C(53)	6370(17)	5043(15)	6135(9)	127(10)
C(54)	5160(16)	4435(13)	5493(12)	156(13)

Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

Mo(1)-O(4)	1.688(4)	C(4)-H(4A)	0.9900
Mo(1)-O(1)	1.707(4)	C(4)-H(4B)	0.9900
Mo(1)-O(3)	1.895(4)	Li(2)-O(29)	1.875(16)
Mo(1)-O(2)	2.001(4)	Li(2)-O(21)	1.878(17)
Mo(1)-O(11)#1	2.297(4)	Li(2)-O(23)#6	1.902(15)
Mo(1)-O(7)#1	2.307(4)	Li(2)-O(22)	1.94(2)
Mo(1)-Mo(2)	3.2050(8)	Li(2)-C(28)	2.790(17)
O(1)-Na(1)#2	2.540(5)	Li(2)-Mo(5)	3.359(17)
O(2)-Mo(2)	1.931(4)	Li(3)-O(17)#6	1.89(2)
O(2)-Mo(3)	2.294(4)	Li(3)-O(33)	1.90(3)
O(3)-Mo(4)#1	1.913(4)	Li(3)-O(32)#6	1.911(16)
O(4)-Li(1)#3	2.367(14)	Li(3)-O(31)#6	1.928(18)
Mo(2)-O(5)	1.696(4)	O(23)-C(25)	1.411(10)
Mo(2)-O(6)	1.753(4)	O(23)-C(22)	1.416(10)
Mo(2)-O(7)	1.929(4)	O(23)-Li(2)#6	1.902(15)
Mo(2)-O(11)#1	2.174(4)	C(22)-C(23)	1.536(11)
Mo(2)-O(11)	2.331(4)	C(22)-H(22A)	0.9900
Mo(2)-Mo(3)#1	3.2151(8)	C(22)-H(22B)	0.9900
O(5)-Na(1)#2	2.725(5)	C(23)-C(24)	1.489(12)
O(6)-Mo(4)	2.264(4)	C(23)-H(23A)	0.9900
O(7)-Mo(3)#1	2.002(4)	C(23)-H(23B)	0.9900
O(7)-Mo(1)#1	2.307(4)	C(24)-C(25)	1.441(12)
Mo(3)-O(8)	1.708(4)	C(24)-H(24A)	0.9900
Mo(3)-O(9)	1.709(4)	C(24)-H(24B)	0.9900
Mo(3)-O(10)	1.883(4)	C(25)-H(25A)	0.9900
Mo(3)-O(7)#1	2.002(4)	C(25)-H(25B)	0.9900
Mo(3)-O(11)	2.302(4)	O(15)-C(5)	1.381(10)
Mo(3)-Mo(2)#1	3.2151(8)	O(15)-C(8)	1.428(10)
O(8)-Li(1)#3	2.137(13)	O(15)-Li(1)#3	2.007(15)
O(9)-Na(1)#4	2.527(5)	C(5)-C(6)	1.457(13)
O(10)-Mo(4)	1.930(4)	C(5)-H(5A)	0.9900
O(11)-Mo(2)#1	2.174(4)	C(5)-H(5B)	0.9900
O(11)-Mo(1)#1	2.297(4)	C(6)-C(7)	1.457(13)
O(11)-Mo(4)	2.455(4)	C(6)-H(6A)	0.9900
Mo(4)-O(12)	1.693(4)	C(6)-H(6B)	0.9900
Mo(4)-O(13)	1.708(4)	C(7)-C(8)	1.500(12)
Mo(4)-O(3)#1	1.913(4)	C(7)-H(7A)	0.9900
O(13)-Na(1)#4	2.441(5)	C(7)-H(7B)	0.9900
Li(1)-O(16)#5	1.947(15)	C(8)-H(8A)	0.9900
Li(1)-O(14)	1.972(15)	C(8)-H(8B)	0.9900
Li(1)-O(15)#5	2.007(15)	Na(1)-O(24)	2.425(5)
Li(1)-O(8)#5	2.137(13)	Na(1)-O(28)	2.429(5)
Li(1)-O(4)#5	2.367(14)	Na(1)-O(13)#7	2.441(5)
O(14)-C(1)	1.402(11)	Na(1)-O(30)	2.513(5)
O(14)-C(4)	1.407(9)	Na(1)-O(9)#7	2.527(5)
C(1)-C(2)	1.465(18)	Na(1)-O(1)#2	2.540(5)
C(1)-H(1A)	0.9900	Na(1)-O(5)#2	2.725(5)
C(1)-H(1B)	0.9900	Na(1)-Mo(5)	3.415(2)
C(2)-C(3)	1.364(18)	Mo(5)-O(40)	1.660(5)
C(2)-H(2A)	0.9900	Mo(5)-O(17)	1.944(5)
C(2)-H(2B)	0.9900	Mo(5)-O(21)	1.951(5)
C(3)-C(4)	1.464(15)	Mo(5)-O(30)	2.122(5)
C(3)-H(3A)	0.9900	Mo(5)-O(28)	2.129(5)
C(3)-H(3B)	0.9900	Mo(5)-O(24)	2.258(4)

## Experimenteller Teil

Mo(5)-Mo(6)	2.5699(9)	C(20)-H(20B)	0.9900
O(17)-Li(3)#6	1.89(2)	C(21)-H(21A)	0.9900
O(17)-Mo(6)	1.917(5)	C(21)-H(21B)	0.9900
Mo(6)-O(20)	1.679(5)	O(16)-C(11)	1.401(11)
Mo(6)-O(21)	1.924(5)	O(16)-C(10)	1.455(13)
Mo(6)-O(18)	2.077(5)	O(16)-Li(1)#3	1.947(15)
Mo(6)-O(19)	2.096(5)	C(9)-C(10)	1.443(16)
Mo(6)-O(25)	2.271(4)	C(9)-C(12)	1.533(15)
O(18)-C(16)	1.283(9)	C(9)-H(9A)	0.9900
O(19)-C(14)	1.292(8)	C(9)-H(9B)	0.9900
C(13)-C(14)	1.517(10)	C(10)-H(10A)	0.9900
C(13)-H(13A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9800	C(11)-C(12)	1.513(12)
C(13)-H(13C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9900
C(14)-C(15)	1.359(11)	C(11)-H(11B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.365(11)	C(12)-H(12A)	0.9900
C(15)-H(15)	0.9500	C(12)-H(12B)	0.9900
C(16)-C(17)	1.505(11)	C(51)-C(55)	1.477(16)
C(17)-H(17A)	0.9800	C(51)-C(54)	1.483(16)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(51)-H(51A)	0.9900
C(17)-H(17C)	0.9800	C(51)-H(51B)	0.9900
O(24)-C(26)	1.270(7)	C(55)-O(52)	1.441(15)
O(25)-C(26)	1.261(7)	C(55)-H(55A)	0.9900
C(26)-C(27)	1.493(8)	C(55)-H(55B)	0.9900
C(27)-H(27A)	0.9800	O(52)-C(53)	1.436(14)
C(27)-H(27B)	0.9800	C(53)-C(54)	1.502(15)
C(27)-H(27C)	0.9800	C(53)-H(53A)	0.9900
O(28)-C(28)	1.260(10)	C(53)-H(53B)	0.9900
O(29)-C(28)	1.244(9)	C(54)-H(54A)	0.9900
C(28)-C(29)	1.521(10)	C(54)-H(54B)	0.9900
C(29)-H(29A)	0.9800		
C(29)-H(29B)	0.9800	O(4)-Mo(1)-O(1)	105.9(2)
C(29)-H(29C)	0.9800	O(4)-Mo(1)-O(3)	102.38(19)
O(30)-C(30)	1.277(10)	O(1)-Mo(1)-O(3)	101.14(19)
O(31)-C(30)	1.240(9)	O(4)-Mo(1)-O(2)	98.85(18)
O(31)-Li(3)#6	1.928(18)	O(1)-Mo(1)-O(2)	96.58(18)
C(30)-C(31)	1.494(12)	O(3)-Mo(1)-O(2)	147.26(16)
C(31)-H(31A)	0.9800	O(4)-Mo(1)-O(11)#1	160.74(17)
C(31)-H(31B)	0.9800	O(1)-Mo(1)-O(11)#1	92.78(17)
C(31)-H(31C)	0.9800	O(3)-Mo(1)-O(11)#1	77.84(15)
O(32)-C(34)	1.398(5)	O(2)-Mo(1)-O(11)#1	73.99(14)
O(32)-C(35)	1.430(5)	O(4)-Mo(1)-O(7)#1	89.40(17)
O(32)-Li(3)#6	1.911(16)	O(1)-Mo(1)-O(7)#1	162.14(17)
C(32)-C(33)	1.499(5)	O(3)-Mo(1)-O(7)#1	83.99(15)
C(32)-C(34)	1.518(5)	O(2)-Mo(1)-O(7)#1	71.54(14)
C(32)-H(32A)	0.9900	O(11)#1-Mo(1)-O(7)#1	71.41(13)
C(32)-H(32B)	0.9900	O(4)-Mo(1)-Mo(2)	133.46(14)
C(33)-C(35)	1.492(5)	O(1)-Mo(1)-Mo(2)	83.93(14)
C(33)-H(33A)	0.9900	O(3)-Mo(1)-Mo(2)	120.52(12)
C(33)-H(33B)	0.9900	O(2)-Mo(1)-Mo(2)	34.69(11)
C(34)-H(34A)	0.9900	O(11)#1-Mo(1)-Mo(2)	42.69(9)
C(34)-H(34B)	0.9900	O(7)#1-Mo(1)-Mo(2)	78.80(9)
C(35)-H(35A)	0.9900	Mo(1)-O(1)-Na(1)#2	127.6(2)
C(35)-H(35B)	0.9900	Mo(2)-O(2)-Mo(1)	109.16(18)
O(33)-C(39)	1.361(13)	Mo(2)-O(2)-Mo(3)	110.64(16)
O(33)-C(36)	1.403(12)	Mo(1)-O(2)-Mo(3)	104.13(17)
C(36)-C(37)	1.474(13)	Mo(1)-O(3)-Mo(4)#1	117.2(2)
C(36)-H(36A)	0.9900	Mo(1)-O(4)-Li(1)#3	142.7(4)
C(36)-H(36B)	0.9900	O(5)-Mo(2)-O(6)	106.3(2)
C(37)-C(38)	1.415(14)	O(5)-Mo(2)-O(7)	100.81(18)
C(37)-H(37A)	0.9900	O(6)-Mo(2)-O(7)	97.01(17)
C(37)-H(37B)	0.9900	O(5)-Mo(2)-O(2)	101.18(18)
C(38)-C(39)	1.475(15)	O(6)-Mo(2)-O(2)	97.32(17)
C(38)-H(38A)	0.9900	O(7)-Mo(2)-O(2)	149.11(17)
C(38)-H(38B)	0.9900	O(5)-Mo(2)-O(11)#1	96.10(17)
C(39)-H(39A)	0.9900	O(6)-Mo(2)-O(11)#1	157.55(17)
C(39)-H(39B)	0.9900	O(7)-Mo(2)-O(11)#1	78.07(15)
O(22)-C(19)	1.416(12)	O(2)-Mo(2)-O(11)#1	78.26(15)
O(22)-C(21)	1.448(13)	O(5)-Mo(2)-O(11)	171.77(17)
C(18)-C(20)	1.451(17)	O(6)-Mo(2)-O(11)	81.88(16)
C(18)-C(19)	1.552(15)	O(7)-Mo(2)-O(11)	77.59(15)
C(18)-H(18A)	0.9900	O(2)-Mo(2)-O(11)	77.53(15)
C(18)-H(18B)	0.9900	O(11)#1-Mo(2)-O(11)	75.67(14)
C(19)-H(19A)	0.9900	O(5)-Mo(2)-Mo(1)	88.40(14)
C(19)-H(19B)	0.9900	O(6)-Mo(2)-Mo(1)	133.47(13)
C(20)-C(21)	1.395(13)	O(7)-Mo(2)-Mo(1)	123.82(12)
C(20)-H(20A)	0.9900	O(2)-Mo(2)-Mo(1)	36.15(11)

O(11)#1-Mo(2)-Mo(1)	45.77(10)	O(14)-C(1)-C(2)	103.4(12)
O(11)-Mo(2)-Mo(1)	85.90(9)	O(14)-C(1)-H(1A)	111.1
O(5)-Mo(2)-Mo(3)#1	88.40(14)	C(2)-C(1)-H(1A)	111.1
O(6)-Mo(2)-Mo(3)#1	132.91(13)	O(14)-C(1)-H(1B)	111.1
O(7)-Mo(2)-Mo(3)#1	35.90(11)	C(2)-C(1)-H(1B)	111.1
O(2)-Mo(2)-Mo(3)#1	123.92(11)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.1
O(11)#1-Mo(2)-Mo(3)#1	45.69(10)	C(3)-C(2)-C(1)	111.0(15)
O(11)-Mo(2)-Mo(3)#1	85.70(9)	C(3)-C(2)-H(2A)	109.4
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)#1	90.25(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.4
Mo(2)-O(5)-Na(1)#2	123.1(2)	C(3)-C(2)-H(2B)	109.4
Mo(2)-O(6)-Mo(4)	116.6(2)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.4
Mo(2)-O(7)-Mo(3)#1	109.70(17)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
Mo(2)-O(7)-Mo(1)#1	110.42(17)	C(2)-C(3)-C(4)	104.4(13)
Mo(3)#1-O(7)-Mo(1)#1	103.62(17)	C(2)-C(3)-H(3A)	110.9
O(8)-Mo(3)-O(9)	105.9(2)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.9
O(8)-Mo(3)-O(10)	103.53(19)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.9
O(9)-Mo(3)-O(10)	101.07(18)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.9
O(8)-Mo(3)-O(7)#1	98.44(17)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.9
O(9)-Mo(3)-O(7)#1	95.58(18)	O(14)-C(4)-C(3)	106.5(10)
O(10)-Mo(3)-O(7)#1	147.43(16)	O(14)-C(4)-H(4A)	110.4
O(8)-Mo(3)-O(2)	90.91(17)	C(3)-C(4)-H(4A)	110.4
O(9)-Mo(3)-O(2)	160.51(17)	O(14)-C(4)-H(4B)	110.4
O(10)-Mo(3)-O(2)	83.98(15)	C(3)-C(4)-H(4B)	110.4
O(7)#1-Mo(3)-O(2)	71.82(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.6
O(8)-Mo(3)-O(11)	162.20(17)	O(29)-Li(2)-O(21)	102.3(8)
O(9)-Mo(3)-O(11)	90.90(17)	O(29)-Li(2)-O(23)#6	115.4(9)
O(10)-Mo(3)-O(11)	78.26(15)	O(21)-Li(2)-O(23)#6	117.2(8)
O(7)#1-Mo(3)-O(11)	73.65(14)	O(29)-Li(2)-O(22)	107.6(8)
O(2)-Mo(3)-O(11)	71.55(13)	O(21)-Li(2)-O(22)	108.1(8)
O(8)-Mo(3)-Mo(2)#1	132.67(14)	O(23)#6-Li(2)-O(22)	105.7(9)
O(9)-Mo(3)-Mo(2)#1	82.48(14)	O(29)-Li(2)-C(28)	21.2(3)
O(10)-Mo(3)-Mo(2)#1	120.77(12)	O(21)-Li(2)-C(28)	85.8(6)
O(7)#1-Mo(3)-Mo(2)#1	34.40(11)	O(23)#6-Li(2)-C(28)	136.1(8)
O(2)-Mo(3)-Mo(2)#1	78.84(9)	O(22)-Li(2)-C(28)	100.8(7)
O(11)-Mo(3)-Mo(2)#1	42.52(9)	O(29)-Li(2)-Mo(5)	73.3(6)
Mo(3)-O(8)-Li(1)#3	140.9(4)	O(21)-Li(2)-Mo(5)	29.3(3)
Mo(3)-O(9)-Na(1)#4	129.7(2)	O(23)#6-Li(2)-Mo(5)	127.8(8)
Mo(3)-O(10)-Mo(4)	116.8(2)	O(22)-Li(2)-Mo(5)	120.8(6)
Mo(2)#1-O(11)-Mo(1)#1	91.54(14)	C(28)-Li(2)-Mo(5)	58.8(4)
Mo(2)#1-O(11)-Mo(3)	91.79(14)	O(17)#6-Li(3)-O(33)	114.3(10)
Mo(1)#1-O(11)-Mo(3)	163.17(18)	O(17)#6-Li(3)-O(32)#6	112.3(12)
Mo(2)#1-O(11)-Mo(2)	104.33(14)	O(33)-Li(3)-O(32)#6	111.5(11)
Mo(1)#1-O(11)-Mo(2)	97.73(14)	O(17)#6-Li(3)-O(31)#6	98.3(10)
Mo(3)-O(11)-Mo(2)	97.41(14)	O(33)-Li(3)-O(31)#6	109.4(11)
Mo(2)#1-O(11)-Mo(4)	164.19(18)	O(32)#6-Li(3)-O(31)#6	110.2(10)
Mo(1)#1-O(11)-Mo(4)	86.24(12)	C(25)-O(23)-C(22)	105.4(7)
Mo(3)-O(11)-Mo(4)	86.07(12)	C(25)-O(23)-Li(2)#6	124.0(9)
Mo(2)-O(11)-Mo(4)	91.48(13)	C(22)-O(23)-Li(2)#6	129.8(9)
O(12)-Mo(4)-O(13)	105.8(2)	O(23)-C(22)-C(23)	103.6(7)
O(12)-Mo(4)-O(3)#1	103.19(18)	O(23)-C(22)-H(22A)	111.0
O(13)-Mo(4)-O(3)#1	98.27(19)	C(23)-C(22)-H(22A)	111.0
O(12)-Mo(4)-O(10)	103.81(19)	O(23)-C(22)-H(22B)	111.0
O(13)-Mo(4)-O(10)	96.27(18)	C(23)-C(22)-H(22B)	111.0
O(3)#1-Mo(4)-O(10)	144.38(16)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.0
O(12)-Mo(4)-O(6)	92.49(18)	C(24)-C(23)-C(22)	102.9(8)
O(13)-Mo(4)-O(6)	161.68(17)	C(24)-C(23)-H(23A)	111.2
O(3)#1-Mo(4)-O(6)	77.97(16)	C(22)-C(23)-H(23A)	111.2
O(10)-Mo(4)-O(6)	78.08(16)	C(24)-C(23)-H(23B)	111.2
O(12)-Mo(4)-O(11)	162.49(17)	C(22)-C(23)-H(23B)	111.2
O(13)-Mo(4)-O(11)	91.70(16)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.1
O(3)#1-Mo(4)-O(11)	73.60(14)	C(25)-C(24)-C(23)	106.7(9)
O(10)-Mo(4)-O(11)	73.63(14)	C(25)-C(24)-H(24A)	110.4
O(6)-Mo(4)-O(11)	70.01(13)	C(23)-C(24)-H(24A)	110.4
Mo(4)-O(13)-Na(1)#4	130.4(2)	C(25)-C(24)-H(24B)	110.4
O(16)#5-Li(1)-O(14)	117.1(7)	C(23)-C(24)-H(24B)	110.4
O(16)#5-Li(1)-O(15)#5	97.6(6)	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.6
O(14)-Li(1)-O(15)#5	93.4(6)	O(23)-C(25)-C(24)	105.7(9)
O(16)#5-Li(1)-O(8)#5	110.7(7)	O(23)-C(25)-H(25A)	110.6
O(14)-Li(1)-O(8)#5	130.1(7)	C(24)-C(25)-H(25A)	110.6
O(15)#5-Li(1)-O(8)#5	94.0(6)	O(23)-C(25)-H(25B)	110.6
O(16)#5-Li(1)-O(4)#5	91.4(6)	C(24)-C(25)-H(25B)	110.6
O(14)-Li(1)-O(4)#5	85.0(6)	H(25A)-C(25)-H(25B)	108.7
O(15)#5-Li(1)-O(4)#5	170.5(7)	C(5)-O(15)-C(8)	108.3(8)
O(8)#5-Li(1)-O(4)#5	80.0(4)	C(5)-O(15)-Li(1)#3	117.9(8)
C(1)-O(14)-C(4)	106.8(8)	C(8)-O(15)-Li(1)#3	123.7(7)
C(1)-O(14)-Li(1)	128.2(7)	O(15)-C(5)-C(6)	106.7(9)
C(4)-O(14)-Li(1)	125.0(8)	O(15)-C(5)-H(5A)	110.4

## Experimenteller Teil

C(6)-C(5)-H(5A)	110.4	Mo(6)-Mo(5)-Li(2)	74.5(2)
O(15)-C(5)-H(5B)	110.4	O(40)-Mo(5)-Na(1)	126.19(17)
C(6)-C(5)-H(5B)	110.4	O(17)-Mo(5)-Na(1)	112.80(15)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.6	O(21)-Mo(5)-Na(1)	110.27(15)
C(7)-C(6)-C(5)	105.4(10)	O(30)-Mo(5)-Na(1)	47.19(14)
C(7)-C(6)-H(6A)	110.7	O(28)-Mo(5)-Na(1)	44.92(14)
C(5)-C(6)-H(6A)	110.7	O(24)-Mo(5)-Na(1)	45.14(11)
C(7)-C(6)-H(6B)	110.7	Mo(6)-Mo(5)-Na(1)	130.97(5)
C(5)-C(6)-H(6B)	110.7	Li(2)-Mo(5)-Na(1)	101.1(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.8	Li(3)#6-O(17)-Mo(6)	145.9(5)
C(6)-C(7)-C(8)	99.9(8)	Li(3)#6-O(17)-Mo(5)	128.9(6)
C(6)-C(7)-H(7A)	111.8	Mo(6)-O(17)-Mo(5)	83.5(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	111.8	O(20)-Mo(6)-O(17)	103.6(3)
C(6)-C(7)-H(7B)	111.8	O(20)-Mo(6)-O(21)	105.5(2)
C(8)-C(7)-H(7B)	111.8	O(17)-Mo(6)-O(21)	96.5(2)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	O(20)-Mo(6)-O(18)	95.9(3)
O(15)-C(8)-C(7)	106.9(8)	O(17)-Mo(6)-O(18)	158.5(2)
O(15)-C(8)-H(8A)	110.4	O(21)-Mo(6)-O(18)	86.9(2)
C(7)-C(8)-H(8A)	110.4	O(20)-Mo(6)-O(19)	94.1(2)
O(15)-C(8)-H(8B)	110.4	O(17)-Mo(6)-O(19)	84.6(2)
C(7)-C(8)-H(8B)	110.4	O(21)-Mo(6)-O(19)	159.4(2)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.6	O(18)-Mo(6)-O(19)	84.9(2)
O(24)-Na(1)-O(28)	68.10(16)	O(20)-Mo(6)-O(25)	170.49(19)
O(24)-Na(1)-O(13)#7	84.65(16)	O(17)-Mo(6)-O(25)	81.35(18)
O(28)-Na(1)-O(13)#7	149.69(18)	O(21)-Mo(6)-O(25)	81.69(18)
O(24)-Na(1)-O(30)	66.50(16)	O(18)-Mo(6)-O(25)	78.09(18)
O(28)-Na(1)-O(30)	64.83(19)	O(19)-Mo(6)-O(25)	78.15(17)
O(13)#7-Na(1)-O(30)	92.83(18)	O(20)-Mo(6)-Mo(5)	103.76(16)
O(24)-Na(1)-O(9)#7	149.38(17)	O(17)-Mo(6)-Mo(5)	48.73(14)
O(28)-Na(1)-O(9)#7	122.32(18)	O(21)-Mo(6)-Mo(5)	48.90(14)
O(13)#7-Na(1)-O(9)#7	75.61(15)	O(18)-Mo(6)-Mo(5)	134.80(15)
O(30)-Na(1)-O(9)#7	91.02(16)	O(19)-Mo(6)-Mo(5)	132.56(15)
O(24)-Na(1)-O(1)#2	85.74(15)	O(25)-Mo(6)-Mo(5)	85.62(11)
O(28)-Na(1)-O(1)#2	111.79(18)	C(16)-O(18)-Mo(6)	129.2(6)
O(13)#7-Na(1)-O(1)#2	77.68(16)	C(14)-O(19)-Mo(6)	128.5(6)
O(30)-Na(1)-O(1)#2	151.51(17)	C(14)-C(13)-H(13A)	109.5
O(9)#7-Na(1)-O(1)#2	111.95(15)	C(14)-C(13)-H(13B)	109.5
O(24)-Na(1)-O(5)#2	142.45(17)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
O(28)-Na(1)-O(5)#2	95.55(16)	C(14)-C(13)-H(13C)	109.5
O(13)#7-Na(1)-O(5)#2	114.48(16)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
O(30)-Na(1)-O(5)#2	138.33(18)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
O(9)#7-Na(1)-O(5)#2	68.05(14)	O(19)-C(14)-C(15)	125.5(8)
O(1)#2-Na(1)-O(5)#2	68.76(14)	O(19)-C(14)-C(13)	112.6(8)
O(24)-Na(1)-Mo(5)	41.28(11)	C(15)-C(14)-C(13)	121.9(8)
O(28)-Na(1)-Mo(5)	38.23(12)	C(14)-C(15)-C(16)	126.2(8)
O(13)#7-Na(1)-Mo(5)	111.73(12)	C(14)-C(15)-H(15)	116.9
O(30)-Na(1)-Mo(5)	38.27(12)	C(16)-C(15)-H(15)	116.9
O(9)#7-Na(1)-Mo(5)	127.07(13)	O(18)-C(16)-C(15)	125.6(9)
O(1)#2-Na(1)-Mo(5)	120.89(12)	O(18)-C(16)-C(17)	114.3(8)
O(5)#2-Na(1)-Mo(5)	133.76(12)	C(15)-C(16)-C(17)	120.1(8)
O(40)-Mo(5)-O(17)	103.9(3)	C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
O(40)-Mo(5)-O(21)	104.2(3)	C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
O(17)-Mo(5)-O(21)	94.7(2)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
O(40)-Mo(5)-O(30)	97.3(3)	C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
O(17)-Mo(5)-O(30)	89.8(2)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
O(21)-Mo(5)-O(30)	156.3(2)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
O(40)-Mo(5)-O(28)	96.5(2)	C(26)-O(24)-Mo(5)	122.4(4)
O(17)-Mo(5)-O(28)	157.07(19)	C(26)-O(24)-Na(1)	144.0(4)
O(21)-Mo(5)-O(28)	90.3(2)	Mo(5)-O(24)-Na(1)	93.59(16)
O(30)-Mo(5)-O(28)	77.14(19)	C(26)-O(25)-Mo(6)	122.2(4)
O(40)-Mo(5)-O(24)	171.33(19)	O(25)-C(26)-O(24)	123.9(6)
O(17)-Mo(5)-O(24)	82.18(17)	O(25)-C(26)-C(27)	118.2(6)
O(21)-Mo(5)-O(24)	81.23(18)	O(24)-C(26)-C(27)	117.9(6)
O(30)-Mo(5)-O(24)	76.35(18)	C(26)-C(27)-H(27A)	109.5
O(28)-Mo(5)-O(24)	76.52(16)	C(26)-C(27)-H(27B)	109.5
O(40)-Mo(5)-Mo(6)	102.81(16)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(17)-Mo(5)-Mo(6)	47.81(15)	C(26)-C(27)-H(27C)	109.5
O(21)-Mo(5)-Mo(6)	48.00(14)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
O(30)-Mo(5)-Mo(6)	136.16(15)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
O(28)-Mo(5)-Mo(6)	137.10(14)	C(28)-O(28)-Mo(5)	127.0(5)
O(24)-Mo(5)-Mo(6)	85.86(11)	C(28)-O(28)-Na(1)	134.2(5)
O(40)-Mo(5)-Li(2)	90.4(4)	Mo(5)-O(28)-Na(1)	96.8(2)
O(17)-Mo(5)-Li(2)	122.2(3)	C(28)-O(29)-Li(2)	125.6(7)
O(21)-Mo(5)-Li(2)	28.1(3)	O(29)-C(28)-O(28)	125.1(8)
O(30)-Mo(5)-Li(2)	144.3(3)	O(29)-C(28)-C(29)	118.0(9)
O(28)-Mo(5)-Li(2)	67.4(3)	O(28)-C(28)-C(29)	116.8(8)
O(24)-Mo(5)-Li(2)	91.5(3)	O(29)-C(28)-Li(2)	33.1(5)

O(28)-C(28)-Li(2)	97.7(6)	C(21)-O(22)-Li(2)	110.2(9)
C(29)-C(28)-Li(2)	141.6(9)	C(20)-C(18)-C(19)	97.6(10)
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5	C(20)-C(18)-H(18A)	112.2
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5	C(19)-C(18)-H(18A)	112.2
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(20)-C(18)-H(18B)	112.2
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5	C(19)-C(18)-H(18B)	112.2
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.8
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	O(22)-C(19)-C(18)	106.9(10)
C(30)-O(30)-Mo(5)	129.6(5)	O(22)-C(19)-H(19A)	110.3
C(30)-O(30)-Na(1)	132.3(6)	C(18)-C(19)-H(19A)	110.3
Mo(5)-O(30)-Na(1)	94.5(2)	O(22)-C(19)-H(19B)	110.3
C(30)-O(31)-Li(3)#6	125.4(8)	C(18)-C(19)-H(19B)	110.3
O(31)-C(30)-O(30)	125.3(9)	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.6
O(31)-C(30)-C(31)	120.7(9)	C(21)-C(20)-C(18)	111.6(15)
O(30)-C(30)-C(31)	114.0(8)	C(21)-C(20)-H(20A)	109.3
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5	C(18)-C(20)-H(20A)	109.3
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20B)	109.3
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	C(18)-C(20)-H(20B)	109.3
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.0
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	C(20)-C(21)-O(22)	104.4(13)
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	C(20)-C(21)-H(21A)	110.9
C(34)-O(32)-C(35)	106.7(6)	O(22)-C(21)-H(21A)	110.9
C(34)-O(32)-Li(3)#6	129.7(9)	C(20)-C(21)-H(21B)	110.9
C(35)-O(32)-Li(3)#6	121.3(8)	O(22)-C(21)-H(21B)	110.9
C(33)-C(32)-C(34)	101.6(7)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.9
C(33)-C(32)-H(32A)	111.5	Li(2)-O(21)-Mo(6)	146.8(5)
C(34)-C(32)-H(32A)	111.5	Li(2)-O(21)-Mo(5)	122.7(5)
C(33)-C(32)-H(32B)	111.5	Mo(6)-O(21)-Mo(5)	83.1(2)
C(34)-C(32)-H(32B)	111.5	C(11)-O(16)-C(10)	106.3(8)
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.3	C(11)-O(16)-Li(1)#3	125.5(8)
C(35)-C(33)-C(32)	101.2(7)	C(10)-O(16)-Li(1)#3	125.2(8)
C(35)-C(33)-H(33A)	111.5	C(10)-C(9)-C(12)	106.1(10)
C(32)-C(33)-H(33A)	111.5	C(10)-C(9)-H(9A)	110.5
C(35)-C(33)-H(33B)	111.5	C(12)-C(9)-H(9A)	110.5
C(32)-C(33)-H(33B)	111.5	C(10)-C(9)-H(9B)	110.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.3	C(12)-C(9)-H(9B)	110.5
O(32)-C(34)-C(32)	109.2(6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.7
O(32)-C(34)-H(34A)	109.8	C(9)-C(10)-O(16)	99.4(13)
C(32)-C(34)-H(34A)	109.8	C(9)-C(10)-H(10A)	111.9
O(32)-C(34)-H(34B)	109.8	O(16)-C(10)-H(10A)	111.9
C(32)-C(34)-H(34B)	109.8	C(9)-C(10)-H(10B)	111.9
H(34A)-C(34)-H(34B)	108.3	O(16)-C(10)-H(10B)	111.9
O(32)-C(35)-C(33)	108.2(7)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.6
O(32)-C(35)-H(35A)	110.1	O(16)-C(11)-C(12)	106.9(9)
C(33)-C(35)-H(35A)	110.1	O(16)-C(11)-H(11A)	110.3
O(32)-C(35)-H(35B)	110.1	C(12)-C(11)-H(11A)	110.3
C(33)-C(35)-H(35B)	110.1	O(16)-C(11)-H(11B)	110.3
H(35A)-C(35)-H(35B)	108.4	C(12)-C(11)-H(11B)	110.3
C(39)-O(33)-C(36)	107.5(9)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.6
C(39)-O(33)-Li(3)	120.3(10)	C(11)-C(12)-C(9)	100.5(8)
C(36)-O(33)-Li(3)	115.3(12)	C(11)-C(12)-H(12A)	111.7
O(33)-C(36)-C(37)	106.8(9)	C(9)-C(12)-H(12A)	111.7
O(33)-C(36)-H(36A)	110.4	C(11)-C(12)-H(12B)	111.7
C(37)-C(36)-H(36A)	110.4	C(9)-C(12)-H(12B)	111.7
O(33)-C(36)-H(36B)	110.4	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.4
C(37)-C(36)-H(36B)	110.4	C(55)-C(51)-C(54)	102.0(9)
H(36A)-C(36)-H(36B)	108.6	C(55)-C(51)-H(51A)	111.4
C(38)-C(37)-C(36)	103.4(10)	C(54)-C(51)-H(51A)	111.4
C(38)-C(37)-H(37A)	111.1	C(55)-C(51)-H(51B)	111.4
C(36)-C(37)-H(37A)	111.1	C(54)-C(51)-H(51B)	111.4
C(38)-C(37)-H(37B)	111.1	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.2
C(36)-C(37)-H(37B)	111.1	O(52)-C(55)-C(51)	111.7(10)
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.0	O(52)-C(55)-H(55A)	109.3
C(37)-C(38)-C(39)	103.9(10)	C(51)-C(55)-H(55A)	109.3
C(37)-C(38)-H(38A)	111.0	O(52)-C(55)-H(55B)	109.3
C(39)-C(38)-H(38A)	111.0	C(51)-C(55)-H(55B)	109.3
C(37)-C(38)-H(38B)	111.0	H(55A)-C(55)-H(55B)	107.9
C(39)-C(38)-H(38B)	111.0	C(53)-O(52)-C(55)	107.1(10)
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.0	O(52)-C(53)-C(54)	106.3(10)
O(33)-C(39)-C(38)	109.1(9)	O(52)-C(53)-H(53A)	110.5
O(33)-C(39)-H(39A)	109.9	C(54)-C(53)-H(53A)	110.5
C(38)-C(39)-H(39A)	109.9	O(52)-C(53)-H(53B)	110.5
O(33)-C(39)-H(39B)	109.9	C(54)-C(53)-H(53B)	110.5
C(38)-C(39)-H(39B)	109.9	H(53A)-C(53)-H(53B)	108.7
H(39A)-C(39)-H(39B)	108.3	C(51)-C(54)-C(53)	107.5(10)
C(19)-O(22)-C(21)	108.8(10)	C(51)-C(54)-H(54A)	110.2
C(19)-O(22)-Li(2)	120.0(8)	C(53)-C(54)-H(54A)	110.2

## Experimenteller Teil

---

C(51)-C(54)-H(54B)	110.2
C(53)-C(54)-H(54B)	110.2
H(54A)-C(54)-H(54B)	108.5

---

Symmetry transformations used to generate  
equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1 #2 -x+1,-  
y+2,-z #3 x+1,y,z #4 x,y,z+1 #5 x-1,y,z #6  
-x+1,-y+1,-z #7 x,y,z-1

**I.5.7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Oxim**

Hinterlegungs-Nr CCDC	220299	
Summenformel	$C_{10}H_{14}N_6O_2$	
Molmasse	250.27	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 15.5105(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.4885(8)$ Å	$\beta = 108.539(2)^\circ$
	$c = 17.5240(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2445.2(4)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Dichte (berechnet)	1.360 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.100 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1056	
Kristallgröße	0.60 x 0.40 x 0.40 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.45 to 32.64°	
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -14 \leq k \leq 14, -26 \leq l \leq 26$	
Anzahl gemessener Reflexe	32698	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4466 [R(int) = 0.0507]	
Vollständigkeit von $\theta = 32.64^\circ$	99.6 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F_2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	4466 / 0 / 211	
Goodness-of-fit an $F_2$	0.695	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0436, wR2 = 0.1280$	
R-Werte (insgesamt)	$R1 = 0.0560, wR2 = 0.1387$	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.394 und -0.207 eÅ <sup>-3</sup>	

## Experimenteller Teil

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(5)	408(1)	3230(1)	9268(1)	27(1)
C(6)	-260(1)	3198(1)	9614(1)	26(1)
N(6)	-932(1)	4070(1)	9241(1)	30(1)
C(9)	-302(1)	2330(1)	10279(1)	27(1)
C(10)	1249(1)	2423(1)	9495(1)	32(1)
C(7)	143(1)	4170(1)	8646(1)	33(1)
C(8)	-682(1)	4677(1)	8637(1)	35(1)
N(3)	2165(1)	7140(1)	7938(1)	27(1)
C(1)	2792(1)	6268(1)	8435(1)	26(1)
N(2)	3436(1)	5933(1)	8119(1)	32(1)
C(4)	2806(1)	5716(1)	9209(1)	27(1)
C(5)	1370(1)	7767(1)	8076(1)	33(1)
C(2)	2434(1)	7365(1)	7276(1)	35(1)
C(3)	3212(1)	6612(1)	7396(1)	38(1)
O(2)	91(1)	713(1)	11225(1)	32(1)
N(1)	2178(1)	5957(1)	9517(1)	27(1)
N(4)	313(1)	1433(1)	10620(1)	26(1)
O(1)	2365(1)	5304(1)	10258(1)	32(1)

## Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

N(5)-C(6)	1.3572(11)	C(6)-C(9)-H(9)	117.1(8)
N(5)-C(7)	1.3668(12)	N(5)-C(10)-H(10C)	111.6(8)
N(5)-C(10)	1.4539(11)	N(5)-C(10)-H(10B)	109.5(8)
C(6)-N(6)	1.3294(11)	H(10C)-C(10)-H(10B)	111.2(11)
C(6)-C(9)	1.4451(12)	N(5)-C(10)-H(10A)	107.1(7)
N(6)-C(8)	1.3663(13)	H(10C)-C(10)-H(10A)	111.6(11)
C(9)-N(4)	1.2757(11)	H(10B)-C(10)-H(10A)	105.7(11)
C(9)-H(9)	0.964(13)	C(8)-C(7)-N(5)	106.42(8)
C(10)-H(10C)	0.950(14)	C(8)-C(7)-H(7)	133.1(8)
C(10)-H(10B)	0.946(13)	N(5)-C(7)-H(7)	120.5(8)
C(10)-H(10A)	1.014(14)	C(7)-C(8)-N(6)	109.85(8)
C(7)-C(8)	1.3628(14)	C(7)-C(8)-H(8)	127.4(8)
C(7)-H(7)	0.989(12)	N(6)-C(8)-H(8)	122.7(8)
C(8)-H(8)	0.952(14)	C(1)-N(3)-C(2)	106.89(8)
N(3)-C(1)	1.3599(11)	C(1)-N(3)-C(5)	127.70(8)
N(3)-C(2)	1.3688(12)	C(2)-N(3)-C(5)	125.38(8)
N(3)-C(5)	1.4577(12)	N(2)-C(1)-N(3)	110.96(8)
C(1)-N(2)	1.3262(11)	N(2)-C(1)-C(4)	121.03(8)
C(1)-C(4)	1.4471(12)	N(3)-C(1)-C(4)	128.02(8)
N(2)-C(3)	1.3652(13)	C(1)-N(2)-C(3)	105.77(8)
C(4)-N(1)	1.2762(11)	N(1)-C(4)-C(1)	123.02(8)
C(4)-H(4)	0.954(12)	N(1)-C(4)-H(4)	123.5(7)
C(5)-H(5B)	0.964(14)	C(1)-C(4)-H(4)	113.5(7)
C(5)-H(5C)	0.961(13)	N(3)-C(5)-H(5B)	111.8(8)
C(5)-H(5A)	0.918(13)	N(3)-C(5)-H(5C)	112.2(7)
C(2)-C(3)	1.3599(15)	H(5B)-C(5)-H(5C)	105.3(11)
C(2)-H(2)	0.973(13)	N(3)-C(5)-H(5A)	105.2(8)
C(3)-H(3)	1.006(13)	H(5B)-C(5)-H(5A)	110.7(11)
O(2)-N(4)	1.3932(9)	H(5C)-C(5)-H(5A)	111.8(11)
O(2)-H(2A)	0.8400	C(3)-C(2)-N(3)	106.33(8)
N(1)-O(1)	1.3844(9)	C(3)-C(2)-H(2)	132.0(8)
O(1)-H(1)	0.8400	N(3)-C(2)-H(2)	121.7(8)
		C(2)-C(3)-N(2)	110.06(9)
C(6)-N(5)-C(7)	107.03(7)	C(2)-C(3)-H(3)	127.9(7)
C(6)-N(5)-C(10)	127.70(8)	N(2)-C(3)-H(3)	122.0(7)
C(7)-N(5)-C(10)	125.26(8)	N(4)-O(2)-H(2A)	109.5
N(6)-C(6)-N(5)	110.94(8)	C(4)-N(1)-O(1)	110.85(7)
N(6)-C(6)-C(9)	121.44(8)	C(9)-N(4)-O(2)	110.80(7)
N(5)-C(6)-C(9)	127.59(8)	N(1)-O(1)-H(1)	109.5
C(6)-N(6)-C(8)	105.76(8)		
N(4)-C(9)-C(6)	122.60(8)		
N(4)-C(9)-H(9)	120.2(8)		

**I.5.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>**

Hinterlegungs-Nr CCDC	261615	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub>	
Molmasse	388.43	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 20.2783(19) Å	α = 90°
	b = 7.6958(7) Å	β = 91.057(2)°
	c = 12.1880(11) Å	γ = 90°
Volumen	1901.7(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	1.357 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.085 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	808	
Kristallgröße	0.50 x 0.30 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.01 to 27.49°	
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl gemessener Reflexe	10964	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2157 [R(int) = 0.0525]	
Vollständigkeit von θ = 27.49°	98.9 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	2157 / 0 / 136	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.957	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0966	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1011	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.240 und -0.229 eÅ <sup>-3</sup>	

## Experimenteller Teil

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4127(1)	979(1)	9472(1)	29(1)
C(1)	4348(1)	1796(2)	10382(1)	25(1)
C(2)	4330(1)	1061(2)	11421(1)	28(1)
C(3)	4064(1)	-580(2)	11539(1)	32(1)
C(4)	3828(1)	-1422(2)	10617(1)	33(1)
C(5)	3874(1)	-601(2)	9610(1)	31(1)
N(2)	3282(1)	4149(1)	9380(1)	30(1)
C(6)	3807(1)	4576(2)	8785(1)	25(1)
C(7)	3763(1)	5005(2)	7681(1)	29(1)
C(8)	3152(1)	4999(2)	7164(1)	35(1)
C(9)	2609(1)	4543(2)	7763(1)	38(1)
C(10)	2696(1)	4130(2)	8859(1)	36(1)
C(11)	4449(1)	4707(2)	9393(1)	25(1)
C(12)	4659(1)	3523(2)	10205(1)	24(1)
N(3)	4796(1)	6145(1)	9186(1)	26(1)

## Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

N(1)-C(5)	1.3308(16)	C(2)-C(3)-H(3)	120.8
N(1)-C(1)	1.3447(15)	C(3)-C(4)-C(5)	118.75(13)
C(1)-C(2)	1.3882(16)	C(3)-C(4)-H(4)	120.6
C(1)-C(12)	1.4882(17)	C(5)-C(4)-H(4)	120.6
C(2)-C(3)	1.3818(18)	N(1)-C(5)-C(4)	124.14(12)
C(2)-H(2)	0.9500	N(1)-C(5)-H(5)	117.9
C(3)-C(4)	1.3752(18)	C(4)-C(5)-H(5)	117.9
C(3)-H(3)	0.9500	C(10)-N(2)-C(6)	116.94(11)
C(4)-C(5)	1.3846(17)	N(2)-C(6)-C(7)	123.13(11)
C(4)-H(4)	0.9500	N(2)-C(6)-C(11)	116.25(10)
C(5)-H(5)	0.9500	C(7)-C(6)-C(11)	120.46(11)
N(2)-C(10)	1.3375(15)	C(8)-C(7)-C(6)	118.89(12)
N(2)-C(6)	1.3395(15)	C(8)-C(7)-H(7)	120.6
C(6)-C(7)	1.3864(17)	C(6)-C(7)-H(7)	120.6
C(6)-C(11)	1.4903(16)	C(9)-C(8)-C(7)	118.62(12)
C(7)-C(8)	1.3792(17)	C(9)-C(8)-H(8)	120.7
C(7)-H(7)	0.9500	C(7)-C(8)-H(8)	120.7
C(8)-C(9)	1.3763(19)	C(8)-C(9)-C(10)	118.85(12)
C(8)-H(8)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	120.6
C(9)-C(10)	1.3814(18)	C(10)-C(9)-H(9)	120.6
C(9)-H(9)	0.9500	N(2)-C(10)-C(9)	123.55(13)
C(10)-H(10)	0.9500	N(2)-C(10)-H(10)	118.2
C(11)-N(3)	1.3386(16)	C(9)-C(10)-H(10)	118.2
C(11)-C(12)	1.4050(16)	N(3)-C(11)-C(12)	121.02(10)
C(12)-N(3)#1	1.3447(14)	N(3)-C(11)-C(6)	114.80(10)
N(3)-C(12)#1	1.3447(14)	C(12)-C(11)-C(6)	123.91(11)
		N(3)#1-C(12)-C(11)	120.12(11)
C(5)-N(1)-C(1)	116.54(10)	N(3)#1-C(12)-C(1)	115.78(10)
N(1)-C(1)-C(2)	123.16(12)	C(11)-C(12)-C(1)	123.86(10)
N(1)-C(1)-C(12)	115.74(10)	C(11)-N(3)-C(12)#1	118.82(10)
C(2)-C(1)-C(12)	121.00(11)		
C(3)-C(2)-C(1)	118.99(11)		
C(3)-C(2)-H(2)	120.5		
C(1)-C(2)-H(2)	120.5		
C(4)-C(3)-C(2)	118.41(12)		
C(4)-C(3)-H(3)	120.8		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+2

**I.5.9. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von Thiazol**

Hinterlegungs-Nr CCDC		
Summenformel	$C_{12}H_8N_2S$	
Molmasse	212.27	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pca2_1$	
Zelldimensionen	$a = 13.7485(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.0152(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 11.0815(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1982.92(11)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Dichte (berechnet)	1.422 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.288 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	880	
Kristallgröße	0.77 x 0.31 x 0.22 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.56 to 32.52°	
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20, -19 \leq k \leq 19, -16 \leq l \leq 16$	
Anzahl gemessener Reflexe	52060	
Symmetrieunabhängige Reflexe	7165 [R(int) = 0.0512]	
Vollständigkeit von $\theta = 32.52^\circ$	100.0 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	7165 / 1 / 272	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	1.040	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1376	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1394	
Restelektronendichte (max. und min.)	1.997 und -0.259 eÅ <sup>-3</sup>	

## Experimenteller Teil

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1149(1)	287(1)	428(2)	28(1)
C(2)	1730(2)	-376(2)	-250(2)	34(1)
C(3)	2136(2)	-1211(2)	345(3)	36(1)
C(4)	1943(2)	-1391(2)	1569(3)	35(1)
C(5)	1372(2)	-727(2)	2243(2)	34(1)
C(6)	972(1)	127(1)	1657(2)	26(1)
N(1)	376(1)	844(1)	2219(2)	27(1)
S(1)	526(1)	1383(1)	-39(1)	27(1)
C(7)	104(1)	1533(2)	1432(2)	25(1)
C(8)	-529(1)	2407(2)	1736(2)	28(1)
C(9)	-853(2)	2567(2)	2924(2)	31(1)
C(10)	-1441(2)	3417(2)	3142(2)	36(1)
C(11)	-1682(2)	4051(2)	2174(3)	40(1)
C(12)	-1344(2)	3813(2)	1054(3)	40(1)
N(3)	-765(1)	3009(2)	805(2)	34(1)
C(13)	2841(1)	2692(1)	380(2)	18(1)
C(14)	3503(1)	2076(1)	-248(2)	22(1)
C(15)	3885(1)	1233(1)	334(2)	24(1)
C(16)	3632(1)	999(1)	1529(2)	25(1)
C(17)	2978(1)	1606(1)	2157(2)	22(1)
C(18)	2584(1)	2469(1)	1577(2)	18(1)
N(2)	1938(1)	3154(1)	2104(1)	19(1)
S(2)	2227(1)	3788(1)	-94(1)	20(1)
C(19)	1703(1)	3871(1)	1340(2)	18(1)
C(20)	1069(1)	4740(1)	1655(2)	20(1)
C(21)	716(1)	4861(2)	2819(2)	25(1)
C(22)	161(2)	5725(2)	3083(2)	31(1)
C(23)	-23(2)	6429(2)	2171(2)	34(1)
C(24)	351(2)	6234(2)	1036(2)	36(1)
N(4)	893(1)	5410(1)	761(2)	29(1)

## Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

C(1)-C(2)	1.395(3)	C(17)-C(18)	1.402(2)
C(1)-C(6)	1.399(3)	C(17)-H(17)	0.9500
C(1)-S(1)	1.7428(19)	C(18)-N(2)	1.388(2)
C(2)-C(3)	1.389(3)	N(2)-C(19)	1.300(2)
C(2)-H(2)	0.9500	S(2)-C(19)	1.7484(17)
C(3)-C(4)	1.401(4)	C(19)-C(20)	1.471(2)
C(3)-H(3)	0.9500	C(20)-N(4)	1.342(2)
C(4)-C(5)	1.385(3)	C(20)-C(21)	1.387(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(21)-C(22)	1.390(3)
C(5)-C(6)	1.400(3)	C(21)-H(21)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500	C(22)-C(23)	1.388(3)
C(6)-N(1)	1.390(3)	C(22)-H(22)	0.9500
N(1)-C(7)	1.306(3)	C(23)-C(24)	1.382(4)
S(1)-C(7)	1.742(2)	C(23)-H(23)	0.9500
C(7)-C(8)	1.471(3)	C(24)-N(4)	1.340(3)
C(8)-N(3)	1.336(3)	C(24)-H(24)	0.9500
C(8)-C(9)	1.405(3)		
C(9)-C(10)	1.392(3)	C(2)-C(1)-C(6)	122.13(18)
C(9)-H(9)	0.9500	C(2)-C(1)-S(1)	128.83(17)
C(10)-C(11)	1.393(4)	C(6)-C(1)-S(1)	109.03(15)
C(10)-H(10)	0.9500	C(3)-C(2)-C(1)	117.2(2)
C(11)-C(12)	1.362(4)	C(3)-C(2)-H(2)	121.4
C(11)-H(11)	0.9500	C(1)-C(2)-H(2)	121.4
C(12)-N(3)	1.343(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.9(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(13)-C(14)	1.398(2)	C(4)-C(3)-H(3)	119.5
C(13)-C(18)	1.403(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.7(2)
C(13)-S(2)	1.7391(16)	C(5)-C(4)-H(4)	119.2
C(14)-C(15)	1.377(2)	C(3)-C(4)-H(4)	119.2
C(14)-H(14)	0.9500	C(4)-C(5)-C(6)	117.9(2)
C(15)-C(16)	1.403(3)	C(4)-C(5)-H(5)	121.1
C(15)-H(15)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	121.1
C(16)-C(17)	1.385(2)	N(1)-C(6)-C(1)	116.03(17)
C(16)-H(16)	0.9500	N(1)-C(6)-C(5)	123.9(2)

---

C(1)-C(6)-C(5)	120.09(19)
C(7)-N(1)-C(6)	109.31(18)
C(7)-S(1)-C(1)	88.68(10)
N(1)-C(7)-C(8)	123.19(19)
N(1)-C(7)-S(1)	116.95(15)
C(8)-C(7)-S(1)	119.87(15)
N(3)-C(8)-C(9)	124.05(19)
N(3)-C(8)-C(7)	114.9(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.10(19)
C(10)-C(9)-C(8)	117.7(2)
C(10)-C(9)-H(9)	121.2
C(8)-C(9)-H(9)	121.2
C(9)-C(10)-C(11)	118.4(2)
C(9)-C(10)-H(10)	120.8
C(11)-C(10)-H(10)	120.8
C(12)-C(11)-C(10)	119.0(2)
C(12)-C(11)-H(11)	120.5
C(10)-C(11)-H(11)	120.5
N(3)-C(12)-C(11)	124.6(2)
N(3)-C(12)-H(12)	117.7
C(11)-C(12)-H(12)	117.7
C(8)-N(3)-C(12)	116.2(2)
C(14)-C(13)-C(18)	121.06(15)
C(14)-C(13)-S(2)	129.47(13)
C(18)-C(13)-S(2)	109.47(12)
C(15)-C(14)-C(13)	118.14(16)
C(15)-C(14)-H(14)	120.9
C(13)-C(14)-H(14)	120.9
C(14)-C(15)-C(16)	121.40(17)
C(14)-C(15)-H(15)	119.3
C(16)-C(15)-H(15)	119.3
C(17)-C(16)-C(15)	120.73(16)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(16)-C(17)-C(18)	118.53(16)
C(16)-C(17)-H(17)	120.7
C(18)-C(17)-H(17)	120.7
N(2)-C(18)-C(17)	124.68(15)
N(2)-C(18)-C(13)	115.20(14)
C(17)-C(18)-C(13)	120.12(15)
C(19)-N(2)-C(18)	110.27(14)
C(13)-S(2)-C(19)	88.61(8)
N(2)-C(19)-C(20)	123.03(16)
N(2)-C(19)-S(2)	116.43(13)
C(20)-C(19)-S(2)	120.48(13)
N(4)-C(20)-C(21)	123.39(16)
N(4)-C(20)-C(19)	115.58(16)
C(21)-C(20)-C(19)	120.98(15)
C(20)-C(21)-C(22)	118.63(17)
C(20)-C(21)-H(21)	120.7
C(22)-C(21)-H(21)	120.7
C(23)-C(22)-C(21)	118.73(19)
C(23)-C(22)-H(22)	120.6
C(21)-C(22)-H(22)	120.6
C(24)-C(23)-C(22)	118.27(18)
C(24)-C(23)-H(23)	120.9
C(22)-C(23)-H(23)	120.9
N(4)-C(24)-C(23)	124.1(2)
N(4)-C(24)-H(24)	117.9
C(23)-C(24)-H(24)	117.9
C(24)-N(4)-C(20)	116.84(19)

---

**I.5.10. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von V(acac)<sub>3</sub>**

Hinterlegungs-Nr CCDC	230292	
Summenformel	C <sub>17.14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6.86</sub> V <sub>1.14</sub>	bzw. C <sub>120</sub> H <sub>168</sub> O <sub>48</sub> V <sub>8</sub>
Molmasse	398.01	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Zelldimensionen	a = 15.2469(3) Å	α = 90°
	b = 13.4061(3) Å	β = 90°
	c = 16.4383(4) Å	γ = 90°
Volumen	3360.01(13) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	7	
Dichte (berechnet)	1.377 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.614 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1456	
Kristallgröße	0.36 x 0.31 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Gemessener θ-Bereich	2.37 to 29.99°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Anzahl gemessener Reflexe	79857	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4898 [R(int) = 0.0658]	
Vollständigkeit von θ = 29.99°	100.0 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares an F <sub>2</sub>	
Daten / Unterdrückung / Parameter	4898 / 0 / 205	
Goodness-of-fit an F <sub>2</sub>	0.965	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0953	
R-Werte (insgesamt)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1030	
Restelektronendichte (max. und min.)	0.408 und -0.306 eÅ <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
V(1)	1417(1)	2703(1)	2452(1)	26(1)
O(3)	425(1)	1744(1)	2472(1)	34(1)
O(2)	2395(1)	3700(1)	2486(1)	34(1)
O(1)	2012(1)	1970(1)	3330(1)	35(1)
O(5)	935(1)	3396(1)	1485(1)	37(1)
O(4)	757(1)	3553(1)	3208(1)	35(1)
O(6)	2047(1)	1814(1)	1674(1)	34(1)
C(8)	-13(1)	3414(1)	3506(1)	36(1)
C(6)	-299(1)	1796(1)	2855(1)	33(1)
C(3)	3057(1)	3726(1)	2948(1)	35(1)
C(7)	-532(1)	2596(1)	3353(1)	41(1)
C(1)	2754(1)	2148(1)	3660(1)	40(1)
C(12)	944(1)	3124(1)	744(1)	41(1)
C(13)	1374(1)	2290(1)	447(1)	50(1)
C(11)	1920(1)	1693(1)	917(1)	39(1)
C(5)	3641(1)	4621(1)	2880(1)	49(1)
C(2)	3260(1)	2975(1)	3508(1)	48(1)
C(9)	-318(1)	4237(1)	4065(1)	56(1)
C(10)	-903(1)	920(1)	2761(1)	48(1)
C(15)	2443(1)	863(1)	524(1)	59(1)
C(14)	462(2)	3806(2)	167(1)	63(1)
C(4)	3056(2)	1365(2)	4259(1)	68(1)

### Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

V(1)-O(4)	1.9639(11)	C(4)-H(4A)	0.9800
V(1)-O(1)	1.9674(11)	C(4)-H(4B)	0.9800
V(1)-O(5)	1.9826(11)	C(4)-H(4C)	0.9800
V(1)-O(3)	1.9858(11)		
V(1)-O(6)	1.9947(11)	O(4)-V(1)-O(1)	93.56(5)
V(1)-O(2)	2.0037(12)	O(4)-V(1)-O(5)	92.61(5)
O(3)-C(6)	1.2715(19)	O(1)-V(1)-O(5)	173.25(5)
O(2)-C(3)	1.264(2)	O(4)-V(1)-O(3)	88.56(5)
O(1)-C(1)	1.278(2)	O(1)-V(1)-O(3)	90.91(5)
O(5)-C(12)	1.2705(19)	O(5)-V(1)-O(3)	91.98(5)
O(4)-C(8)	1.286(2)	O(4)-V(1)-O(6)	177.92(5)
O(6)-C(11)	1.2694(19)	O(1)-V(1)-O(6)	87.13(5)
C(8)-C(7)	1.376(2)	O(5)-V(1)-O(6)	86.80(5)
C(8)-C(9)	1.508(2)	O(3)-V(1)-O(6)	89.46(4)
C(6)-C(7)	1.396(2)	O(4)-V(1)-O(2)	88.66(5)
C(6)-C(10)	1.501(2)	O(1)-V(1)-O(2)	88.27(4)
C(3)-C(2)	1.398(2)	O(5)-V(1)-O(2)	89.14(5)
C(3)-C(5)	1.500(2)	O(3)-V(1)-O(2)	177.05(5)
C(7)-H(7)	0.9500	O(6)-V(1)-O(2)	93.33(5)
C(1)-C(2)	1.373(2)	C(6)-O(3)-V(1)	129.29(10)
C(1)-C(4)	1.512(2)	C(3)-O(2)-V(1)	128.96(10)
C(12)-C(13)	1.385(3)	C(1)-O(1)-V(1)	128.77(10)
C(12)-C(14)	1.509(2)	C(12)-O(5)-V(1)	129.02(11)
C(13)-C(11)	1.389(3)	C(8)-O(4)-V(1)	128.70(10)
C(13)-H(13)	0.9500	C(11)-O(6)-V(1)	129.15(11)
C(11)-C(15)	1.514(2)	O(4)-C(8)-C(7)	124.82(15)
C(5)-H(5A)	0.9800	O(4)-C(8)-C(9)	114.08(15)
C(5)-H(5B)	0.9800	C(7)-C(8)-C(9)	121.10(16)
C(5)-H(5C)	0.9800	O(3)-C(6)-C(7)	123.67(15)
C(2)-H(2)	0.9500	O(3)-C(6)-C(10)	116.02(15)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(7)-C(6)-C(10)	120.30(15)
C(9)-H(9B)	0.9800	O(2)-C(3)-C(2)	123.64(15)
C(9)-H(9C)	0.9800	O(2)-C(3)-C(5)	116.81(15)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(2)-C(3)-C(5)	119.56(16)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(8)-C(7)-C(6)	124.95(16)
C(10)-H(10C)	0.9800	C(8)-C(7)-H(7)	117.5
C(15)-H(15A)	0.9800	C(6)-C(7)-H(7)	117.5
C(15)-H(15B)	0.9800	O(1)-C(1)-C(2)	124.88(15)
C(15)-H(15C)	0.9800	O(1)-C(1)-C(4)	114.59(16)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(2)-C(1)-C(4)	120.53(17)
C(14)-H(14B)	0.9800	O(5)-C(12)-C(13)	125.09(16)
C(14)-H(14C)	0.9800	O(5)-C(12)-C(14)	115.03(17)

## Experimenteller Teil

---

C(13)-C(12)-C(14)	119.85(17)
C(12)-C(13)-C(11)	123.53(17)
C(12)-C(13)-H(13)	118.2
C(11)-C(13)-H(13)	118.2
O(6)-C(11)-C(13)	124.23(15)
O(6)-C(11)-C(15)	115.56(17)
C(13)-C(11)-C(15)	120.15(17)
C(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(3)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(3)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	125.12(17)
C(1)-C(2)-H(2)	117.4
C(3)-C(2)-H(2)	117.4
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(6)-C(10)-H(10A)	109.5
C(6)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(6)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(11)-C(15)-H(15A)	109.5
C(11)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(11)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(12)-C(14)-H(14A)	109.5
C(12)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(12)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(1)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(1)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

---

**I.5.11. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $\text{VOBr}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{thf})_2$** 

Hinterlegungs-Nr CCDC	218130	
Summenformel	$\text{C}_8 \text{H}_{18} \text{Br}_2 \text{O}_4 \text{V}$	
Molmasse	388.98	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 12.2122(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.3747(5) \text{ \AA}$	$\beta = 131.5850(10)^\circ$
	$c = 8.1772(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1297.78(6) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.991 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$6.914 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	764	
Kristallgröße	$0.41 \times 0.31 \times 0.24 \text{ mm}^3$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	$2.52 \text{ to } 32.49^\circ$	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -26 \leq k \leq 26, -12 \leq l \leq 12$	
Anzahl gemessener Reflexe	17555	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2341 [R(int) = 0.0567]	
Vollständigkeit von $\theta = 32.49^\circ$	99.4 %	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F_2$	
Daten / Unterdrückung / Parameter	2341 / 2 / 74	
Goodness-of-fit an $F_2$	1.004	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0270, wR2 = 0.0620$	
R-Werte (insgesamt)	$R1 = 0.0329, wR2 = 0.0628$	
Restelektronendichte (max. und min.)	$1.290 \text{ und } -0.734 \text{ e\AA}^{-3}$	

## Experimenteller Teil

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	1633(1)	1150(1)	6605(1)	21(1)
V(1)	0	1338(1)	2500	15(1)
O(1)	0	2256(1)	2500	21(1)
O(2)	0	67(1)	2500	25(1)
O(3)	1774(1)	1229(1)	2706(2)	18(1)
C(1)	1970(2)	1793(1)	1573(3)	24(1)
C(2)	3529(2)	1698(1)	2534(3)	24(1)
C(3)	3958(2)	901(1)	3570(3)	26(1)
C(4)	3176(2)	857(1)	4410(3)	24(1)

## Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

Br(1)-V(1)	2.54274(19)	H(0)#1-O(2)-V(1)	127.74(11)
V(1)-O(1)	1.5940(17)	H(0)#1-O(2)-H(0)	104.5(2)
V(1)-O(3)#1	2.0667(12)	V(1)-O(2)-H(0)	127.74(11)
V(1)-O(3)	2.0667(12)	C(4)-O(3)-C(1)	108.54(12)
V(1)-O(2)	2.2095(17)	C(4)-O(3)-V(1)	128.43(10)
V(1)-Br(1)#1	2.54273(19)	C(1)-O(3)-V(1)	119.10(10)
O(2)-H(0)#1	0.8397(10)	O(3)-C(1)-C(2)	105.99(14)
O(2)-H(0)	0.8397(10)	O(3)-C(1)-H(1A)	110.5
O(3)-C(4)	1.457(2)	C(2)-C(1)-H(1A)	110.5
O(3)-C(1)	1.474(2)	O(3)-C(1)-H(1B)	110.5
C(1)-C(2)	1.511(2)	C(2)-C(1)-H(1B)	110.5
C(1)-H(1A)	0.9900	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.7
C(1)-H(1B)	0.9900	C(1)-C(2)-C(3)	103.73(14)
C(2)-C(3)	1.524(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	111.0
C(2)-H(2A)	0.9900	C(3)-C(2)-H(2A)	111.0
C(2)-H(2B)	0.9900	C(1)-C(2)-H(2B)	111.0
C(3)-C(4)	1.504(2)	C(3)-C(2)-H(2B)	111.0
C(3)-H(3A)	0.9900	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.0
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-C(3)-C(2)	102.27(15)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-C(3)-H(3A)	111.3
C(4)-H(4B)	0.9900	C(2)-C(3)-H(3A)	111.3
		C(4)-C(3)-H(3B)	111.3
O(1)-V(1)-O(3)#1	95.30(3)	C(2)-C(3)-H(3B)	111.3
O(1)-V(1)-O(3)	95.30(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
O(3)#1-V(1)-O(3)	169.40(7)	O(3)-C(4)-C(3)	103.88(14)
O(1)-V(1)-O(2)	180.0	O(3)-C(4)-H(4A)	111.0
O(3)#1-V(1)-O(2)	84.70(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.0
O(3)-V(1)-O(2)	84.70(3)	O(3)-C(4)-H(4B)	111.0
O(1)-V(1)-Br(1)#1	97.395(10)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.0
O(3)#1-V(1)-Br(1)#1	91.10(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0
O(3)-V(1)-Br(1)#1	87.54(4)		
O(2)-V(1)-Br(1)#1	82.605(10)		
O(1)-V(1)-Br(1)	97.395(10)		
O(3)#1-V(1)-Br(1)	87.54(4)		
O(3)-V(1)-Br(1)	91.10(4)		
O(2)-V(1)-Br(1)	82.605(10)		
Br(1)#1-V(1)-Br(1)	165.21(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x,y,-z+1/2

## I.6. Toxizität der Precursoren

### I.6.1. Toxizität von Vanadiumverbindungen

Es sind nur wenige Untersuchungen über das Gefahrenpotential von Vanadiumverbindungen durchgeführt worden, wobei sich ein Großteil auf Tierversuche stützt. Generell wird angenommen, dass Verbindungen in den höheren Oxidationsstufen +IV und +V das größere Gefahrenpotential darstellen und daher waren diese Grundlage der meisten Untersuchungen.

Vanadat liegt unter physiologischen Bedingungen als  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  vor und besitzt eine strukturelle Analogie zum Phosphation  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Transportiert wird es in höheren Organismen wahrscheinlich als Vanadotransferrin. Die Aufnahme in die Zelle kann durch Endocytose oder Anionen-, z.B. Phosphationen-Kanäle erfolgen. Im Cytosol kann Vanadat als Inhibitor der  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -ATPase und einer Vielzahl von Phosphatasen und Kinasen wirken und dadurch stark auf die biochemischen Zellabläufe einwirken.<sup>12,129</sup> Vanadium kann dort zwischen den Oxidationsstufen +IV und +V wechseln. Das Redoxpotential liegt in einem Bereich, der eine Redoxwechselwirkung mit zelleigenen Reduktionsmitteln wie Ascorbat, Glutathion oder NAD(P)H ermöglicht. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in der Zelle kann durch vanadatkatalysierte Oxidation von NADH und NADPH ( $\bullet\text{OH}$ -Zwischenstufe) ansteigen, erhöht so den oxidativen Zellstress und kann die Membran schädigen.<sup>130</sup> Abweichungen bei der Spindelformierung während der Mitose wurden beobachtet.<sup>131</sup>

Während über carcinogene Wirkungen des Vanadiums wenig bekannt ist, wirkt Vanadium in bestimmten biologischen Systemen schwach mutagen. Dies wird auf die Bildung von DNA-Querverbindungen durch Vanadat zurückgeführt. Hori und Oka haben schon 1980 gezeigt, dass Vanadium(IV) in der Lage ist, die  $\text{Li}^+$ -stimulierte DNA-Synthese zu beeinflussen.<sup>132</sup>

Vanadium gelangt vor allem durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in die Umwelt, da z.B. venezuelanisches Rohöl bis zu 5 % an Vanadium in Form von Vanadylporphyrinen enthalten kann. Das über die Nahrung oral aufgenommene Vanadium ( $0,01\text{-}2,00 \text{ mg/Tag}$ ) gelangt über die Nieren und die Leber in das Blut. Die langfristige Speicherung erfolgt in den Knochen (biologische Halbwertszeit etwa 28 Tage). Eine Beeinträchtigung der Entwicklung der Immunzellen und Schwächung des Immunsystems sind möglich. Begleitend können Störungen des Magen-Darmtraktes auftreten. Als Krankheitssymptome bei längerer erhöhter Exposition durch Stäube können Erkrankungen der Atemwege wie z.B. Asthma, Rhinitis, Pharyngitis und Bronchitis auftreten.<sup>133</sup>

### **I.6.2. Toxizität von Molybdänverbindungen**

Vergiftungserscheinungen durch Molybdän beim Menschen sind wesentlich wahrscheinlicher als Molybdänmangelercheinungen, dennoch ist die Toxizität von Molybdän kaum erforscht worden. Der Molybdän-Metabolismus ist eng verbunden mit dem Metabolismus von Schwefel und Kupfer. Bei erhöhten Konzentrationen von Molybdän im Blut kommt es zu Störungen der Absorption von Kupfer, wodurch Kupfer-Mangelercheinungen auftreten können. Es wurden erhöhte Harnsäurewerte im Serum beobachtet.<sup>134</sup> Es ergeben sich interessante Behandlungsmöglichkeiten für die Wilson'sche Krankheit, bei der es zu abnormal erhöhten Kupfer-Akkumulationen in den Organen kommt. Zufuhr von Tetrathiomolybdat  $[\text{MoS}_4]^{2-}$  konnte die Krankheitssymptome in Ratten lindern.<sup>135</sup>

Molybdän wird vom Menschen gut absorbiert (88-93 %). Über die Mechanismen ist nichts bekannt; wahrscheinlich liegen passive Transportmechanismen vor.<sup>12</sup> Es kommt nicht zu einer nennenswerten Bioakkumulation von Molybdän. Mo ist in Form der Sulfitoxidase für den Menschen essentiell. Die durchschnittliche Aufnahme an Molybdän durch einen US-amerikanischen Mann beträgt  $109 \mu\text{g}/\text{Tag}$ .<sup>136</sup> Hülsenfrüchte, Nüsse und Getreide sind besonders reich an Molybdän. In den USA liegt die empfohlene Aufnahme bei  $75\text{-}250 \mu\text{g}/\text{Tag}$ .<sup>137</sup>

### **I.7. Arbeits- und Umweltschutz**

Der Umgang mit Chemikalien ist in einem umfangreichen Werk aus Gesetzen und Vorschriften geregelt. Besondere Beachtung finden dabei die Gefahrstoffe, die im Chemikaliengesetz u.a. wie folgt definiert sind:

- gefährliche Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse nach § 3a
- gefährliche Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse, die chronisch schädigende Eigenschaften besitzen
- gefährliche Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse, die explosionsgefährlich sind oder explosionsgefährliche Stoffe freisetzen können
- gefährliche Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse, die Krankheitserreger übertragen können.

Werden giftige Stoffe in den Verkehr gebracht, ist es rechtlich notwendig, dass die verantwortliche Person volljährig ist und die Sachkenntnis nach der Chemikalienverbotsverordnung (§ 5 ChemverbotsV) nachgewiesen hat.

Der Chemiker ist gehalten, sich vor dem Einsatz der Gefahrstoffe grundlegend mit den Gefährdungspotentialen und Vorsichtsmaßnahmen auseinanderzusetzen. Außerdem sind Kenntnisse der Tatbestände der fahrlässigen Tötung und Körperverletzung sowie der Vergiftung (§§ 222, 229 und 230 StGB), des strafbaren Inverkehrbringen von Giften und die Ordnungswidrigkeiten beim Inverkehrbringen von und beim Umgang mit Giften für den Chemiker von Bedeutung. Weitere Bestimmungen, die das Berufsfeld eines Chemikers betreffen, sind: Gefahrguttransportrecht, Abfallrecht, Lebensmittelgesetz, Bundesimmissionsschutzgesetz, Wasserhaushaltsgesetz sowie das Regelwerk der Gesetzlichen Unfallversicherung (GUV) und die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), die teilweise die geltenden Regeln und Gesetze inhaltlich näher bestimmen.

Der Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich wird durch das Regelwerk GUV-SR 2005 (vormals in den TRGS 451) genauer bestimmt. Die TRGS 555 regelt die Spezifikationen von Betriebsanweisungen, die in chemischen Laboratorien vorhanden sein müssen, in denen mit Gefahrstoffen gearbeitet wird. Aus ihnen sollen Informationen über sämtliche vom Stoff ausgehenden Gefahren und Verhaltensmaßnahmen im Unglücksfall hervorgehen.

Exemplarisch werden die Betriebsanweisungen (nach § 20 GefStoffV) von vier in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffen angeführt: Vanadiumtrichlorid, Bis(acetylacetonato)dioxomolybdän, Stickstoff flüssig, und THF (Tabelle 54 - Tabelle 57).

**Tabelle 54: Betriebsanweisung und R-/S-Sätze für Vanadiumtrichlorid**

<b>Vanadiumtrichlorid</b>	
Arbeitsplatz	Raum 516, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Gefahrstoffbezeichnung	Vanadiumtrichlorid, $VCl_3$
Gefahr für Mensch und Umwelt	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reagiert heftig mit Wasser.
Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln	Vorbeugender Augen- und Handschutz, Einatmen von Stäuben vermeiden. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren.
Verhalten im Gefahrfall	Verschüttete Substanz trocken aufnehmen, der Entsorgung zuführen. Eventuell entstehende Stäube nicht einatmen. Unter Wasserzutritt entstehen giftige und ätzende Dämpfe.

Erste Hilfe	Nach Hautkontakt: Gründlich mit Wasser abspülen. Nach Augenkontakt: Mit viel Wasser spülen, zum Augenarzt. Nach Verschlucken: Kein Erbrechen auslösen, sofort zum Arzt. Nach Einatmen: Frischluft, bei Unwohlsein zum Arzt.
Sachgerechte Entsorgung	Unter dem Abzug vorsichtig mit Wasser hydrolysieren und die Lösung den sauren metallsalzhaltigen Lösungen zuführen.
Gefahrensymbole	Xn
R-Sätze	22, 36/37/38
S-Sätze	26

**Tabelle 55: Betriebsanweisung und R-/S-Sätze für MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>**

<b>Bis(acetylacetonato)dioxomolybdän</b>	
Arbeitsplatz	Raum 516, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Gefahrstoffbezeichnung	Bis(acetylacetonato)dioxomolybdän, MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> , MoC <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
Gefahr für Mensch und Umwelt	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln	Vorbeugender Augen- und Handschutz, Einatmen von Stäuben vermeiden. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren.
Verhalten im Gefahrfall	Verschüttete Substanz trocken aufnehmen, der Entsorgung zuführen. Eventuell entstehende Stäube nicht einatmen. Betroffene Zone nach völliger Beseitigung des Materials gründlich lüften und reinigen.
Erste Hilfe	Nach Hautkontakt: Sofort mit Seife und viel Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Sofort mit viel Wasser mindestens 15 Minuten spülen. Nach Verschlucken: Mund mit genügend Wasser ausspülen, vorausgesetzt die Person ist bei Bewusstsein. Arzt rufen. Nach Einatmen: Person sofort an die frische Luft bringen. Bei Atemstillstand künstliche Beatmung durchführen. Bei Atembeschwerden Sauerstoff geben.
Sachgerechte Entsorgung	In H <sub>2</sub> O lösen und die Lösung den sauren metallsalzhaltigen

	Lösungen zuführen.
Gefahrensymbole	Xn
R-Sätze	20/21/22-36/37/38-40
S-Sätze	23-26-36/37/39-45

Tabelle 56: Betriebsanweisung und R-/S-Sätze für Stickstoff flüssig

Stickstoff flüssig	
Arbeitsplatz	Raum 516, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Gefahrstoffbezeichnung	Stickstoff flüssig, N <sub>2</sub>
Gefahr für Mensch und Umwelt	Erfrierungen bei Kontakt. Gasförmiger, verdampfender Stickstoff ist schwerer als Luft und verdrängt die Atemluft vom Boden. Es besteht Erstickungsgefahr.
Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln	Vor dem Beginn des Umfüllens ist die Örtlichkeit darauf zu überprüfen, ob eine ausreichende Lüftung gewährleistet ist. Die Dewargefäße sollten nie vollständig entleert werden, damit beim Auffüllen keine zu große Erwärmung des Stickstoffs erfolgt und somit zu viel Stickstoff verdampft. Haut- und Augenkontakt mit flüssigem Stickstoff unbedingt vermeiden. Bei der Handhabung mit flüssigem Stickstoff geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe (z.B. aus Leder), Sicherheitsschuhe und dichtschießende Schutzbrille tragen.
Verhalten im Gefahrfall	Bei unkontrolliert austretendem flüssigen Stickstoff ist zu versuchen, die Leckage zu verschließen, wenn dies ohne Gefährdung der eigenen Sicherheit möglich ist. Ist dieses nicht möglich, sind Türen und Fenster zu öffnen und der Gefahrenbereich unverzüglich zu verlassen. Die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter in der Umgebung sind zu warnen.
Erste Hilfe	Getränkte Kleidung sofort entfernen. Bei Berührung mit der Haut ist der betroffene Körperteil sofort mit fließendem Wasser aufzutauen bzw. im Wasser zu halten. Personen, die übermäßig viel Stickstoff eingeatmet haben und Erstickungserscheinungen

	zeigen, sind sofort an die frische Luft zu bringen. Gegebenfalls Atemspende mit Beatmungsbeutel geben. Arzt hinzuziehen.
Sachgerechte Entsorgung	Entfällt.
Gefahrensymbole	
R-Sätze	
S-Sätze	

**Tabelle 57: Betriebsanweisung und R-/S-Sätze für Tetrahydrofuran**

<b>Tetrahydrofuran</b>	
Arbeitsplatz	Raum 516, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Gefahrstoffbezeichnung	Tetrahydrofuran (THF), C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Gefahr für Mensch und Umwelt	<p>THF ist leichtentzündlich. Die Dämpfe sind viel schwerer als Luft und können mit Luft explosionsfähige Gemische bilden. Unter Luft- und Lichteinfluss Bildung explosiver Peroxide. Bei Destillation erhöhte Explosionsgefahr durch Zersetzung eventuell gebildeter Peroxide. Mit Oxidationsmitteln heftige Reaktionen oder Entzündung möglich.</p> <p>Reizt die Augen, Haut und Atemwege. Wirkt entfettend auf der Haut und verursacht sekundäre Entzündungen. Nach Inhalation kann es zu Kopfschmerzen und narkotisierenden Zuständen kommen.</p>
Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln	Schutzhandschuhe nur als kurzzeitiger Spritzschutz.
Verhalten im Gefahrfall	Mit flüssigkeitsbindendem Material aufnehmen und der Entsorgung zuführen. Mit Wasser nachreinigen.
Erste Hilfe	Nach Hautkontakt: Gründlich mit Wasser abspülen. Nach Augenkontakt: Mit viel Wasser spülen. Nach Verschlucken: Viel Wasser trinken lassen und Erbrechen auslösen. Arzt konsultieren. Nach Einatmen: Frischluft, bei Atemstillstand Sauerstoffspende. Bei Unwohlsein zum Arzt.
Sachgerechte Entsorgung	Sammlung in einem entsprechend gekennzeichneten Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

Gefahrensymbole	F, Xi
R-Sätze	11, 19, 36/37
S-Sätze	16, 29, 33

## I.8. Entsorgung

Es wurde versucht, die Mengen an eingesetzten Chemikalien so gering wie möglich zu halten. Das Abfallgesetz (AbfG) gibt vor, dass die Abfälle zu minimieren und der fachgerechten Entsorgung zuzuführen sind. Der Einsatz ungefährlicherer Edukte und Lösungsmittel ist vorzuziehen. Lösungsmittel, die nur für Reinigungszwecke eingesetzt wurden (z.B. Aceton und Ethanol), können durch einfache Destillation wieder verwendungsfähig gemacht werden.

Die Lösungsmittel wurden von den Forschungsansätzen abdestilliert und in die Behälter für halogenfreie bzw. halogenhaltige organische Lösungsmittel entsorgt.

Metallhaltige Rückstände wurden in Wasser aufgenommen und ggf. angesäuert bzw. aufgeschlossen, bevor sie in den Behälter für schwermetallhaltige Säuren gegeben wurden.

Natrium- bzw. Lithiumreste wurden mit Toluol überschichtet und durch tropfenweise Zugabe von Isopropanol abreagiert. Anschließend wurde vorsichtig etwas Wasser hinzugefügt und alles in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgt.

Waschlösungen (z.B. Extran) wurden gesammelt und ebenfalls der Entsorgung zugeführt.

Mit Chemikalien kontaminierte Filterpapiere und Kieselgel wurden von Lösungsmittelresten weitgehend befreit und in den Behälter für Filter- und Aufsaugmassen gegeben.

Während gesäuberte und von Etiketten befreite Glasgefäße in den normalen Glasmüll zum Recycling gegeben wurden, sind stark mit Chemikalien verunreinigte Pipetten, Reagenzgläser und Glasbruch in den Behälter für kontaminiertes Glas entsorgt worden.

### I.8.1. Stoffbilanz

In Tabelle 58 wird versucht, einen Überblick über die in ca. 200 Forschungsansätzen verwendeten Chemikalienmengen zu geben. Aufgelistet sind nur die Substanzen mit dem größten Anteil am Gesamtverbrauch.

**Tabelle 58: Überblick über die verwendeten Chemikalienmengen**

<b>Chemikalie</b>	<b>Menge</b>
MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	3,4 g
MoOCl <sub>4</sub>	0,6 g
MoCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub>	1,3 g
VO(acac) <sub>2</sub>	0,8 g
VOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub>	0,7 g
Aceton	10 L
Chloroform	2 L
Dichlormethan	300 mL
Ethanol	1,5 L
Ethylacetat	5 L
Extran	10 L
Kieselgel	2,5 kg
Methanol	2 L
THF	2 L

## J. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Schwarz, K.; Milne, D.B.; *Science*; **1971**, 174; 426-428
- <sup>2</sup> Rehder, D.; Jantzen, S.; Ed: Nriagu, J.O.; *Vanadium in the Environment*; Wiley New York; **1998**
- <sup>3</sup> Riedel, E.; *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter Berlin; 1994; 765
- <sup>4</sup> Rehder, D.; Pessoa, J.C.; Geraldes, C.F.; Castro, M.M.; Kabanos, T.; Kiss, T.; Meier, B.; Micera, G.; Pettersson, L.; Rangel, M.; Salifoglou, A.; Turel, I.; Wang, D.; *J. Biol. Inorg. Chem.*; **2002**, 7; 384-396
- <sup>5</sup> Thompson, K.H.; McNeill, J.H.; Orvig, C.; *Chem. Rev.*; **1999**, 99; 2561-2571
- <sup>6</sup> Holleman, A.F.; Wiberg, E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter Berlin; **1995**; 1419
- <sup>7</sup> Rehder, D.; Schulzke, C.; Dau, H.; Meinke, C.; Hanss, J.; Epple, M.; *J. Inorg. Biochem.*; **2000**, 80; 115-121
- <sup>8</sup> Rehder, D.; *Inorg. Chem. Comm.*; **2003**, 6; 604-617
- <sup>9</sup> Smith, M.J.; *Experientia*; **1989**, 45; 452-457
- <sup>10</sup> Bayer, E.; Kneifel, H.; *Z. Naturforsch. B.*; **1972**, 27; 207
- <sup>11</sup> Antipov, A.N.; Sorokin, D.Y.; L'Vov, N.P.; Kuenen, J.G.; *Biochem. J.*; **2003**, 369; 185-189
- <sup>12</sup> Autorenkollektiv; Ed: Sigel, A.; Sigel, H.; *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 39: *Molybdenum and Tungsten: Their roles in Biological Processes*; Marcel Dekker Basel; **2002**; 1-430
- <sup>13</sup> Hille, R.; *Chem. Rev.*; **1996**, 96; 2757-2816
- <sup>14</sup> Kiene, R.P.; Visscher, P.T.; Keller, M.D.; Kirst, G.O.; *Biological and Environmental Chemistry of DMSP and related Sulfonium Compounds*; Plenum Press New York; **1996**; 1-430
- <sup>15</sup> Morningstar, J.E.; Johnson, M.K.; Case, E.E.; Hales, B.J.; *Biochemistry*; **1987**, 26; 1795-1800
- <sup>16</sup> Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter Berlin; **1995**; 193
- <sup>17</sup> Eady, R.R.; Robson, R.L.; Richardson, T.H.; Miller, R.W.; Hawkins, M.; *Biochem. J.*; **1987**, 244; 197-207
- <sup>18</sup> Hales, B.J.; Case, E.E.; Morningstar, J.E.; Dzeda, M.F.; Mauterer, L.A.; *Biochemistry*; **1986**, 25; 7251-7255
- <sup>19</sup> Arber, J.M.; Dobson, B.R.; Eady, R.R.; Stevens, P.; Hasnain, S.S.; Garner, C.D.; Smith, B.E.; *Nature*; **1987**, 325; 372-374
- <sup>20</sup> George, G.N.; Coyle, C.L.; Hales, B.J.; Cramer, S.P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1988**, 110; 4057-4059
- <sup>21</sup> Ravi, N.; Moore, V.; Lloyd, S.G.; Hales, B.J.; Huynh, B.H.; *J. Biol. Chem.*; **1994**, 269; 20920-20924
- <sup>22</sup> Eady, R.R.; *Chem. Rev.*; **1996**, 96; 3013-3030
- <sup>23</sup> Robson, R.L.; Woodley, P.R.; Pau, R.N.; Eady, R.R.; *EMBO J.*; **1989**, 8; 1217-1224
- <sup>24</sup> Tsagkalidis, W.; Rodewald, D.; Rehder, D.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34; 1943-1945
- <sup>25</sup> Einsle, O.; Tezcan, F.A.; Andrade, S.L.A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J.B.; Rees, D.C.; *Science*; **2002**, 297; 1696-1700
- <sup>26</sup> Barriere, F.; Pickett, C.J.; Talarmin, J.; *Polyhedron*; **2001**, 20; 27-36
- <sup>27</sup> Schimpl, J.; Petrilli, H.M.; Blöchl, P.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, 125 (51); 15772-15778
- <sup>28</sup> Rod, T.H.; Norkov, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**, 122; 12751-12763
- <sup>29</sup> Allen, A.D.; Senoff, C.V.; *Chem. Comm.*; **1965**; 621-622
- <sup>30</sup> Vol'pin, M.E.; Shur, V.B.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*; **1964**, 156; 1102-1104
- <sup>31</sup> Edema, J.J.H.; Meetsma, A.; Gambarotta, S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1989**, 111; 6878-6880
- <sup>32</sup> Gailus, H.; Woitha, C.; Rehder, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1994**; 3471-3477
- <sup>33</sup> Chatt, J.; Pearman, A.J.; Richards, R.L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1977**; 1852-1860
- <sup>34</sup> Yandulov, D.V.; Schrock, R.R.; *Inorg. Chem.*; **2005**, 44; 1103-1117
- <sup>35</sup> Nanda, K.K.; Sinn, E.; Addison, A.W.; *Inorg. Chem.*; **1996**, 35 (1); 1-2
- <sup>36</sup> Davies, S.C.; Hughes, D.L.; Janas, Z.; Jerzykiewicz, L.B.; Richards, R.L.; Sanders, J.R.; Silverston, J.E.; Sobota, P.; *Inorg. Chem.*; **2000**, 39; 3485-3498
- <sup>37</sup> Tsagkalidis, W.; Rodewald, D.; Rehder, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; **1995**; 165-166
- <sup>38</sup> Nekola, H.; Wang, D.; Grüning, C.; Gätjens, J.; Behrens, A.; Rehder, D.; *Inorg. Chem.*; **2002**, 41; 2379-2384
- <sup>39</sup> Nordlander, E.; Lee, S.C.; Cen, W.; Wu, Z.Y.; Natoli, C.R.; Di Cicco, A.; Filipponi, A.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Holm, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, 115; 5549-5558
- <sup>40</sup> Malinak, S.M.; Demadis, K.D.; Coucouvanis, D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, 117; 3126-3133
- <sup>41</sup> Ueyama, N.; Oku, H.; Kondo, M.; Okamura, T.; Yoshinaga, N.; Nakamura, A.; *Inorg. Chem.*; **1996**, 35; 643-650
- <sup>42</sup> Collison, D.; Garner, C.D.; Joule, J.A.; *Chem. Soc. Rev.*; **1996**, 25; 25-32
- <sup>43</sup> Enemark, J.H.; Cooney, J.J.A.; Wang, J.; Holm, R.H.; *Chem. Rev.*; **2004**, 104; 1175-1200
- <sup>44</sup> Hofmann, K.A.; *Ber. Deut. Chem. Ges.*; **1912**; 3329-3336
- <sup>45</sup> Das, S.K.; Chaudhury, P.K.; Biswas, D.; Sarkar, S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1994**, 116; 9061-9070
- <sup>46</sup> Thapper, A.; Deeth, R.J.; Nordlander, E.; *Inorg. Chem.*; **1999**, 38; 1015-1018
- <sup>47</sup> Hammes, B.S.; Chohan, B.S.; Hoffman, J.T.; Einwächter, S.; Carrano, C.J.; *Inorg. Chem.*; **2004**, 43; 7800-7806
- <sup>48</sup> Schultz, B.E.; Gheller, S.F.; Muetterties, M.C.; Scott, M.J.; Holm, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, 115; 2714-2722

- <sup>49</sup> Smith, T.S.; LoBrutto, R.; Pecoraro, V.L.; *Coord. Chem. Rev.*; **2002**, 228; 1-18
- <sup>50</sup> Averill, B.A.; Orme-Johnson, W.H.; *Inorg. Chem.*; **1980**, 19; 1702-1705
- <sup>51</sup> Prisner, T.; Lyubenova, S.; Atabay, Y.; MacMillan, F.; Kröger, A.; Klimmek, O.; *J. Biol. Inorg. Chem.*; **2003**, 8; 419-426
- <sup>52</sup> Sellmann, D.; Utz, J.; Heinemann, F.W.; *Inorg. Chem.*; **1999**, 38; 5314-5322
- <sup>53</sup> Behrens, A.; *Diplomarbeit*; Fachbereich Chemie, Universität Hamburg; **2002**
- <sup>54</sup> Wang, D.; Behrens, A.; Farahbakhsh, M.; Gaetjens, J.; Rehder, D.; *Chem. Eur. J.*; **2003**, 9 (8); 1805-1813
- <sup>55</sup> Mitchell, P.C.H.; Scarle, R.D.; *Journal of the Less-Common metals*; **1974**, 36; 265-270
- <sup>56</sup> Peariso, K.; Chohan, B.S.; Carrano, C.J.; Kirk, M.L.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42; 6194-6203.
- <sup>57</sup> Behrens, A.; Behrens, U.; Nordlander, E.; Bader, C.; Rehder, D.; *Inorg. Chim. Acta*; **2005**, 358; 1970-1974
- <sup>58</sup> Scullane, M.I.; Taylor, R.D.; Minelli, M.; Spence, J.T.; Yamanouchi, K.; Enemark, J.H.; Chasteen, N.D.; *Inorg. Chem.*; **1979**, 18 (11); 3213-3219
- <sup>59</sup> Balagopalakrishna, C.; Kimbrough, J.T.; Westmoreland, T.D.; *Inorg. Chem.*; **1996**, 35; 7758-7768
- <sup>60</sup> Oku, H.; Ueyama, N.; Kondo, M.; Nakamura, A.; *Inorg. Chem.*; **1994**, 33; 209-216
- <sup>61</sup> Sellmann, D.; Fünfgelder, S.; Knoch, F.; *Z. Naturforschung B*; **1992**, 47; 51-60
- <sup>62</sup> Sellmann, D.; Keller, J.; Moll, M.; Beck, H.P.; Milius, W.; *Z. Naturforschung B*; **1986**, 41; 1551-1560
- <sup>63</sup> Kaul, B.B.; Enemark, J.H.; Merbs, S.L.; Spence, J.T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1985**, 107; 2885-2891
- <sup>64</sup> Dowerah, D.; Spence, J.T.; Singh, R.; Wedd, A.G.; Wilson, G.L.; Farchione, F.; Enemark, J.H.; Kristofzski, J.; Bruck, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**, 109; 5655-5665
- <sup>65</sup> Bishop, P.T.; Dilworth, J.R.; Hutchinson, J.P.; Zubieta, J.A.; *Transition Met. Chem.*; **1990**, 15; 177-182
- <sup>66</sup> Ueyama, N.; Yoshinaga, N.; Kajiwara, A.; Nakamura, A.; Kusunoki, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1991**, 64; 2458-2463
- <sup>67</sup> Yoshinaga, N.; Ueyama, N.; Okamura, T.; Nakamura, A.; *Chem. Lett.*; **1990**; 1655-1656
- <sup>68</sup> Kessler, V.G.; Panov, A.N.; Turova, N.Y.; Starikova, Z.A.; Yanovsky, A.I.; Dolgushin, F.M.; Pisarevsky, A.P.; Struchkov, Y.T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1998**; 21-30
- <sup>69</sup> Aslam, M.; Bartlett, R.A.; Block, E.; Olmstead, M.M.; Power, P.P.; Sigel, G.E.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; **1985**; 1674-1675
- <sup>70</sup> Peariso, K.; McNaughton, R.L.; Kirk, M.L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, 124; 9006-9007
- <sup>71</sup> ConQuest CSD System; Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); Stand Nov. **2003**
- <sup>72</sup> Müller, A.; Rehder, D.; Haupt, E.T.K.; Merca, A.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Heinze-Brückner, G.; *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*; **2004**, 43; 4466-4470
- <sup>73</sup> Maciel, G.E.; Hancock, J.; Lafferty, L.F.; Mueller, P.A.; Musker, W.K.; *Inorg. Chem.*; **1966**, 5; 554-557
- <sup>74</sup> Persson, C.; Andersson, C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1993**, 203; 235-238
- <sup>75</sup> Thapper, A.; Behrens, A.; Fryxelius, J.; Johansson, M.H.; Prestopino, F.; Czaun, M.; Rehder, D.; Nordlander, E.; *Dalton Trans.*; **2005**; eingereicht
- <sup>76</sup> Tasiopoulos, A.J.; Troganis, A.N.; Evangelou, A.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Deligiannakis, Y.; Kabanos, T.A.; *Chem. Eur. J.*; **1999**, 5 (3); 910-921
- <sup>77</sup> Okamoto, Y.; Ogura, K.; Kinoshita, T.; *Polyhedron*; **1984**, 3 (5); 635-638
- <sup>78</sup> Greaves, B.; Stoeckli-Evans, H.; *Acta Cryst. Sec C*; **1992**, C48; 2269-2271
- <sup>79</sup> Bock, H.; Vaupel, T.; Naether, C.; Ruppert, K.; Havlas, Z.; *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*; **1992**, 31; 299-301
- <sup>80</sup> Priebisch, W.; Rehder, D.; *Inorg. Chem.*; **1990**, 29; 3013-3019
- <sup>81</sup> Morosin, B.; Montgomery, H.; *Acta Crystallogr. Sec. B*; **1969**, 25; 1354-1359
- <sup>82</sup> Filgueiras, C.A.L.; Horn, A.; Howie, R.A.; Skakle, J.M.S.; Waldell, J.L.; *Acta Crystallogr. Sec. E*; **2001**, E57; 157-158
- <sup>83</sup> Ohtsuka, Y.; Oishi, T.; *Tetrahedron Letters*; **1986**, 27; 203-206
- <sup>84</sup> Holland, P.L.; Tolman, W.B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**, 122; supp. mat.
- <sup>85</sup> Christopherson, M.J.; Broom, A.D.; *Nucleic Acids Research*; **1991**, 19 (20); 5719-5724
- <sup>86</sup> Nekola, H.; *Dissertation*; Universität Hamburg; **2002**
- <sup>87</sup> Hwang, J.S.; Al-Turabi, M.O.H.; El-Sayed, L.; Al-Gwidi, H.A.M.; *Energy & Fuels*; **2000**, 14; 179-183
- <sup>88</sup> Wang, D.; Ebel, M.; Schulzke, C.; Gruening, C.; Hazari, S.K.S.; Rehder, D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2001**; 935-942
- <sup>89</sup> Tyler, L.A.; Noveron, J.C.; Olmstead, M.M.; Mascharak, P.K.; *Inorg. Chem.*; **2000**, 39; 357-362
- <sup>90</sup> Harrop, T.C.; Rodriguez, K.; Mascharak, P.K.; *Synth. Comm.*; **2003**, 33 (11); 1943-1949
- <sup>91</sup> Hudson, D.; *J. Org. Chem.*; **1988**, 53; 617-624
- <sup>92</sup> Farahbakhsh, M.; *Dissertation*; Fachbereich Chemie der Universität Hamburg; **1999**
- <sup>93</sup> Gangopadhyay, J.; Sengupta, S.; Bhattacharyya, S.; Chakraborty, I.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.*; **2002**, 41; 2616-2622
- <sup>94</sup> Noveron, J.C.; Olmstead, M.M.; Mascharak, P.K.; *Inorg. Chem.*; **1998**, 37; 1138-1139
- <sup>95</sup> Sunatsuki, Y.; Matsumoto, T.; Fukushima, Y.; Mimura, M.; Hirohata, M.; Matsumoto, N.; Kai, F.; *Polyhedron*; **1998**, 17; 1943-1952

- <sup>96</sup> Mercury 1.3; CCDC **2001-2004**
- <sup>97</sup> Muller, E.A.; Sarjeant, A.N.; Norquist, A.J.; *Acta Cryst. Sec. E*; **2005**, E61; m730-m732
- <sup>98</sup> Feng, S.J.; Lu, L.P.; Zhang, H.M.; Qin, S.D.; Li, X.M.; Zhu, M.L.; *Acta Cryst. Sec. E*; **2005**, E61; m659-m661
- <sup>99</sup> Wang, R.; Xu, J.; Yang, G.; Bu, W.; Xing, Y.; Li, D.; Liu, S.; Ye, L.; Fan, Y.; *Polyhedron*; **1999**, 18; 2971-2975
- <sup>100</sup> Lu, X.; Zhong, R.; Liu, S.; Liu, Y.; *Polyhedron*; **1997**, 16; 3865-3872
- <sup>101</sup> Fitzroy, M.D.; Fallon, G.D.; Murray, K.S.; *Inorg. Chim. Acta*; **1989**, 157; 187-194
- <sup>102</sup> Rehder, D.; Weidemann, C.; Duch, A.; Priebisch, W.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27; 584-587
- <sup>103</sup> Vickovic, I.; Pavlic, L.; Mrvos-Sermek, D.; Mesic, M.; *Z. Kristall.*; **1995**, 210; 282-286
- <sup>104</sup> WinXPOW 1.10; STOE & Cie GmbH; **2002**
- <sup>105</sup> Bruker Industrial Automation; Saint 6.02 A, Program for data reduction; **2000**
- <sup>106</sup> Siemens Analytical XRay Instruments; SADABS, Program for area detector absorption corrections
- <sup>107</sup> Sheldrick, G.M.; SHELXTL 5.1; Bruker Crystallographic Research Systems; Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc. USA; **1998**
- <sup>108</sup> WINEPR SimFonia 1.25; Bruker Analytische Messtechnik GmbH; **1994-1996**
- <sup>109</sup> Autorenkollektiv; *Organikum*; Wiley-VCH Weinheim; **2004**
- <sup>110</sup> Sels, B.; De Vos, D.; Buntix, M.; Pierard, F.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Jacobs, P.; *Nature*; **1999**, 400; 855-857
- <sup>111</sup> Zeng, D.; Hampden-Smith, M.J.; *Polyhedron*; **1992**, 11 (20); 2585-2589
- <sup>112</sup> Fowles, G.W.A.; Greene, P.T.; Lester, T.E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1967**, 29; 2365-2370
- <sup>113</sup> Wannagat, U.; Niederprüm, H.; *Chem. Ber.*; **1961**, 94; 1540-1547
- <sup>114</sup> Paolucci, G.; Fischer, R.D.; Benetollo, F.; Seraglia, R.; Bombieri, G.; *J. Organomet. Chem.*; **1991**, 412; 327-342
- <sup>115</sup> Nelson, S. M.; Rodgers, J.; *J. Chem. Soc. Sec. A.*; **1968**, 2; 272-276
- <sup>116</sup> Mandon, D.; Nopper, A.; Litrol, T.; Goetz, S.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40; 4803-4806
- <sup>117</sup> Romary, J.K.; Zachariasen, R.D.; Barger, J.D.; Schiesser, H.; *J. Chem. Soc. Sec. C*; **1968**; 2884-2887
- <sup>118</sup> Marabella, C.P.; Enemark, J.H.; Miller, K.F.; Bruce, A.E.; Pariyadath, N.; Corbin, J.L.; Stiefel, E.I.; *Inorg. Chem.*; **1983**, 22; 3456-3461
- <sup>119</sup> Kurosaki, H.; Tawada, T.; Kawasoe, S.; Ohashi, Y.; Goto, M.; *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*; **2000**, 10; 1333-1337
- <sup>120</sup> Incarvito, C.; Lam, M.; Rhatigan, B.; Rheingold, A.L.; Qin, C.J.; Gavrilova, A.L.; Bosnich, B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **2001**; 3478-3488
- <sup>121</sup> Kakehi, A.; Ito, S.; Yamada, N.; Yamaguchi, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1990**, 63; 829-834
- <sup>122</sup> SciFinder Scholar 2002.1; American Chemical Society; Stand April **2005**
- <sup>123</sup> Karminski-Zamola, G.; Crnjak, A.; Bajic, M.; *Rapid Comm. in Mass Spec.*; **1995**, 9; 1120-1121
- <sup>124</sup> Stacy, G.W.; Villaescusa, F.W.; Wollner, T.E.; *J. Org. Chem.*; **1965**, 30; 4074-4078
- <sup>125</sup> Kasmai, H.S.; Mischke, S.G.; *Synthesis*; **1989**; 763-765
- <sup>126</sup> Foti, F.; Grassi, G.; Risitano, F.; La Rosa, S.; *J. Heterocycl. Chem.*; **2001**, 38; 539-540
- <sup>127</sup> Oberhausen, K.J.; Richardson, J.F.; Buchanan, R.M.; Pierce, W.; *Polyhedron*, **1989**, 8 (5); 659-668
- <sup>128</sup> Gebert, U.; Kerekjarto, von B.; *Liebigs Ann. Chem.*; **1974**; 644-654
- <sup>129</sup> Zhang, M.; Zhou, M.; Van Etten, R.L.; Stauffacher, C.; *Biochemistry*; **1997**, 36; 15-23
- <sup>130</sup> Uthus, E.O.; Ed: Berthon, G.; *Handbook of Metal-Ligand Interactions in Biological Fluids Vol. 2*; Marcel Dekker New York; **1995**; 730-734
- <sup>131</sup> Leonard, A.; Gerber, G.B.; *Mutation Research*; **1994**, 317; 81-88
- <sup>132</sup> Hori, C.; Oka, T.; *Biochimica et Biophysica Acta*; **1980**, 610; 235-240
- <sup>133</sup> Cohen, D. M.; *Toxicol. Ecotoxicol. News*; **1996**, 3 (5); 132-135
- <sup>134</sup> Vyskocil, A.; Viau, C.; *J. Appl. Toxicol.*; **1999**, 19; 185-192
- <sup>135</sup> George, G.N.; Pickering, I.J.; Harris, H.H.; Gailer, J.; Klein, D.; Lichtmannegger, J.; Summer, K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, 125; 1704-1705
- <sup>136</sup> Pennington, J.A.T.; Jones, J.W.; *J. Am. Diet. Assoc.*; **1987**, 87; 1644-1650.
- <sup>137</sup> National Research Council; *Recommended Dietary Allowances*; National Academy Press Washington; **1989**; 243-246

---

## Lebenslauf

16.08.1974	Geboren in Hamburg
06/1994	Abitur am katholischen Sankt Ansgar Gymnasium, Hamburg-Borgfelde
08/1994 - 10/1995	Ableistung des Zivildienstes
10/1995 – 02/2002	Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Hamburg
11/1997	Vordiplom
01/1999 – 04/1999	Durchführung des AC-F-Praktikums in Lund/Schweden im Rahmen eines Erasmus-/Sokrates-Stipendiums
08/2000 – 09/2000	Studienaufenthalt an der Universität Lund/Schweden
02/2002	Zuerkennung des Diploms, Thema der Diplomarbeit: „Synthese eines thiofunktionellen Liganden und dessen Koordination an Vanadium“
seit 02/2002	Assoziiertes Mitglied im Graduiertenkolleg 611 „Design and Characterisation of Functional Materials“
seit 04/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie: Betreuung des Chemie-Praktikums für Medizinstudenten
04/2002	Beginn der Dissertation zum Thema: „Thiofunktionelle Vanadium- und Molybdänkomplexe“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Rehder am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg
09/2002	Reisestipendium der Heraeus-Stiftung zur Teilnahme am Symposium GDNÄ in Halle/Saale
01/2003 – 04/2003	Marie-Curie-Stipendium: Forschungsaufenthalt an der Universität Lund/Schweden
07/2004 – 09/2004	Marie-Curie-Stipendium: Forschungsaufenthalt an der Universität Lund/Schweden

---

### Wissenschaftliche Publikationen (Stand Juli 2005)

- 1) Thapper, A.; Lorber, C.; Fryxelius, J.; Behrens, A.; Nordlander, E.; *J. Inorg. Biochem.*; **2000**, 79; 67-74
- 2) Nekola, H.; Wang, D.; Grüning, C.; Gätjens, J.; Behrens, A.; Rehder, D.; *Inorg. Chem.*; **2002**, 41(9); 2379-2384
- 3) Wang, D.; Behrens, A.; Farahbakhsh, M.; Gätjens, J.; Rehder, D.; *Chem. Eur. J.*; **2003**, 9 (8); 1805-1813
- 4) Zhang, W.; Behrens, A.; Gätjens, J.; Ebel, M.; Wu, X.; Rehder, D.; *Inorg. Chem.*; **2004**, 43; 3020-3023
- 5) Behrens, A.; Behrens, U.; Nordlander, E.; Bader, C.; Rehder, D.; *Inorg. Chim. Acta*; **2005**, 358 (6); 1970-1974
- 6) Thapper, A.; Behrens, A.; Fryxelius, J.; Johansson, M.H.; Prestopino, F.; Czaun, M.; Rehder, D.; Nordlander, E.; *Dalton Trans.*; **2005**; eingereicht und akzeptiert

---

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich alle dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente selbstständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hiermit versichere ich, dass ich mit der vorliegenden Arbeit noch keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, Juli 2005

(Axel Behrens)

