Neuartige Wolfram-(VI)-Komplexe mit Diolatoliganden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Michael Regnery

aus Leverkusen

Leverkusen 2014

Prüfungsvorsitzender:	**Prof. Dr. Ladislav Bohaty**
Berichterstatter:	**Prof. Dr. Gerd Meyer**
	Prof. Dr. Axel Klein
	Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung: **26.11.2014**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Januar 1997 bis März 2001
unter der Leitung von Prof. Dr. Th. Kruck
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem verehrten akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Kruck, danke ich für die Anregung zu diesem außerordentlich interessanten und innovativem Thema, die wohlwollende fachliche und persönliche Unterstützung meiner Person sowie die mir eröffneten Erfahrungen und Möglichkeiten sehr herzlich.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die äußerst hilfreiche Unterstützung bei dem Abschluß der Arbeit.

Darüberhinaus möchte ich Herrn Prof. Axel Klein noch sehr danken für die Recherchen zu meiner Arbeit bis zum heutigen Tage.

Meiner lieben Mutter und meinem leider schon verstorbenen Vater, sowie meinem Bruder in Dankbarkeit.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Frau Dr. Anke Timm, Herrn Dr. Michael Rommerskirchen, dass Sie mich trotz meines Schlaganfalls ermutigt haben, diese Arbeit anzufertigen. Ebenfalls möchte ich mich bedanken bei meinen Freunden, die mich immer wieder angeregt haben, diese Arbeit fertigzustellen.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen:

E	Energie
h	Stunden
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (kernmagnetische Resonanz)
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RKM	Röntgenkontrastmittel
RT	Raumtemperatur
R	Rydberg Konstante
T	Temperatur
UV	Ultraviolett
Z	Kernladungszahl (Ordnungszahl)
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz

Abkürzungen von Liganden und Reagenzien:

Bu	n-Butyl-, $-C_4H_9$
BuLi	Butyllithium
DMSO	Dimethylsulfoxid, $(CH_3)_2SO$

Et	Ethyl-, -C_2H_5
Ether	Diethylether, H_5C_2-O-C_2H_5
Ethylenglykol	1,2-Ethandiol, $HOCH_2CH_2OH$
Me	Methyl-, -CH_3
Pinakol	2,3-Dimethyl-2,3-butandiol; $C_6H_{14}O_2$
t-Bu	tert.-Butyl-, -C_4H_9
THF	Tetrahydrofuran, C_4H_8O

Abkürzungen in Bezug auf Spektren:

δ	chemische Verschiebung
^{1}H-NMR	Protonenresonanz
^{13}C-NMR	^{13}C-Resonanz
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
m	Multiplett
m/z	Masse/Ladung - Verhältnis

Spektroskopische Symbole

a) NMR – Spektroskopie:

δ	chemische Verschiebung
^{13}C-NMR	Protonenbreitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR

Multiplizitätsbezeichnungen bei NMR – Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

Signallagen und Multiplizitäten der verwendeten Lösemittel:

$CDCL_3$	^{1}H-NMR	7,24 ppm (s)
	^{13}C-NMR	77,00 ppm (t)
d_8-Toluol	^{1}H-NMR	2,10 ppm Toluol (CH_3)
d_8-Toluol	^{1}H-NMR	6,98 ppm Toluol (Ring)
d_6-Benzol	^{1}H-NMR	7,27 ppm

b) Massenspektrometrie:

M+	Molekülion
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis

Inhaltsverzeichnis

1.	**Einleitung**	13
2.	**Röntgenstrahlung**	14
2.1	Vorbemerkung	15
2.2	Röntgenstrahlung	15
2.3	Entstehung von Röntgenstrahlen in der Röntgenröhre	17
2.4	Gesundheitsgefahren durch Röntgenstrahlen	21
3.	**Herzkatheter**	23
3.1	Polymere in der Medizin	24
3.1.1	Historische Entwicklung und Eigenschaften von Herzkathetern	24
3.2	Herstellung von Herzkathetern	26
3.2.1	Das Herz und der Herzkatheterismus	28
3.2.2	Die unterschiedlichen Katheter	32
3.2.3	Röntgenausrüstung	34
3.2.4	Anwendungen – was wird gemessen?	35
3.3	Röntgenkontrastmittel	38
3.3.1	Übersicht	38
3.3.2	Physikochemische Eigenschaften	41
4.	**Wolfram**	43
4.1	Vorbemerkungen	44
4.2	Eine Übersicht über die 6. Nebengruppe	46
4.3	Wolfram – das Element und seine Verbindungen	47
4.4	Schlussfolgerungen	52
4.5	Homoleptische Komplexe von Wolfram(VI) mit über Sauerstoff gebundenen organischen Liganden, die bereits bekannt sind.	54

4.5.1	Carboxylatokomplexe des Wolfram(VI)	54
4.5.2	Alkoxokomplexe des Wolfram(VI)	55
4.5.3	Pentandiolatokomplexe des Wolfram(VI)	57
5.	**Ergebnisse der experimentellen Arbeit**	59
5.1	Synthesen mit Hexachlorowolfram (VI)	60
5.1.1	Erste Versuche zur Umsetzung in Lösung	60
5.1.2	Umsetzungen in der Schmelze	62
5.2	Neuartige Tris(diolato)wolfram(VI) – Komplexe	65
5.2.1	Allgemeiner Syntheseweg	65
5.2.2	Synthese des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)	66
5.2.2.1	Die Edukte	67
5.2.2.2	Synthese des Rohprodukts	67
5.2.2.3	Isolierung des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)	68
5.2.2.4	Charakterisierung des Produkts	71
5.2.3	Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI)	74
5.2.4	Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)	77
5.2.5	Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI)	81
5.2.6	Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)	86
5.2.6.1	1. Schritt: Darstellung des 2-tert.-Butylmalonsäure-di-ethylesters.	86
5.2.6.2	2. Schritt: Darstellung von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol	90
5.2.6.3	Darstellung von Tris(2-tert.-Butyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI)	94
5.2.7	Darstellung von Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato) wolfram (VI)	98
5.2.8	Darstellung von Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)wolfram (VI)	100

5.3	Kommentar zu den Spektren der Tris(β-diolato)-wolfram(VI)-Komplexe	103
5.4	Umsetzungen mit Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)	104
5.5	Umsetzungen mit Wolframtrioxid und Wolfram-dichlorid-dioxid	105
6.	**Experimenteller Teil**	106
6.1	Anmerkungen zur Arbeitstechnik	107
6.2	Synthesen mit Hexachlorowolfram(VI)	109
6.2.1	Umsetzungen in Lösung	109
6.2.1.1	Umsetzung mit Acetylsalicylsäure	109
6.2.1.2	Umsetzung mit Malonsäure	109
6.2.1.3	Umsetzung mit Natriumacetat	109
6.2.1.4	Umsetzung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol	110
6.2.2	Umsetzungen in der Schmelze	110
6.2.2.1	Umsetzung mit Salicylsäure	110
6.2.2.2	Umsetzung mit Malonsäure	111
6.2.2.3	Umsetzung mit 1,3-Propandiol	111
6.2.2.4	Umsetzung mit 2,4-Pentandiol	111
6.2.2.5	Umsetzung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol	112
6.3	Hexakis(dimethylamido)wolfram (VI)	113
6.4	Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI)	118
6.5	Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)	119
6.6	Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI)	121
6.7	Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)	123
6.8	Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram (VI)	126
6.9	Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI)	127
6.10	Andere Umsetzungen	128

6.10.1	Tris(1,2-ethandiolato)wolfram(VI)	128
6.10.2	Tris(2,3-dimethyl-2,3-butandiolato)wolfram(VI)	129
6.10.3	Tris(1,4-butandiolato)wolfram(VI)	130
6.10.4	Tris(salicylato)wolfram(VI)	130
6.11	Versuch der Synthese von Bis(acetylsalicylato)dioxo-wolfram(VI)	131
7.1	**Zusammenfassung und Ausblick**	132
7.2	**Abstract**	141
8	**Literaturverzeichnis**	149
9	**Zitatverzeichnis**	157
10	**Abbildungsverzeichnis**	158
	Lebenslauf	160
	Zusammenfassung Kurzform	162
	Abstract	163

1. Einleitung

Es soll in dieser Arbeit um neuartige Koordinationsverbindungen des Wolframs in der Oxidationsstufe VI gehen. Dabei handelt es sich um ausschließlich organische Liganden.

Es ging bei der Auswahl der darzustellenden Komplexe um ganz konkrete Anwendungsmöglichkeiten. Nämlich um die Möglichkeiten, diese Komplexe als röntgenaktive Zusatzsubstanzen für den Einbau in Polymeren zu gewinnen. Die Herzkatheterisierung ist ein wichtiger Anwendungsbereich für die hergestellten Komplexe. Die Aufgabenstellung bestand darin, röntgenaktives Material zur Einbringung in den Polymer des Katheters zu bringen. Es wird auf die chemische Struktur der heute verwendeten Röntgenkonrastmittel sowie auf deren Haupt- und Nebenwirkungen eingegangen.

Zuvor ist aber notwendig, einige physikalische Grundlagen zur Röntgenstrahlung und ihrer Entstehung zu geben.

Weiterhin wird eine Betrachtung darüber gegeben, warum Wolframkomplexe in der Oxidationsstufe VI erfolgversprechend als Zusatzmaterialien in Polymeren erscheinen. Dazu werden zunächst die Charakteristika des Wolframs und seiner Verbindungen hervorgehoben. Weiterhin soll dargestellt werden, warum ausschließlich organische Liganden – insbesondere die hier betrachteten Diolatoliganden – gewählt wurden.

Es erfolgt danach die Charakterisierung der dargestellten Komplexe und ihrer Besonderheiten. Im experimentellen Teil werden die durchgeführten Synthesen und Syntheseversuche beschrieben.

2. Röntgenstrahlung

2.1 Vorbemerkung

Es werden in diesem Kapitel einige physikalische Grundlagen der Röntgenstrahlung und der Erzeugung dieser Strahlung in der Röntgenröhre erklärt. Dabei sollen nur solche Aspekte berücksichtigt werden, die zum besseren Verständnis der weiteren Kapitel dieser Arbeit beitragen.
Historische Betrachtungen und eingehende quantenmechanische Überlegungen sind nicht wiedergegeben. [a1]

2.2 Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlen sind sehr kurzwellige, energiereiche elektromagnetische Strahlen. Ihre Wellenlänge liegt zwischen 30 und 10^{-5} nm, was einem Frequenzbereich von 10^{16} bis $3 * 10^{22}$ Hz und einer Energie von 35 eV bis 124 MeV entspricht. Das Röntgenspektrum reicht also vom kürzesten Ultraviolett bis in den Bereich der Gammastrahlung.
Man unterscheidet je nach Entstehung der Röntgenstrahlung zwischen Röntgenbremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung (auch Eigenstrahlung genannt).
Die Röntgenbremsstrahlung entsteht bei der Abbremsung eines beschleunigten Elektrons, wenn es im elektrischen Feld eines anderen geladenen Teilchens (z.B. einem Außenhüllenelektron) abgelenkt wird. Dabei wird ein Photon ausgesandt, dessen Energie ($E = h * \nu$) gerade so groß ist wie der Energieverlust des abgebremsten Elektrons. Hierbei sind übergangslose Energieverluste möglich, d. h. man erhält ein kontinuierliches Spektrum: das Bremsspektrum.

[a1] Ich beziehe mich in diesem Kapitel auf [1-5] aus dem Literaturverzeichnis. An diesen Stellen sind auch weitergehende Informationen zu den physikalischen Grundlagen und zur technischen Erzeugung von Röntgenstrahlen zu finden.

Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht bei Übergängen in den kernnächsten Quantenzuständen der Atome. Ein beschleunigtes Elektron schlägt ein Elektron aus der innersten Schale (im Bohrschen Atommodell); dann springt ein Elektron von einer äußeren Schale in die kernnähere Schale. Die hierbei emittierte Strahlung entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen ($\Delta E = h * \nu$). Es sind nur diskrete Energiedifferenzen möglich. Dadurch erhält man ein Röntgenlinienspektrum.
Für einen Übergang von der L-Schale (zweitnächste Schale zum Kern) auf die nur halbgefüllte K-Schale (kernnächste Schale) gilt das Moseley-Gesetz:

$$1/\lambda = ¾ \; R_\infty (Z - 1)^2$$

λ	=	Wellenlänge
R_∞	=	Rydberg – Konstante
Z	=	Kernladungszahl (Ordnungszahl)

Aus dem Moseley-Gesetz ergibt sich, dass die Energie der emittierten Strahlung ($\Delta E = h * \nu = h / \lambda$) proportional zum Quadrat der Kernladungszahl minus eins ist. Daraus folgt einerseits, dass Elemente mit hoher Ordnungszahl energiereiche Strahlung emittieren können, andererseits können diese Elemente mit hoher Ordnungszahl auch nur von relativ energiereicher Strahlung dazu veranlasst werden, ein Elektron aus einer kernnahen Schale abzuspalten. Dies bedeutet, dass Atome mit hoher Kernladung energiereiche Strahlung gut absorbieren können.

2.3 Entstehung von Röntgenstrahlen in der Röntgenröhre

In der Technik und auch bei medizinischen Röntgengeräten werden die Röntgenstrahlen in einer Röntgenröhre erzeugt. Heutzutage verwendet man sogenannte Hochvakuumelektronenröhren, welche eine Wolframglühkathode und eine Anode, die aus Wolfram, Molybdän oder Tantal besteht, enthält. Zwischen Kathode und Anode wird eine Spannung von 20 bis 400 kV angelegt, die die aus der Kathode austretenden Elektronen beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Anode werden die Röntgenstrahlen erzeugt.

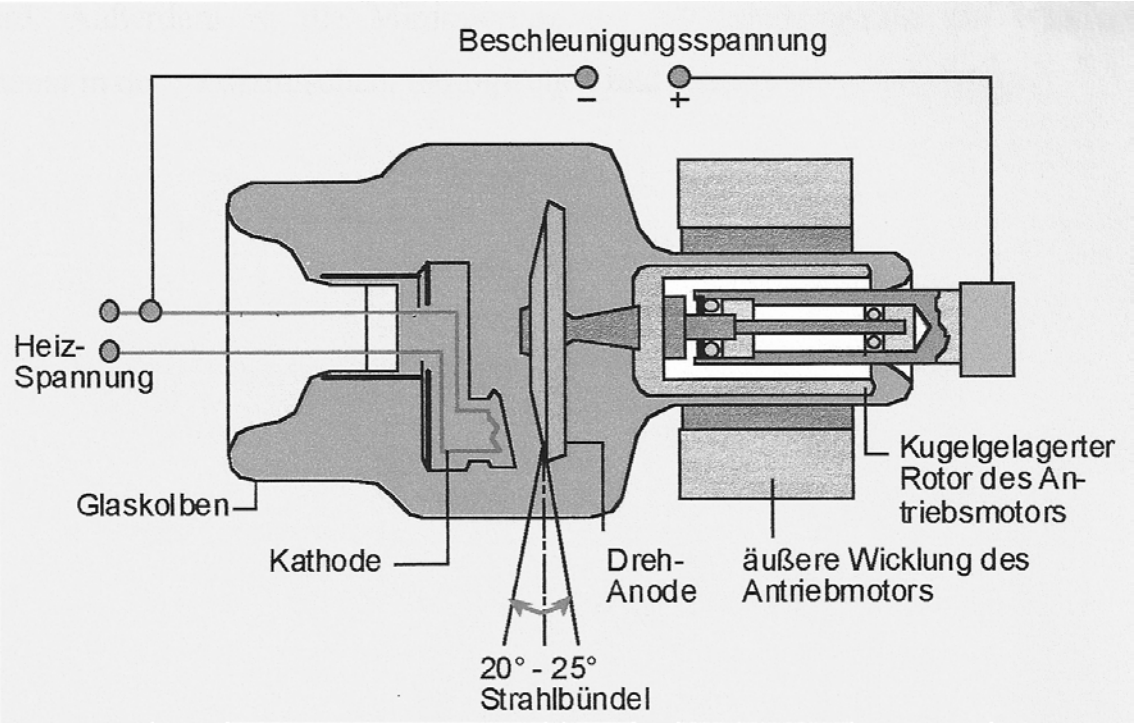


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre.

Allerdings gehen rund 99% der Bewegungsenergie der Elektronen in Wärme über und heizen die Anode auf. Diese muss deshalb gekühlt werden.

Eine hohe Spannung ist gleichbedeutend mit harten Röntgenstrahlen, welche eine kurze Wellenlänge und große Durchdringungsfähigkeit besitzen. Weiche Röntgenstrahlung dagegen zeichnet sich durch eine längere Wellenlänge und einer geringeren Durchdringungsfähigkeit aus. Strahlung mit einer Photonenenergie bis 25 kV bezeichnet man als weiche, mit einer Photonenenergie im Bereich von 25 bis 75 kV als mittlere, und mit einer Photonenenergie von 75 – 400 kV als harte Strahlung.

Röntgenröhren für diagnostische Zwecke unterscheiden sich vor allem in der Anode, deren Herstellungsmaterial in aller Regel eine Wolfram-Rhenium-Legierung ist. Die am häufigsten verwendete Anode ist dabei die Drehanode. Bei einer Röntgenkonstruktion mit Drehanode besteht die Anode aus einem Wolfram-, oder Wolfram-Rhenium Teller, welcher nach dem Elektromotorprinzip in rasche Umdrehungen versetzt wird. Die Glühkathode wird exzentrisch zur Drehachse der Anode versetzt, so dass der Elektronenstrahl auf dem Anodenteller eine Kreisbahn beschreibt. Dies führt zu einer besseren Wärmeverteilung auf der Anode und somit zu einer größeren Belastbarkeit der Röntgenröhre.

Die äußerlich aus Glas bestehende Röntgenröhre ist in ein Metallschutzgehäuse, welches man als Röhrengehäuse bezeichnet, eingelassen. Der Zwischenraum zwischen Röntgenröhre und Gehäuse ist bei den meisten Röntgenstrahlern mit Öl ausgefüllt. Dieses Öl dient dazu, die bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung entstehende Wärme aufzunehmen und an die Metallhaube abzuleiten, welche sie dann abstrahlt. Gleichzeitig garantiert das Öl einen Hochspannungsschutz und übernimmt mit der Röhrenhaube teilweise den Strahlenschutz. Lediglich ein schmaler Kegel der erzeugten Röntgenstrahlen verlässt durch die Glaswand und eine

Öffnung in der Röntgenhaube die Röntgenröhre. Dieses Nutzstrahlenbündel tritt durch den als Röhrenfenster bezeichneten Teil der Glaswand hindurch. Dabei werden längerwellige Bestandteile der erzeugten Röntgenstrahlen von der Glaswand und dem Öl abgefiltert. Dieses wird als Eigenfilterung der Röhre und Aufhärtung der erzeugten Strahlen bezeichnet. Mit Zusatzfiltern kann die Röntgenstrahlung weiter aufgehärtet oder aber geschwächt werden. Eigenfilter und Zusatzfilter stellen den Gesamtfilter eines Röntgenstrahlers dar. Blenden und Tubusse dienen der seitlichen Begrenzung des Nutzstrahlenbündels. Vorderblenden, wie z. B. Loch-, Schlitz- oder Tiefenblenden, begrenzen das Nutzstrahlenbündel vor dem Patienten [6, 7, 8].

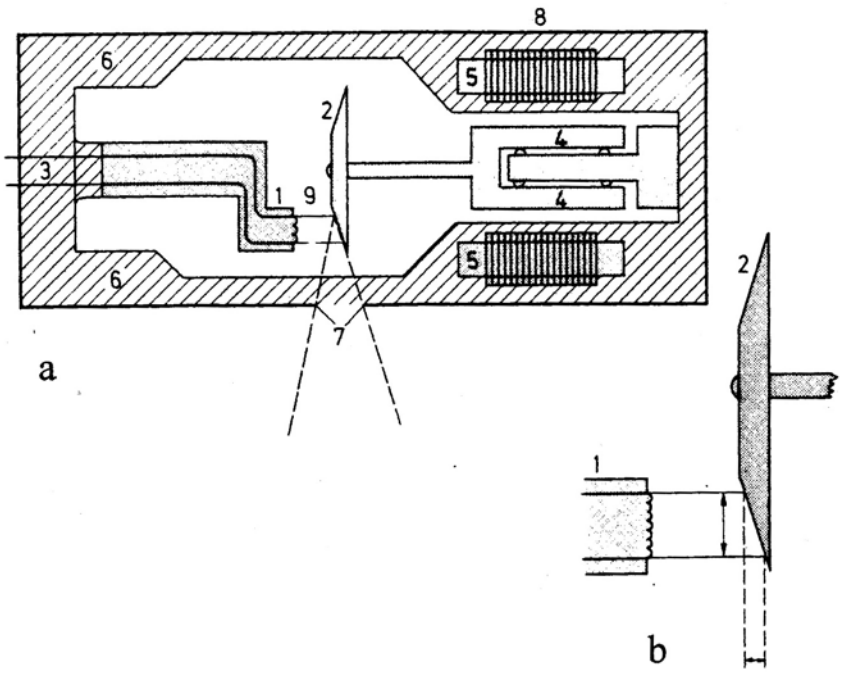


Abbildung 2 a, b: Schematischer Aufbau einer Drehanodendiagnostikröhre; [7]

a: 1 Glühkathode, 2 Drehanode, 3 Kathodenheizung, 4 Rotor der Drehanode, 5 Stator der Drehanode, 6 Öl, 7 Röhrenfenster, 8 Röhrengehäuse, 9 Elektronenstrahl

b: 1 Glühkathode 2 Drehanode

Bei dem Röntgenuntersuchungsgerät unterscheidet man zwischen zwei Grundtypen, dem Röntgenaufnahmegerät und dem Röntgendurchleuchtungsgerät. Es gibt inzwischen eine kleine Anzahl an Geräten, in denen diese beiden Grundtypen kombiniert sind.
Durchleuchtungsgeräte unterscheiden sich von den Röntgenaufnahmegeräten dadurch, dass sie ein Bildverstärker-Zielaufnahmegerät besitzen. Da mit Hilfe des Durchleuchtungsgerätes Bewegungsabläufe und funktionelle Vorgänge kontrolliert werden sollen, ist das Zielaufnahmegerät frei beweglich und mit dem Abbildungssystem derartig gekoppelt, dass der Zentralstrahl der Röhre immer auf die Mitte des Abbildungssystems gerichtet ist. Dementsprechend ist auch die Patientenlagerungseinheit beweglich.
Bei den Röntgenaufnahmegeräten ist kein Bildverstärker-Zielaufnahmegerät vorhanden. Grundsätzlich sind hier zwei unterschiedliche Röntgenaufnahmegeräte bekannt, einerseits der Rasteraufnahmetisch, auch als Bucky-Tisch bezeichnet, und andererseits das Rasterwandgerät, der sogenannte Vertigraph.

Um eine Angiographie durchzuführen benötigt man ein Gerät, welches sowohl für Durchleuchtungen als auch für Röntgenaufnahmen genommen werden kann. Der klassische Angiographiearbeitsplatz ist, wie in der folgenden Abbildung dargestellt, mit einem C-Bogen Gerät ausgestattet [6, 7, 8].

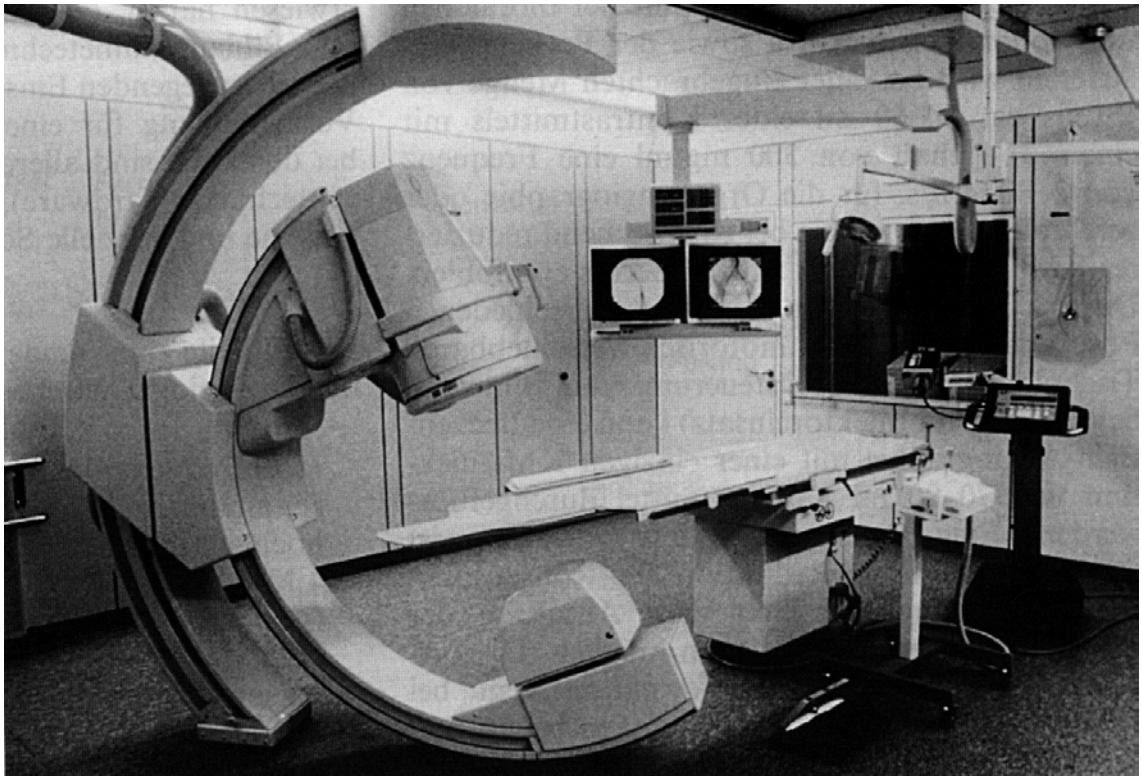


Abb.: 3 Angiographiearbeitsplatz mit deckenaufgehängtem C-Bogen Gerät mit DSA - Technik [8].

2.4 Gesundheitsgefahren durch Röntgenstrahlen

Die schädigende Wirkung der Röntgenstrahlung ist von der Art, der Dosis, der Einwirkungsdauer und der Empfindlichkeit des bestrahlten Gewebes abhängig. Daher haben harte (energiereiche) Röntgenstrahlen eine ausgesprochene Tiefenwirkung, weil sie problemlos in den Körper eindringen. Weiche (energiearme) Strahlen bewirken eher Schädigungen an der Oberfläche, also vor allem in der Haut.

Alle Arten von Röntgenstrahlen besitzen eine Energie, welche ausreicht, um in den Zellen des menschlichen Körpers (genauer gesagt: in der DNA)

Bindungsspaltungen zu bewirken, bei denen sich Radikale bilden, die zu Mutationen führen können. Damit steigt dann natürlich das Krebsrisiko.
Organe, welche sich in ständiger Regeneration befinden (Haut, blutbildende Organe, Keimdrüsen) sind daher besonders gefährdet.
Bei allen Anwendungen der Röntgentechnik muss daher darauf geachtet werden, dass die Strahlenbelastung für die beteiligten Personen (d. h. die Patienten und natürlich das Untersuchungspersonal) so gering wie möglich gehalten wird. Weiterhin ist die Minimierung der Strahlenbelastung ein ständiges Thema in der medizinischen, biologischen und chemischen Forschung.

3. Herzkatheterisierung

3.1 Polymere in der Medizin

3.1.1 Historische Entwicklung und Eigenschaften von Herzkathetern

Beginnend mit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Kunststoffe großtechnisch hergestellt. Ihre Anwendung in der Medizin begann in den 60er Jahren als Biomaterialien in Form von Einmalartikeln, wie z.B. Spritzen. Es ist als signifikanter Fortschritt zu erwähnen, dass der Einsatz von sterilen Einmalartikeln deutlich zur Reduktion von Infektionen führte. Der Einsatz und die Entwicklung von Kunststoffen hinsichtlich medizinischer Produkte nahm im Laufe der Jahre rasant zu. Als medizinische Produkte bezeichnet man sterile Gegenstände, die direkt oder indirekt als Hilfsmittel klinisch eingesetzt werden.

Inzwischen gibt es eine Vielzahl von Anwendungsbereichen für Kunststoffe, welche mit dem Körper direkten Kontakt haben oder eingesetzt werden. Unter der Vielzahl von Bereichen der Medizin, in denen solche Kunststoffe eingesetzt werden, möchte ich hier die Herzkatheterisierung besonders erwähnen.

Die Anforderungen, die heute an Herz- oder Gefäßkatheter zu stellen sind, orientieren sich an diejenigen die man bezüglich der verwendeten Materialien an Implantate stellt. Dies bedeutet, dass ein Kathetermaterial grundsätzlich gewebefreundlich sein muss. Es dürfen durch enthaltene Bestandteile keinerlei Reizung des Gewebes hervorgerufen werden, die Bestandteile dürfen außerdem nicht herausgelöst und mit dem Blutstrom verteilt werden. Der Kontakt mit Blut sollte den natürlichen Gerinnungsvorgang des Blutes nicht induzieren. Der Kunststoff selbst oder die Begleitstoffe dürfen keinerlei toxische Reaktionen im Organismus auslösen. Des Weiteren muss der Kunststoff sterilisierbar sein. Die neuen

Kathetermaterialien dürfen keine chemischen Substanzen an das umgebende Medium abgeben, sie sollen demzufolge möglichst inert sein.

Das erste Material, welches in größerem Umfang zur Herstellung von Gefäßkathetern verwendet wurde, war Polyvinylchlorid. Inzwischen jedoch haben die Fortschritte in der Kunststofftechnologie für eine Vielzahl von Materialien gesorgt und dieses traditionelle Schlauchmaterial ist weitgehend verdrängt worden. Die Entwicklung neuer Kathetermaterialien orientierte sich weitgehend an den spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Katheter.

Einerseits wollte man die anwendungsbezogenen Eigenschaften erhalten und falls möglich, sie noch verbessern, andererseits sollten die sicherheitsbezogenen Eigenschaften im Hinblick auf Biokompatibilität und Thrombogenität optimiert werden.

Anorganische und organische Bestandteile wie z.B. Weichmacher, Kleber, Antioxidantien, Stabilisatoren und Katalysatoren dürfen nicht freigesetzt werden. Die Freisetzung dieser Verbindungen ist aber gleichzeitig auch abhängig von verschiedenen Faktoren wie z.B. Temperatur, Ausrichtung der Polymerketten, intermolekularen Kräften wie hydrophobe, adhäsive und elektrostatische Wechselwirkungen. Auch die chemisch-physikalischen Eigenschaften und zu guter Letzt die Therapiedauer sind Faktoren, welche berücksichtigt werden müssen.

Das Freisetzen von Bestandteilen des Kathetermaterials kann nicht nur unerwünschte Nebenerscheinungen hervorrufen, sondern es verändert auch die physikalischen Eigenschaften des Katheters.

Ausgehend vom Polyvinylchlorid wurden im Laufe der Entwicklung auch Polyethylen, Silicon, unterschiedliche Fluorpolymere, und natürlich auch

Polyurethan als Material zur Herstellung von Gefäßkathetern eingesetzt. Der heutige Kenntnisstand weist Polyurethane im Bezug auf mechanische Eigenschaften, wie der Flexibilität und der Biokompatibilität sowie der Thrombogenität als Materialien mit den günstigsten Eigenschaften auf [9, 10].

3.2 Herstellung von Herzkathetern

Das Verfahren, welches zur Herstellung von Herzkathetern angewandt wird, nennt man Extrusionsverfahren. Dabei hat der Extruder (Abb. 4) die Aufgabe, den als Pulver oder Granulat verwendeten Rohstoff zu fördern, zu verdichten, währenddessen zu entlüften oder zu entgasen, aufzuschmelzen, homogen zu mischen und letztendlich in einer Düse zu formen. Es sind grundsätzlich sowohl Ein- als auch Mehrschneckenextruder geeignet.

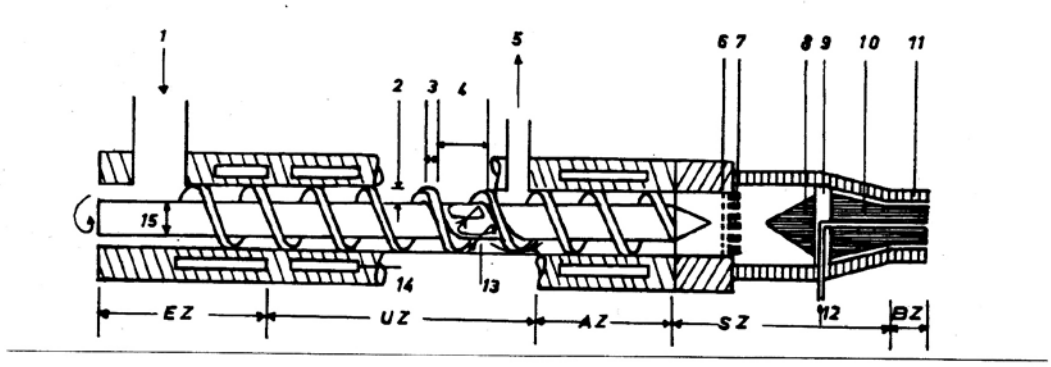


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Einschneckenextruders mit Längsspritzkopf

1 Einfüllöffnung, 2 Gangtiefe, 3 Stegbreite, 4 Steilheit, 5 Entgasungsvorrichtung, 6 Sieb, 7 Lochscheiben (Brecher), 8 Verdränger, 9 Dornhalter, 10 Dorn, 11 Hülse (Mundstück), 12 Stützluft, 13 Strömungsverlauf (schematisch), 14 Heiz- oder Kühlelemente, 15 Rotordurchmesser; EZ Einzugszone; UZ Umwandlungszone; AZ Ausstoßzone (Meteringzone); SZ Schmelzzone; BZ Bügelzone (Profilierungszone) [10]

Die Extruder bieten die verfahrenstechnisch wertvolle Möglichkeit, den Gegendruck in der Schmelze und auch die Massetemperatur am Schneckenausgang zu messen. Dadurch beherrscht man reproduzierbar die beiden wichtigsten Parameter einer jeden Kunststoffverarbeitung: Druck und Temperatur.
Eine komplette Schlauchextrusionsanlage zur Herstellung medizinischer Katheter besteht der Reihe nach aus einem Extruder mit Rohrwerkzeug, Kalibirierdüse, Kühlbad, Dickenmessgerät, evtl. einem Signiergerät, Abzug und automatischer Schneid- und Stapelvorrichtung oder einer Aufwickeleinheit.
Um das Polyurethan in einen plastischen Zustand zu versetzen und eine homogene Schmelze mit gleichmäßiger Temperatur am Extruderausgang zu erhalten, muß es erwärmt, geschmolzen, komprimiert und geschert werden. Besonders gut für eine Polyurethanextrusion sind Polyethylenschnecken mit einem Kompressionsverhältnis von 3:1, welche in drei Zonen (Einzugs-, Kompressions- und Pumpzone) eingeteilt sind. Dabei sollen die verwendeten Düsen oberflächenpoliert und äußerst strömungsgünstig sein, um natürlich Materialaufenthalte zu vermeiden. Die Düsentemperatur sollte 5 – 10°C über der Massetemperatur sein, um einen optimalen Oberflächenglanz zu erzielen.

Um die Kontrastwirkung des medizinischen Katheterschlauches unter dem Röntgenschirm zu erhöhen, werden dem Basispolymer entweder ein in der Medizin übliches Kontrastmittel wie Bariumsulfat, Wismutcarbonat oder auch metallisches Wolframpulver direkt beigemischt, oder es werden unter Zuhilfenahme eines Beistellextruders ein oder mehrere Kontraststreifen direkt in die Schlauchwand mit eingebettet. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass die Einarbeitung von üblichen Kontrastmitteln zu einer

wesentlich höheren Oberflächenrauhigkeit führt, die thrombogene Wirkung besitzt. [9, 10]

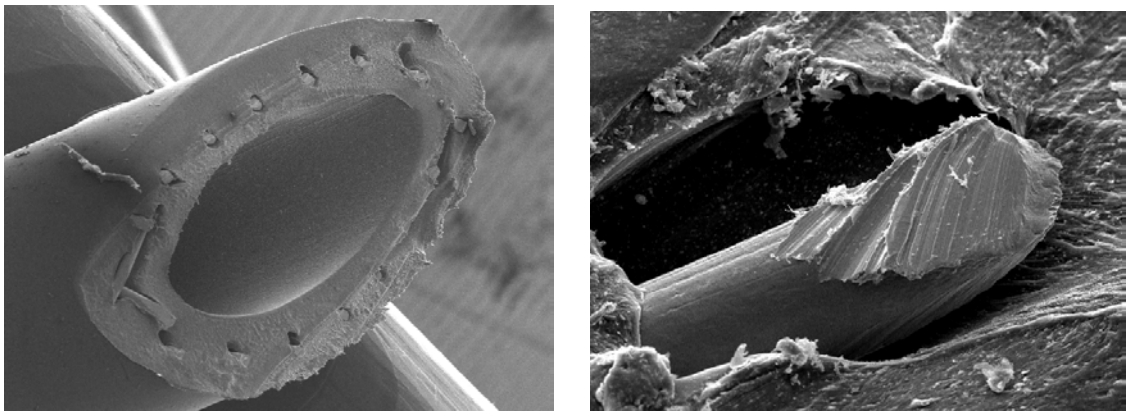


Abb. 5 (limks und rechts) Metallnetz in einem modernen Katheter. [10 a]

Links: REM-Aufnahme einer Schnittstelle.

Rechts: REM-Aufnahme eines Katheterschlauches mit abgeriebener Oberfläche

Bis vor einigen Jahren waren derartige Katheter noch nicht erhältlich, so dass schon während des Fortführens des Katheters immer wieder Kontrastmittel verabreicht werden musste, um die genaue Lage des Katheters beurteilen zu können.

Bei Darstellung der Herzkranzgefäße wird häufig vor der Gabe des Kontrastmittels ein Medikament gespritzt, welches die Gefäße weitet, wodurch die nachfolgenden Bilder deutlicher und aussagekräftiger werden.

3.2.1 Das Herz und der Herzkatheterismus

Um das Prinzip der Herzkatheterisierung verstehen zu können, ist es unumgänglich, einige Grundlagen zur Anatomie und zur Funktion des Herzens und des Blutkreislaufsystems zu erläutern. Allerdings sollen hier nur die wesentlichen Elemente beschrieben werden und für den interessierten Leser verweise ich auf die ausführlichen Darstellungen in [3] und in [11 – 15].

Eine Methode zur Untersuchung des Herzens stellt der Herzkatheterismus dar. Bei dem Herzen handelt es sich um einen Hohlmuskel, dessen Größe etwa der Faust des betreffenden Menschen entspricht. Die Form des Herzens kann man mit einem Kegel vergleichen, dessen Spitze abgerundet ist und nach links unten vorn zeigt, während seine Basis nach rechts oben hinten gerichtet ist. Dabei projeziert sich die Herzspitze etwa auf die 6. linke Rippe.

Das Herz, welches im Mediastinum (Mittelfell) zwischen den beiden Lungenflügeln gelegen ist, wird durch ein schräg verlaufendes Septum in eine rechte und linke Hälfte unterteilt. Jede Hälfte besteht ihrerseits aus einem Vorhof, dem Blut aus den Venen zugeführt wird, und einer Kammer, welche das Blut aus dem Vorhof aufnimmt und in eine Arterie pumpt.

Die Bezeichnung Venen und Arterien richten sich nach der Blutstromrichtung in den Gefäßen. Gefäße, welche das Blut zum Herzen führen bezeichnet man als Venen. Gefäße die das Blut vom Herzen wegführen bezeichnet man als Arterien. Der rechte Vorhof des Herzens erhält venöses Blut aus dem Körper über die beiden großen Hohlvenen und aus dem Herzen selbst über die Herzkranzvene. Das venöse Blut gelangt dann in die rechte Kammer, die es in die Lungenschlagader befördert. Aus den Lungen kehrt das mit Sauerstoff angereicherte Blut über die Lungenvenen in den linken Vorhof des Herzens zurück und wird durch die linke Herzkammer in die große Körperschlagader (Aorta) weitergeleitet. Die Herzklappen mit Ventilfunktion sorgen dafür, dass das Blut nur in einer Richtung fließen kann. [16]

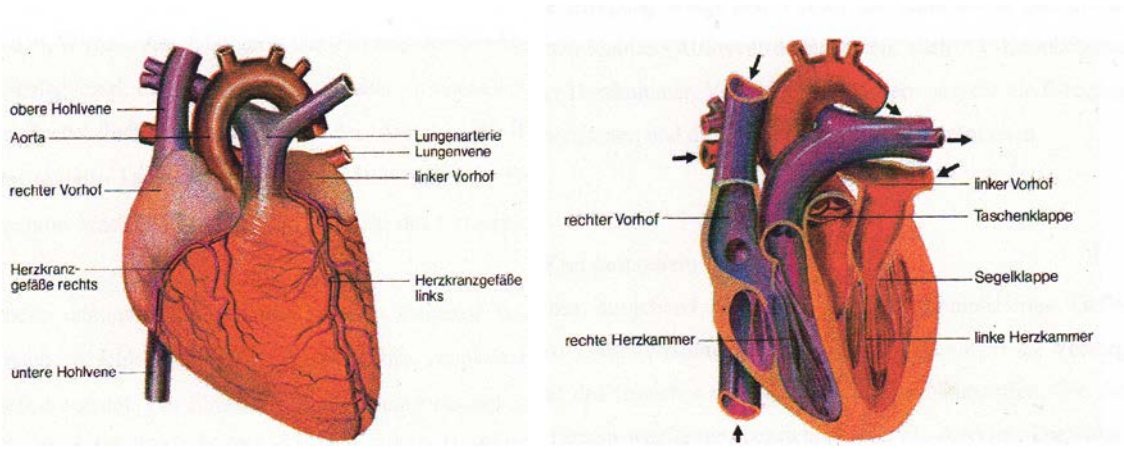


Abb.: 6 a und b Längsschnitt durch das menschliche Herz

Treten Funktionsstörungen des Herzens auf, so ist neben der Computer-tomographie auch der Herzkatheterismus eine gängige Untersuchungs-methode. Dabei wird zwischen diagnostischem und therapeutischem Herzkatheterismus unterschieden.

Der diagnostische Herzkatheterismus liefert Informationen über Stenosen, Verschlüsse, Dissektionen oder andere Veränderungen in Koronararterien, Bypasses, Pulmonalarterien und der Aorta. Mit seiner Hilfe kann man die systolischen und diastolischen Drücke in den Herzhöhlen und den Kreislaufgefäßen sowie die Größe der Herzhöhlen bestimmen. Weiterhin kann man den Sauerstoffgehalt des Blutes in den einzelnen Herz- und Gefäßabschnitten sowie das Herzminutenvolumen ermitteln. Außerdem erlaubt die selektive Angiokardiographie, eine spezielle Methode des diagnostischen Herzkatheterismus, die bildliche Aufzeichnung von Strukturveränderungen im Bereich des Herzens und der Koronararterien.

Im Gegensatz zu dem diagnostischen Herzkatheterismus, der zur Lieferung von verschiedensten Informationen dient, erlaubt der therapeutische Herzkatherismus, Therapien, bzw. Behandlungen des Herzens. Mit Hilfe des therapeutischen Herzkatherismus werden transvenöse Schrittmacher

eingesetzt, Dilatationen verengter Koronararterien durchgeführt und intrakoronar medikamentöse Blutgerinsel aufgelöst.

Grundsätzlich unterscheidet man drei Arten von Herzkatheter-untersuchungen: Den Rechtskatheter (venöse Katheterisierung), den Linkskatheter (arterielle Katheterisierung) und den transseptalen Katheter.
Bei allen drei Arten wird nach einer Lokalanästhesie ein Gefäß punktiert, wobei nur die Ventralwand durchstoßen wird. Durch die Punktionsnadel wird ein weicher, flexibler, metallischer Führungsdraht eingeführt. Danach wird die Nadel entfernt und eine flexible Kunststoffschleuse mit blutdichtendem Ventil in die Punktionsstelle eingeführt. Über diese Schleuse wird der Katheter mit Hilfe des Führungsdrahtes vorsichtig zum Herzen geführt.
Bei der Rechtsherzkatheterisierung wird der Katheter entweder über die Leistenbeugen-Vene (Vene femoralis) oder über die Ellenbeugen-Vene (Kubitalvene) eingeführt und gelangt durch die obere Hohlvene in den rechten Vorhof und die rechte Herzkammer.
Führt man den Katheter in die Arteria femoralis ein und gelangt von dort über die Aorta bis in den linken Ventrikel, spricht man von Linksherzkatheterisierung.
Der transseptale Katheter führt durch die untere Hohlvene in den rechten Vorhof. Dann wird mittels einer feinen Kanüle, welche am Katheter befestigt ist, das Septum durchstochen. Dadurch kann der Katheter dann durch den linken Vorhof in die linke Herzkammer gelangen. [17]

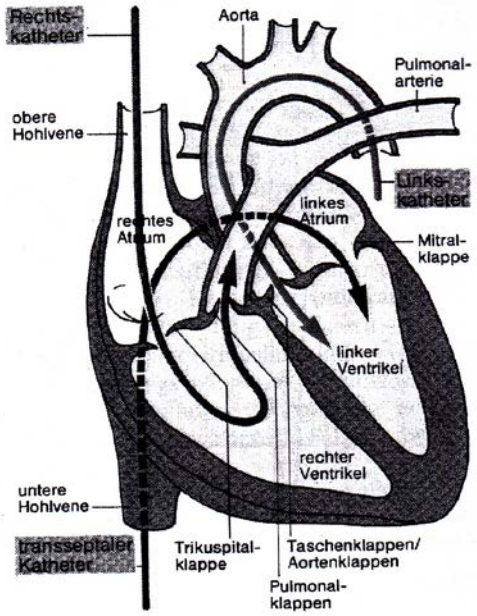


Abb.: 7 Wege der verschiedenen Herzkatheter [17].

Bei jeder Art der Herzkatheterisierung wird das Ein- und Vorführen des Führungsdrahtes und des Katheters mittels Röntgenkontrolle verfolgt. Wenn der Führungsdraht entfernt wurde und die Lage des Katheters überprüft werden soll, besteht einerseits die Möglichkeit, Kontrastmittel in den Katheter zu injizieren. Andererseits wird in modernen Kathetern inzwischen ein flexibles Metallnetz eingearbeitet. Diese Katheter sind seit einiger Zeit im Handel erhältlich und sehr kostenintensiv

3.2.2 Die unterschiedlichen Katheter

Alle heute verwendeten Katheter sind Einmalkatheter. Diese sind für die verschiedenen diagnostischen Eingriffe in unterschiedlichen Größen (Durchmesser von 1 mm – 2,33 mm) und Längen (90 – 120 cm) erhältlich. Der wichtigste Unterschied besteht in der Form der Katheterspitze.

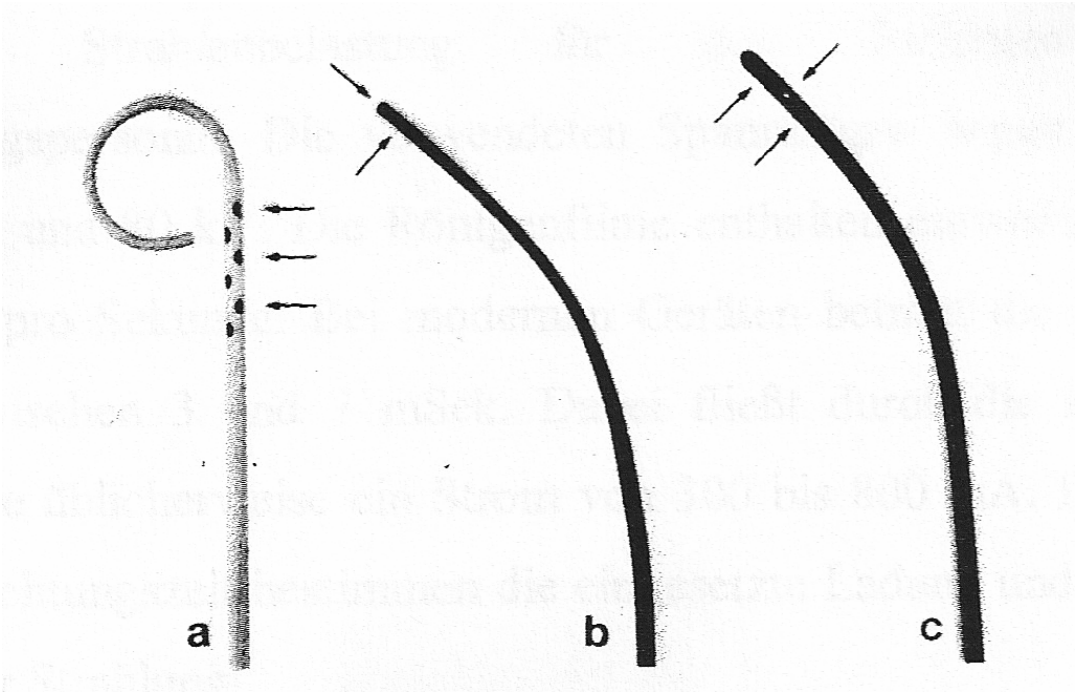


Abb. 8 Gebräuchliche Angoigraphiekatheter: a Pig-Tail-Katheter; b Sones-Katheter; c Rodrigues-Alvarez-Katheter

Zur Darstellung der Herzkammern wird z.B. ein Pig-Tail-Katheter (Abb.: 8a) verwendet, welcher sich durch die charakteristische, wie ein Schweineschwanz, geformte Spitze auszeichnet. Diese Spitze besitzt außer der Öffnung am Katheterende zusätzliche Seitenlöcher. Die Seitenlöcher sind notwendig, da zur Darstellung der Herzkammern eine größere Menge Kontrastmittel möglichst schnell in die Kammer gebracht werden muß.
Die Katheter zur Darstellung der linken bzw. rechten Herzkranzarterie besitzen nur eine Öffnung an der Katheterspitze, da bei diesen Untersuchungen die verwendete Kontrastmittelmenge wesentlich geringer ist. Die Spitzen sind so geformt, dass sich die Katheter normalerweise leicht zum Ansatz (Ostium) der jeweiligen Kranzarterie führen lassen.
Während früher die Katheter durchgängig aus Polyethylen bestanden, sind sie heute meist aus Polyurethan hergestellt. Die verwendeten Polyurethane zeichnen sich vor allem durch eine glattere Oberfläche aus.

3.2.3 Röntgenausrüstung

In der Regel verwendet man einarmige oder zweiarmige Röntgensysteme mit sehr weiten Rotationsmöglichkeiten, die eine optimale Darstellung erlauben. Jede Darstellung erfolgt aus mehreren unterschiedlichen Winkeln. Bei modernen Geräten erfolgt eine automatische Regelung der Strahlungsintensität und des Energiegehalts der Strahlung. Das Gerät verhindert auf diese Weise Unter- oder Überbelichtung einzelner Bilder. Solche misslungenen Darstellungen mussten früher wiederholt werden und führten daher zu einer zusätzlichen Strahlenbelastung für den Patienten und des Untersuchungspersonals. Die verwendeten Spannungen liegen normalerweise zwischen 60 und 80 kV. Die Röntgenfilme enthalten entweder 12,5 oder 25 Aufnahmen pro Sekunde. Bei modernen Geräten beträgt die Belichtungszeit pro Bild zwischen 3 und 7 mSek. Dabei fließt durch die Kathode in der Röntgenröhre üblicherweise ein Strom von 300 bis 800 mA. Die Stromstärke und die Belichtungszeit bestimmen die eingesetzte Ladung und damit auch die Intensität der Strahlung.

Das Personal und die nicht bestrahlten Körperteile des Patienten werden durch Bleiglasschilder geschützt. Außerdem werden Röntgenröhre und Bildverstärker so nah wie möglich an den Patienten herangefahren, um die Streustrahlung möglichst gering zu halten. Der Nachteil dieser Technik ist, dass die Bildausschnitte relativ klein sind. Damit wird auch die Untersuchung größerer Gefäßabschnitte problematisch.

Neue Gerätegenerationen besitzen die Möglichkeit der digitalen Bildverarbeitung. Die Daten werden auf CD gespeichert, sind jederzeit abrufbar und stehen auch anderen Anwendungen zur Verfügung.

3.2.4 Anwendungen – Was wird gemessen?

Die wohl wichtigsten Anwendungen der Herzkatheterisierung sind die Darstellung der Herzkammern und der herznahen Gefäße. Man unterscheidet:

a) Ventrikulographie und Aortographie (Darstellung der linken Herzkammer und der Aorta)

Durch Injektion von Kontrastmittel in die linke Herzkammer werden die Bewegung des linken Teils des Herzmuskels und die Strömungsverhältnisse am Beginn der Aorta und im Aortenbogen über mehrere Herzzyklen hinweg beobachtet. Damit man einen guten Kontrast erreicht, spritzt man 25 – 50 ml Kontrastmittel mit einer Injektionsgeschwindigkeit von 12 – 14 ml pro Sekunde durch den Katheter. Die Injektion erfolgt heutzutage computergesteuert, um die Gleichmäßigkeit der Kontrastmittelverteilung zu gewährleisten. Die Aufnahme erfolgt aus verschiedenen Winkeln, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Man erhält bei dieser Untersuchung Auskunft über globale und regionale Kontraktionsstörungen, außerdem über Verengungen der Aorta und über Insuffizienz der Mitralklappe (Taschenklappe an der Aortenwurzel, die den Rückfluß von Blut in das Herz verhindert.). Die Darstellung der rechten Herzhälfte und des kleinen Kreislaufs kommt nur selten zur Anwendung und dient auch hier der Diagnose möglicher Kontraktionsstörungen.

b) Koronarangiographie (Darstellung der Herzkranzgefäße)

Mit speziellen Kathetern werden die Wurzel der rechten bzw. der linken Kranzarterie erreicht und 3 – 5 ml Kontrastmittel innerhalb

von 1 bis 3 Sekunden gespritzt. Dabei wird erkennbar, ob eine Dominanz der linken oder der rechten Kranzarterie oder ein ausgeglichener Versorgungstyp vorliegt. Außerdem kann man feststellen ob Verengungen oder andere Anomalien vorliegen. Dieses Wissen ist die Voraussetzung für interventionelle und operative Eingriffe.

c) Pulmonalisangiographie (Darstellung der Lungenschlagader)
Hierbei wird das Kontrastmittel in den rechten Vorhof gegeben und gelangt von dort in die herznahen Arterien des Lungenkreislaufs. Erkennbar werden so Verengungen oder Verschlüsse in diesen Gefäßen.

Neben diesen Anwendungen, die der Darstellung einzelner Bereiche des Herzens oder herznaher Gefäße dienen, sind vor allem die Registrierung und Analyse der Druckverhältnisse in verschiedenen Kreislaufabschnitten und die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Blutes wichtig. Beides sind wesentliche Basisinformationen zur Beurteilung der gesunden Herzfunktionen und der verschiedenen Krankheitsbilder am Klappenapparat und der Muskulatur [a2] .
Die Druckregistrierung erfolgt über flüssigkeitsgefüllte Katheter mit einem Aufnahmesystem am Ende der Flüssigkeitssäule oder durch Verwendung eines Kathetertipmanometers. Man misst an verschiedenen Stellen (rechte und linke Herzkammer, Lungenschlagader, Aortenwurzel, obere und untere Hohlvene) sowohl den systolischen als auch den diastolischen Blutdruck. Die Sauerstoffsättigung bestimmt der Arzt mit Hilfe von Blutproben aus den verschiedenen Bereichen des Herzens und der herznahen Gefäße.

[a2] Aus den Blutdruck- und Sauerstoffwerten bestimmt man das Herzminutenvolumen, den Kreislaufwiderstand und die Klappenöffnungsflächen.

Dies sind die hauptsächlichen Anwendungen der Herzkatheterisierung. Daneben gibt es noch andere, von denen die wichtigsten hier nur kurz erwähnt werden sollen:

Koronarangioskopie: Bei dieser Methode werden besondere Katheter verwendet, die an ihrer Spitze eine Linse und im Katheterinnern ca. 3000 Glasfasern enthalten und so über einen Kamera - Anschluß Bilder aus den Herzkranzgefäßen liefern können.

Fremdkörperentfernung: Mitunter gehen bei medizinischen Eingriffen Verweil- oder Dialysekatheter im Gefäßsystem verloren und bleiben im Herzen hängen. Diese Fremdkörper kann man meist mit sogenannten Bergekathetern entfernen.

Ballondilatationen: Bei verschiedenen Erkrankungen können Verengungen der Gefäße behoben werden, indem ein kleiner Ballon an der Katheterspitze soweit aufgepumpt wird, dass Kalk- und Fettablagerungen beseitigt werden. Diese Methode wird z.B. bei der sogenannten Instabilen Angina Pectoris angewendet, bei der sich Verengungen in den Herzkranzarterien bilden.

3.3 Röntgenkontrastmittel

Dieser Abschnitt soll in Form einer Übersicht die Wirkungsweise, die chemische Struktur und die wichtigsten physikochemischen Eigenschaften der gängigen Röntgenkontrastmittel darstellen und erläutern. [a3]

3.3.1 Übersicht

Unter Röntgenkontrastmitteln versteht man Hilfsstoffe, welche die Röntgenstrahlen entweder stärker oder schwächer absorbieren als das körpereigene Gewebe. Wird die Röntgenstrahlung schwächer absorbiert, spricht man von negativen Kontrastmitteln. Negative Kontrastmittel (Luft, CO_2) verringern also die Absorption und führen damit zu einer Aufhellung der entsprechenden Gebiete im Röntgenbild. Sie werden insbesondere bei der Darstellung von Hohlräumen und Hohlorganen verwendet.
Positive Röntgenkontrastmittel dagegen erhöhen infolge ihres Gehaltes an Elementen mit höherer Ordnungszahl die Absorption der Röntgenstrahlung. Aus diesem Grund gelangt weniger Strahlung bis zum Bildverstärker und die entsprechenden Gebiete erscheinen auf dem Röntgenbild verdunkelt. [a4]

[a3] Bei der Diskussion der Röntgenkontrastmittel beziehe ich mich auf [3-8], [9] und [11].

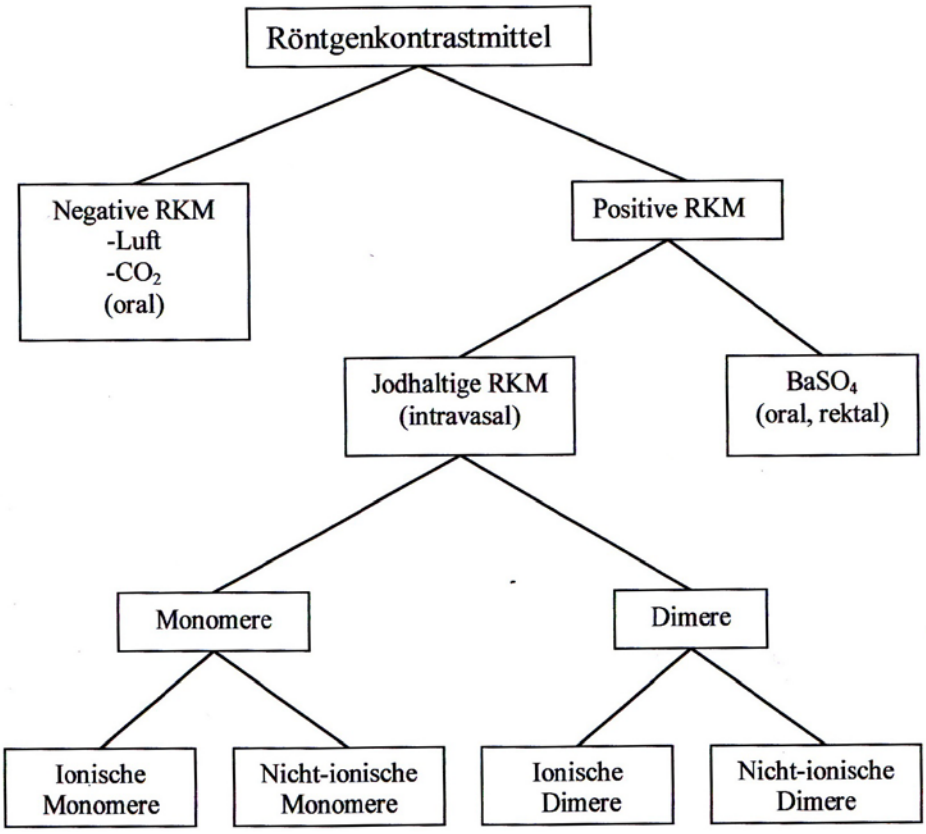
[a4] Diese hell-dunkel-Verhältnisse gelten für Röntgenfilme, wie sie bei der Herzkatheterisierung Anwendung finden. Vergleicht man diese Filme mit normalen Foto-Filmen, entsprechen sie einem Film, der ausschließlich aus Negativ-Bildern zusammengesetzt wurde.

Wird von einer solchen Negativaufnahme ein Abzug gemacht, kehren sich die hell-dunkel-Verhältnisse um. Negative Kontrastmittel führen zu einer Verdunkelung und positive Kontrastmittel zu einer Aufhellung. Röntgenaufnahmen dieser Art sind jedermann von seinem Hausarzt oder vom Orthopäden geläufig.

Manchmal jedoch werden auch positive und negative Kontrastmittel gemeinsam verwendet (sog. Doppelkontrast). So wird beispielsweise bei Magendarstellungen Bariumsulfat verabreicht und danach noch Luft in den Magen gepumpt, damit sich das $BaSO_4$ an der Magenwand abschlägt.

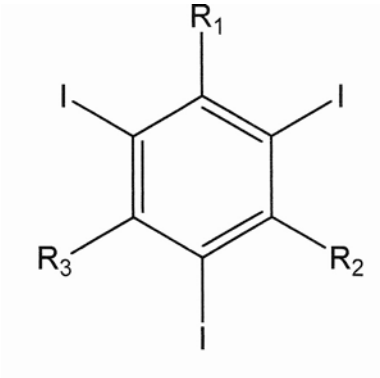
Die in Abb. 9 dargestellte Übersicht unterscheidet Röntgenkontrastmittel nach ihrer Wirkungsweise und nach ihrer chemischen Struktur. Die Applikationsart ist in Klammern vermerkt. Intravasale Applikation ist die Verabreichung von Röntgenkontrastmittel direkt in die Blutgefäße. Bei rektaler Applikation erfolgt die Gabe von Kontrastmittel über den Mastdarm.

Abb. 9: Einteilung der Röntgenkontrastmittel (RKM)



Von den iodhaltigen Kontrastmitteln unterscheidet sich Bariumsulfat vor allem darin, dass es nicht in Wasser löslich ist. Daher scheidet es als Kontrastmittel für Gefäßdarstellungen von vorneherein aus, da sich Verschlüsse bilden würden. Bariumsulfat wird als Suspension vor allem in der Darstellung des Magen-Darm Traktes verwendet.
Bei den iodhaltigen Kontrastmitteln ist der Iodgehalt der entscheidende Faktor für die Röntgendichte. Die meisten der heute verwendeten iodhaltigen Kontrastmittel sind Derivate des 1,3,5-Triiodbenzols, da hier der Iodgehalt hoch ist und das Iod fest an das Grundgerüst gebunden ist.

Grundstruktur aller 1,3,5-Triiodbenzol – Derivate:



Die dimeren Verbindungen besitzen die Grundstruktur dass über einen der Reste (R_1, R_2, R_3) eine Brücke zu einem zweiten Ring geschlagen wird. Dabei sind direkt an den beiden Ringen Amidbindungen angelagert, zwischen denen unterschiedlich lange Alkylketten eingebaut sind.
($Ring_1 – NH – CO – (CH_2)_n – CO – NH – Ring_2$)
Bei ionischen Dimeren oder Monomeren ist einer der Reste eine Säuregruppe (-COOH). Bei den Dimeren unterscheidet man zwischen Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren. Die Monocarbonsäuren sind der

Struktur, dass einem Ring nur eine Säuregruppe angelagert ist, während bei den Dicarbonsäuren jeder Ring eine solche besitzt.
Verabreicht werden die Salze der Säuren. Als Gegenion dienen entweder Natrium- oder Megluminionen. Die Struktur des Meglumins (D-1-Methylamino-1-desoxy-glucit) entspricht der Struktur von Glucose, allerdings ist die Aldehydgruppe durch eine Methylamingruppe ersetzt.

3.3.2 Physikochemische Eigenschaften

Es gibt drei Grundvoraussetzungen, die jedes positive Kontrastmittel erfüllen muß: Hohe Kontrastdichte (d.h. möglichst starke Absorption der Röntgenstrahlung), geringe Toxizität und eine hohe Ausscheidungsrate (möglichst nahe an 100 %).
Diese Voraussetzungen erfüllen alle iodhaltigen Kontrastmittel. Sie unterscheiden sich aufgrund ihrer chemischen Struktur in den folgenden Eigenschaften:

a) Wasserlöslichkeit: Eine sehr gute Löslichkeit ist die Voraussetzung für die Herstellung hochkonzentrierter Lösungen. Nur mit hochkonzentrierten Lösungen kann die nötige Röntgendichte erreicht werden. Megluminsalze lösen sich i. a. besser als Natriumsalze. Bei nichtionischen Kontrastmitteln vermitteln hydrophile Gruppen (-OH, -CONH-) die Löslichkeit. Wenn das Kontrastmittel zu lipophil ist, kommt es zu unerwünschten Nebenwirkungen wie Übelkeit und Erbrechen.
b) Viskosität: Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit der Lösungen. Optimal ist die Viskosität einer Kontrastmittellösung, wenn sie der Viskosität des Blutes nahe kommt.

c) Osmotischer Druck: Der osmotische Druck der Lösungen ist von der Konzentration der Lösung abhängig. Bei gleichem Iodgehalt haben dimere Verbindungen einen geringeren osmotischen Druck als Monomere. Der Druck der nichtionischen Kontrastmittel ist in der Regel erheblich geringer als der der ionischen Verbindungen. Ein zu hoher osmotischer Druck führt zu einer Diffusion des Kontrastmittels durch die Gefäßwand. Dabei kann es zu Gefäßschmerzen, Schädigungen an der Innenwand der Gefäße und sogar zu Thrombosen kommen.

Je nach Einsatzgebiet wird ein Kontrastmittel gewählt, bei dem die in diesem Bereich entscheidenden Eigenschaften den optimalen Wert besitzen.

In der Vergangenheit gab es immer wieder Versuche, Kontrastmittel zu entwickeln, die andere Elemente mit hoher Ordnungszahl enthalten (z.B. Brom, Blei, Bismut, Gadolinium oder Ytterbium) und als Alternativen zu den iodhaltigen Verbindungen dienen könnten. Diese Versuche führten aus unterschiedlichen Gründen (zu hohe Kosten, zu geringe Kontrastdichte) nicht zu den gewünschten Ergebnissen und konnten daher die etablierten Kontrastmittel nicht verdrängen.

4. Wolfram

4.1 Vorbemerkungen

Eine potentielle Anwendung von Komplexen des Wolframs in der Oxidationsstufe VI mit organischen Liganden liegt in der Verwendung als röntgenaktives Zusatzmaterial in Polymeren.
Ein mögliches Einsatzgebiet ist die Herzkatherisierung, bei der die Kontrastfähigkeit der Katheter mit röntgenaktiven Materialien verbessert werden könnte. Dabei stellen diese Materialien keine direkte Alternative zu den bisher vorgestellten Kontrastmitteln dar. Vergleicht man diesen Ansatz mit älteren Methoden der Katheterisierung, so hat er den Vorteil, dass nicht mehr Röntgenkontrastmittel in die Gefäße gespritzt werden müssen, nur um die Lage des Katheters beurteilen zu können. Damit wird ein Teil der kontrastmittelbedingten Nebenwirkungen eliminiert.
In modernen Katheter ist heutzutage ein flexibles Metallnetz eingeflochten, welches den Katheter auf dem Röntgenbild sichtbar und damit eine Kontrastmittelinjektion zur Lagekontrolle des Katheters unnötig macht.
Röntgenaktive Zusatzmaterialien im Katheter könnten allerdings zu Verbesserungen führen:

a) Es dürfte wesentlich weniger aufwendig sein, solch ein Material bei der Verschmelzung des Polymergranulats hinzuzufügen, als ein Metallnetz, welches überaus flexibel und dünn sein muss, in den Katheter einzubringen. Damit sollte die Katheterproduktion wesentlich preiswerter werden.
b) Es wäre bei einem stark röntgenaktivem Material möglich, die Intensität der Röntgenstrahlung zu minimieren. Dieses würde zu einer geringeren gesundheitlichen Belastung für den Patienten und des Untersuchungspersonals führen.

c) Die Thrombogenität kann reduziert werden, da bei Abrieb der Außenhaut keine Metallgeflechte freigelegt werden.

Ein solches Zusatzmaterial für Polymere sollte also drei Eigenschaften besitzen:

- Starke Röntgenaktivität
- Gute Integrierbarkeit in Polymere (Polyethylen, Polyurethan)
- Inertes Verhalten im menschlichen Körper

Warum gerade Komplexe des Wolframs in der Oxidationsstufe VI mit organischen Liganden hier erfolgversprechend erscheinen, wird auf den folgenden Seiten gezeigt. [18-21]

4.2 Eine Übersicht über die 6. Nebengruppe

Chrom, Molybdän und Wolfram sind hochschmelzende und hochsiedende Schwermetalle. Zwischen den Elementen Molybdän und Wolfram zeigt sich der Effekt der Lanthanoiden – Kontraktion. Diese begründet, dass Mo und W sehr ähnlich sind in ihren Eigenschaften. Das leichtere Chrom unterscheidet sich dagegen erheblich von den schweren Elementen der Nebengruppe.. (vgl. Tab. 1)

Tab. 1: Übersicht über die 6. Nebengruppe

	Chrom	**Molybdän**	**Wolfram**
Ordnungszahl	24	42	74
Elektronenkonfiguration	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Kr]4d^5 5s^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$
Relative Atommasse	51,996	95,94	183,85
Dichte (g/cm^3)	7,14	10,28	19,26
Schmelzpunkt (°C)	1903	2620	3410
Siedepunkt (°C)	2640	4825	5700
Elektronegativität	1,56	1,30	1,40
Sublimationsenthalpie (kJ/mol):	+397	+659	+850
Bindungsenthalpien (kJ/mol): MCl_6 MCl_3	 - - 557	 - - 387	 - 603 -
Atomradius (pm)	119	129,6	130,4
Ionenradius Me^{6+} (pm)	44	59	60

Die maximale Oxidationsstufe ist bei allen drei Elementen die Oxidationsstufe VI. Dabei nimmt die Beständigkeit der hohen Oxidationsstufe mit steigender Atommasse zu. Es gibt, außer

stöchiometrische Analogien, keine engere Verwandtschaft zwischen der VI. Hauptgruppe und der VI. Nebengruppe.

4.3 Wolfram – das Element und seine Verbindungen

Die Bergleute im sächsischen Erzgebirge beobachteten schon im ausgehenden Mittelalter, dass Wolframerze die Reduktion des Zinnsteins (SnO_2) behindern und die Verschlackung begünstigen: *Sie…reißen das Zinn fort und fressen es auf wie der Wolf das Schaf.*[z1] Aus dieser Vorstellung entwickelte sich die Bezeichnung „Wolfrahm“, die sich im Laufe der Zeit zu Wolfram verkürzte.
1758 entdeckte der Schwede **A.F.Cronstedt** ein schweres Mineral, dem er den Namen Tungsten (schwed. für „schwerer Stein“) gab. 1781 gelang es **C.W.Scheele**, daraus ein Oxid (das WO_3) zu isolieren. Die Bezeichnung Tungsten ist der für das Element Wolfram im Englischen und Französischen gebräuchliche Name.

Etwa 0,0064 % der Erdkruste bestehen aus Wolfram. Damit ist Wolfram in der Häufigkeitsliste das 54. Element und liegt in der Nähe von Kupfer und Lithium. In der Natur findet man Wolfram in der Form von Wolframaten ($M_{II}WO_4$). Die wichtigsten Wolfram-Mineralien sind Wolframit (Mischkristalle aus Hübnerit ($MnWO_4$) und Ferberit ($FeWO_4$) und Scheelit ($CaWO_4$). Außerdem kommen Stolzit ($PbWO_4$) und Wolframocker

($WO_3 \cdot H_2O$) vor. Die größten Wolframreserven liegen in China und Nordamerika. In Deutschland finden sich Wolframerze im Erzgebirge.
Aus den Roherzen wird (mittels Schwerkraftverfahren, Magnetscheidung oder Flotation) ein Erzkonzentrat mit 20 bis 60 % Wolfram hergestellt. Das Konzentrat wird durch Rösten mit Soda aufgeschlossen, wobei lösliches Natriumwolframat entsteht. Beim Ansäuern der Lösung fällt unlösliches ($WO_3 \cdot H_2O$) aus, welches durch Erhitzen entwässert werden kann. Durch Glühen (1200 °C) im Wasserstoff-Strom oder durch Erhitzen mit Kohle erhält man das Wolfram als schwarzgraues Pulver.

$$WO_3 + 3\,H_2 \rightarrow W + 3\,H_2O$$

Das Pulver wird erhitzt und in feste Stücke gepresst. Reines Wolfram ist ein weißglänzendes, in seiner α-Form kubisch-raumzentriertes, in seiner β-Form (metastabil) kubisch-dichtest-gepacktes, kristallisierendes Metall.
Wolfram besitzt den kleinsten Ausdehnungskoeffizient und den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle. Im reinsten Zustand ist es ein weiches, leicht zu bearbeitendes Metall. Meist aber enthält das Metall geringe Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff, die ihm große Härten und Sprödigkeit verleihen.
Gegen Säuren – auch Königswasser und Flusssäure – ist Wolfram aufgrund der Passivierung durch eine WO_3-Schicht geschützt. Dies gilt trotz des negativen Potentials (ε_0 für W/W^{3+} = -0,11 V). Es löst sich aber gut in einem Gemisch von Salpeter- und Flusssäure. Natürliches Wolfram ist ein Isotopengemisch von fünf Isotopen:

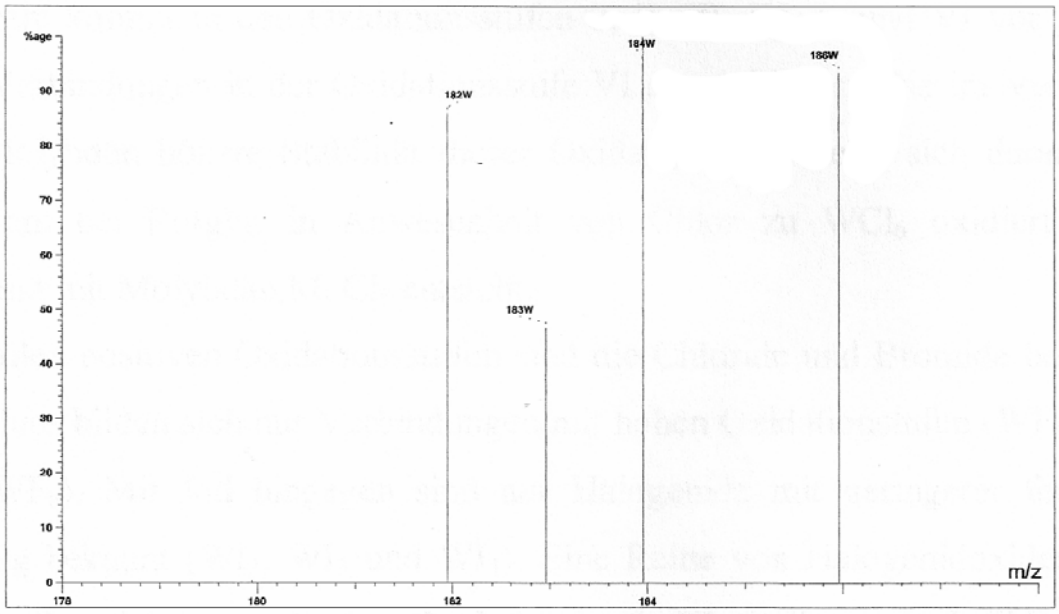


Abb.: 10: Isotopenverteilung des Wolframs

M	Häufigkeit (%)
180	0,13
182	26,3
183	14,3
184	30.6
186	28,6

Außerdem kennt man noch eine Reihe künstlicher Isotope und Isomere von ^{160}W bis ^{190}W mit einer Halbwertszeit zwischen 0,08 Sekunden und 121 Tagen.

Die meisten Anwendungen des Wolframs verdankt es seinem hohen Schmelz- und Siedepunkt. So enthalten fast alle Glühlampen bis zu 0,01 mm dünne Glühdrähte aus Wolfram. Bei den sog. Halogenlampen verbindet sich gasförmiges Jod mit dem auf die Kolbeninnenwand aufgedampften Wolfram zu WO_2I_2, das sich an den heißesten (und damit dünnsten) Stellen des Drahtes zersetzt und so die Lichtausbeute und die

Lebensdauer der Lampe erhöht. Bei anderen Anwendungen werden Legierungen mit Eisen, Kobalt, Nickel oder Blei erzeugt. Wolfram überträgt dabei seine Härte und Säurebeständigkeit auf die Legierungen, die dann z.B. als Hitzeschilder in der Raumfahrt verwendet werden. Ferrowolfram (eine kohlenstoffarme Wolfram-Eisen-Legierung mit 75-85% Wolfram) und Calciumwolframat werden zum Veredeln von Stahl benutzt, wobei harte Stähle z.B. für Werkzeuge entstehen.

Wolfram kommt in den Oxidationsstufen 0, II, III, IV, V und VI vor. Dabei sind Verbindungen in der Oxidationstufe VI am stabilsten. Die im Vergleich mit Molybdän höhere Stabilität dieser Oxidationsstufe zeigt sich daran, dass Wolfram bei Rotglut in Anwesenheit von Chlor zu WCl_6 oxidiert wird, während mit Molybdän $MoCl_5$ entsteht.
Von allen positiven Oxidationsstufen sind die Chloride und Bromide bekannt. Mit Fluor bilden sich nur Verbindungen mit hohen Oxidationsstufen (WF_4, WF_5 und WF_6). Mit Jod hingegen sind nur Halogenide mit geringer formaler Ladung bekannt (WI_2, WI_3 und WI_4). Eine Reihe von Halogenidoxiden, von denen die wichtigsten in der Oxidationsstufe VI vorliegen und Chlor oder Fluor enthalten, sind dargestellt worden.
An Oxiden finden sich W_3O (Zwischenstufe bei der Reduktion von WO_3 mit Wasserstoff), Wolframdioxid (WO_2) und Wolframtrioxid (WO_3). Vom WO_3 leiten sich die Wolframsäure ($WO_3 \cdot H_2O$) und die Wolframate ($M_{II}WO_4$) ab.
Außerdem findet sich noch sog. Wolframblauoxid, das ein Gemisch der Suboxide $W_{18}O_{49}$ und $W_{20}O_{58}$ ist. Die Farbe variiert je nach Zusammensetzung des Gemisches von dunkelviolett ($W_{18}O_{49}$) bis dunkelblau ($W_{20}O_{58}$). Wolframblauoxid entsteht bei der Reduktion der

Wolframate mit HCl und Zn, Sn oder Al. Von den Wolframaten leiten sich bei Umsetzung im Sauren Isopolysäuren (wie $HW_6O_{21}^{5-}$) und Heteropolysäuren (wie $[P(W_{12}O_{40})]^{3-}$) ab.

Die Affinität des Wolframs zu Sauerstoff ist so groß, dass sich z.B. WCl_6 schon bei Raumtemperatur an der Luft rasch zu WO_3 umsetzt. Es muß deshalb unter Inertgas aufbewahrt und umgefüllt werden.

Von Wolfram sind auch eine Vielzahl von zweikernigen Komplexen bekannt, die Metall-Metall-Bindungen enthalten. Dabei finden sich Verbindungen mit einer Bindungsordnung bis zu vier, also mit einer Wolfram-Wolfram-Vierfachbindung.

Häufig sind Wolfram-Komplexe mit π-Akzeptor Liganden. Der wichtigste Ligand ist hier das Kohlenmonoxid, das als terminaler und als Brückenligand auftritt. Aus den Carbonylen werden durch Substitution eines oder mehrerer CO-Moleküle durch NO, CN^-, Amine, Nitrile, Phosphine u.ä. neue Verbindungen abgeleitet. Die Komplexe des Wolframs in der Oxidationsstufe VI haben häufig oktaedrische Geometrie und erfüllen die 18-Elektronen-Regel.

4.4 Schlussfolgerungen

Diese, eher allgemeinen Informationen zum Element und seinen Verbindungen, sagen etwas aus über die Eignung von Wolframkomplexen in der Oxidationsstufe VI mit organischen Liganden als röntgenaktive Zusatzmaterialien in Polymeren.

Eine hohe Kernladung (also eine hohe Ordnungszahl) ist eine grundsätzliche Voraussetzung dafür, dass ein Element röntgenaktiv ist. Wolfram mit seiner Ordnungszahl von 74 gehört eindeutig zu diesen Elementen. Die Verwendung von Wolfram in Röntgenröhren lässt sogar auf eine ausgesprochen gute Röntgenabsorption schließen.

Wie bereits gezeigt wurde, ist es die Oxidationsstufe VI, bei der die stabilsten Wolframverbindungen existieren. Eine hohe Stabilität der Wolframprodukte ist wichtig, da die Einarbeitung in das Polymer beim Verschmelzen des Granulats in einem Extruder bei Temperaturen bis zu 200°C durchgeführt wird.

Aber auch die Ligatoratome sind von entscheidender Bedeutung. Bei der Betrachtung der Wolframverbindungen hat sich gezeigt, dass die Sauerstoffverbindungen die stabilsten sind. Die anderen Verbindungen setzen sich an der Luft zu Oxiden um. Damit liegt es nahe, den Sauerstoff als Ligatoratom zu wählen.

Aber warum sollten die Liganden organischer Natur sein? Weniger mit dem Blick auf Wolfram als vielmehr mit Blick auf die verwendeten Polymere lässt sich dieses beantworten. Polyethylen ist als ganzes unpolar und bei vielen Polyurethanen bedingen aromatische Gruppen oder Alkylgruppen, dass das Polymer insgesamt relativ unpolar ist. Es bietet sich daher an, als Liganden Moleküle zu verwenden, die den Sauerstoff als

Ligatoratom besitzen und einen relativ unpolaren Rest des Moleküls vorweisen.

Ein Chelatligand ist ein Ligand, der mit mindestens zwei Ligatoratomen an das Zentralatom bindet. Bei zwei Ligatoratomen pro Ligand spricht man von einem zweizähnigen Liganden. Der Ligand bildet dann mit dem Zentralatom über die beiden Ligatoratome einen Ring. Es entstehen dabei in der Regel stabilere Komplexe als bei einem Liganden mit nur einem Ligatoratom. Dies liegt zum einen daran, dass bei einem Austausch zweier einzähniger Liganden durch einen zweizähnigen Liganden die Entropie des Gesamtsystems steigt. Weiterhin ist es aus sterischen Gründen für das zweite Ligatoratom im Vergleich mit freien Molekülen wahrscheinlicher an das Zentralatom gebunden zu werden, wenn der Ligand bereits über ein Ligatoratom mit dem Zentralteilchen verbunden ist. Solche Chelatkomplexe sind dann am stabilsten, wenn der entstehende Ring ein Fünf- oder Sechsring ist.

Ingesamt führen diese Überlegungen dazu, dass vornehmlich die Darstellung von Wolframkomplexen in der Oxidationsstufe VI mit Diolen, Dicarbonsäuren und Hydoxycarbonsäuren versucht wurden. Dabei wurden organische Liganden verwendet, welche – abgesehen von den Ligatoratomen – relativ unpolar sind.

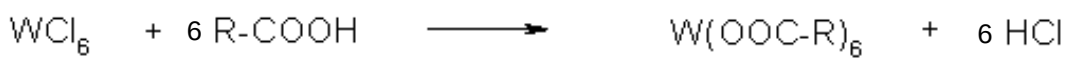
4.5 Homoleptische Komplexe von Wolfram(VI) mit über Sauerstoff gebundenen organischen Liganden, die bereits bekannt sind.

4.5.1 Carboxylatokomplexe des Wolfram(VI)

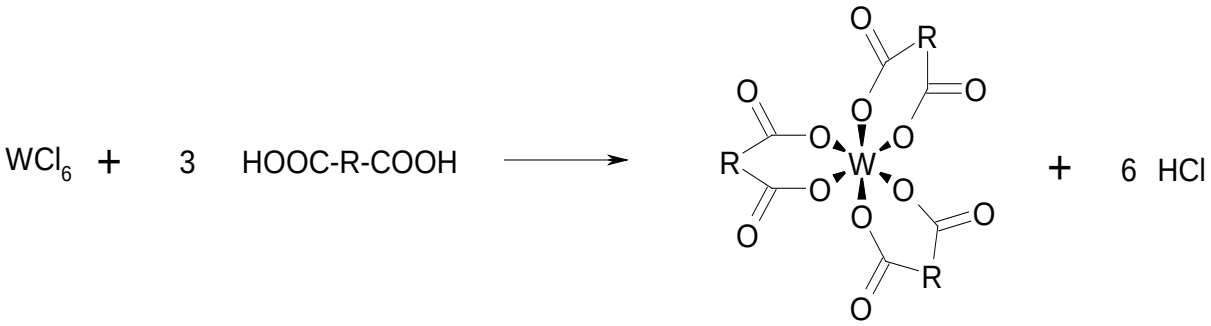
S. Prasad und **K.S.R. Krishnaiah** haben, ausgehend vom Hexachlorowolfram(VI) bereits zu Beginn der sechziger Jahre, Komplexe mit einfachen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und ß-Hydoxycarbonsäuren dargestellt. [22]

Alle Reaktionen wurden dabei in der Schmelze durchgeführt.

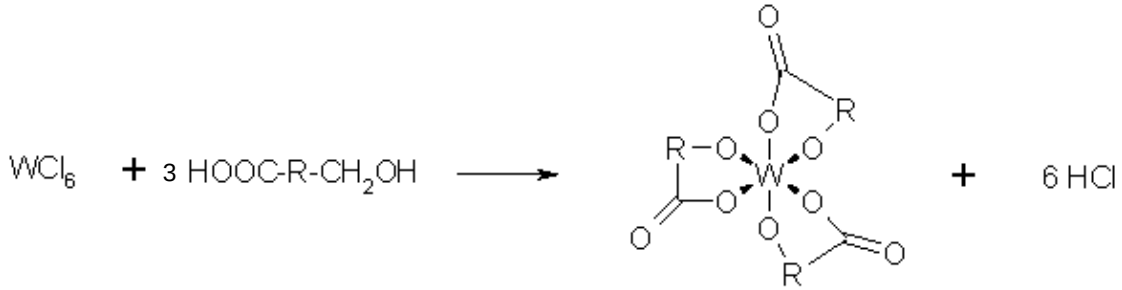
Reaktionen mit Carbonsäuren:



Reaktionen mit Dicarbonsäuren:



Reaktionen mit ß-Hydroxycarbonsäuren:



Die gleichen Autoren berichteten kurze Zeit später in einer Veröffentlichung über Synthesen, die vom Tetrachlorowolfram(VI) und den gleichen organischen Edukten ausgehen. [23]

Dabei sind die Reaktionsgleichungen mit den oben wiedergegebenen Gleichungen fast identisch, wobei nur vier Chloro-Liganden ersetzt wurden.

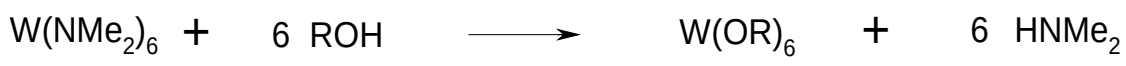
Es handelt sich bei den Komplexen des Carboxylatowolfram(VI) als auch des Carboxylatooxowolfram(VI) um hellbraune bis schwarze Feststoffe. Abgesehen von einer geringen Löslichkeit in Ethanol sind diese Komplexe nicht löslich in den gängigen organischen Lösemitteln. Unempfindlich gegen Chlor hydrolysieren sie erst in kochendem Wasser allmählich.

Die knappen Angaben zur Synthese und Analyse erschwerten es, die beschriebenen Synthesen nachzuvollziehen.

Bei der gezielten Literaturrecherche nach Komplexen der Salicylsäure und der Acetylsalicylsäure fanden sich lediglich Veröffentlichungen über entsprechende Kupfer-, Nickel-, und Zinkkomplexe. (Vgl. z.B. [24, 25].)

4.5.2 Alkoxokomplexe des Wolfram(VI)

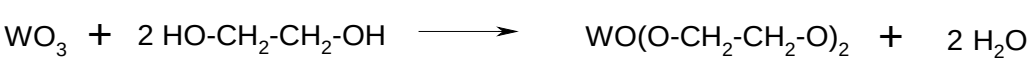
Bradley, **Chisholm** et al. [26] beschrieben 1977 die Bildung von Hexaalkoxo-Wolfram(VI)-Komplexen bei der Reaktion von Hexakis(dimethylamido)-Wolfram(VI) mit Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, iso-Propanol, tert.-Butanol, 2-Methyl-2-butanol, Perfluoro-tert.-butanol) nach folgender Reaktionsgleichung:



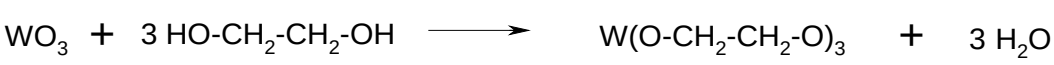
Die erhaltenen Produkte sind niedrig schmelzende Feststoffe oder aber sie liegen bei Raumtemperatur bereits als Flüssigkeiten vor. Thermisch sind sie bis min. 100°C stabil. Sie haben eine schwach gelbe bis farblose Färbung und sind leicht flüchtig. Die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen ist gering bis gut. Es sind oktaedrische Komplexe, die aufgrund der unterschiedlichen Alkylreste unterschiedlich stark verzerrt sind. [26] Mittlerweile ist $W(OMe)_6$ kommerziell erhältlich (H.C. Starck) und wird beispielsweise zur Abscheidung von $ZnWO_4$ verwendet [27]. Es wird aber auch verwendet in Sol-Gel – Prozessen zur Synthese von WO_3 [28] oder Wolfram – Oxo – Clustern [29].

Bereits 1973 berichteten **F. A. Schröder** und **J. Scherle** über Diolatowolfram(VI)-Komplexe. [30, 31] Ausgehend vom Wolframtrioxid (WO_3) bzw. von frisch gefällter Wolframsäure ($WO_3 \cdot H_2O$) wird eine wässrige Lösung mit Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) erhalten, welche in Abhängigkeit von der Oxidkonzentration Bis(1,2-ethandiolato)oxowolfram(VI) und Tris(1,2-ethandiolato)wolfram(VI) enthält.

Niedrige Oxidkonzentration:

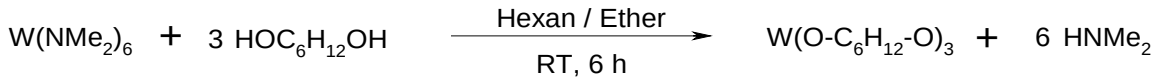


Höhere Oxidkonzentration:



Die Produkte sind in beiden Fällen farblose Kristalle.

Chisholm et al. beschrieben 1994 die Bildung eines ähnlichen Komplexes bei der Umsetzung von $W(NMe_2)_6$ mit Pinakol (2,3-Dimethyl-2,3-butandiol):



Es zeigte sich bei den ^{1}H-NMR-Analysen der farblosen Kristalle, dass die Methylgruppen nicht äquivalent sind, sondern als zwei getrennte Singuletts im Spektrum erscheinen, was nach **Schröder** und **Scherle** auf eine Verzerrung der Oktaedergeometrie schließen lässt. [32]

Intensive Literaturrecherchen ergaben, dass keine Wolfram(VI)-Komplexe mit Diolen bekannt sind, die einen größeren als den hier beschriebenen fünfgliedrigen Chelatring ausbilden.

4.5.3 Pentandiolatokomplexe des Wolfram(VI)

In mehreren Publikationen wird die Verwendung von Tris(pentandiolato)wolfram(VI) [$W(acac)_3$] für die Abscheidung von WO_3 als Nanomaterialien in Polymeren [33], oder als Filme in Halbleitermaterialien [34] beschrieben. Ebenfalls wurde die Co – Deposition von $W(acac)_3$ mit Ba(acac) zur Bildung von Bariumwolframat – Schichten zur Detektion von NO oder NO_2 berichtet [35]. Erstaunlicherweise wird die Synthese von $W(acac)_3$ und auch dessen Charakterisierung nicht explizit beschrieben und genaueres Studium der Schriften zeigt, dass die Zusammensetzung der dort verwendeten Materialien nicht klar ist. Es könnte sich beispielsweise auch um den entsprechenden Oxo – Wolfram – Komplex $WO(acac)_4$ handeln [36, 37, 38]. Dieses nicht näher charakterisierte $WO(acac)_4$ wird in diesen Arbeiten zur Abscheidung von WO_3 auf Oberflächen für optische Anwendungen verwendet. Eine kommerzielle Quelle von Wolfram-pentandiolato-Komplexen gibt es nicht [Sci Finder vom 11.08.2014]. Komplexe des Wolfram(VI) mit anderen Pentandiolato – Liganden (Derivaten) gibt es nicht, bzw. es wurde nicht darüber berichtet.

5. Ergebnisse der experimentellen Arbeit

5.1 Synthesen mit Hexachlorowolfram (VI)

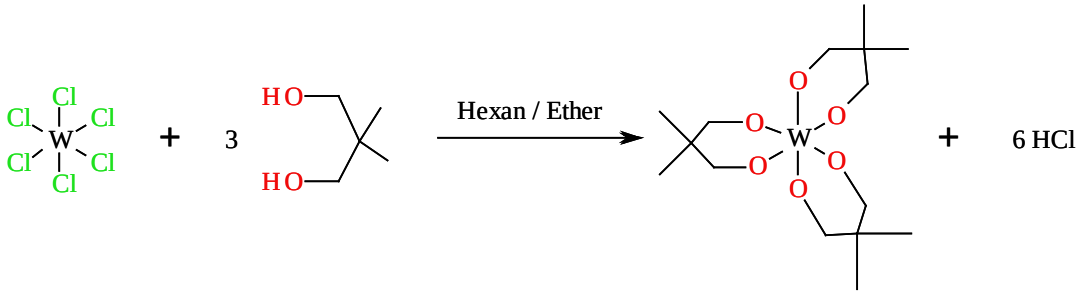
5.1.1 Erste Versuche zur Umsetzung in Lösung.

Die hier beschriebenen Reaktionen wurden in einem Gemisch aus Hexan und Ether durchgeführt. Es wurde, nachdem der Ligand und das WCl_6 zusammengegeben wurden, in allen Umsetzungen mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß gerührt. Die Versuche wurden mit jeweils einem Vertreter aus den folgenden Verbindungsklassen durchgeführt:

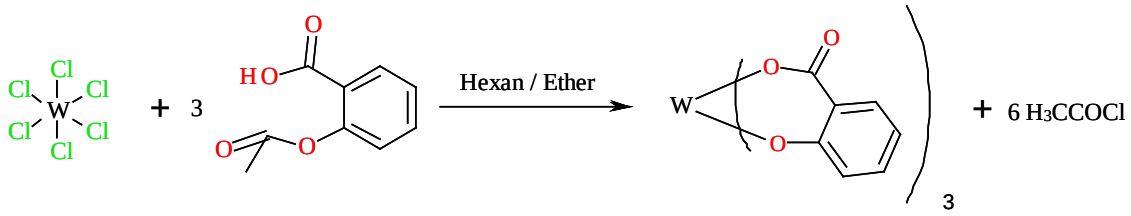
a) Diole (2,2-Dimethyl-1,3-propandiol)
b) ß-Carboxycarbonsäureester (Acetylsalicylsäure)
c) Carboxylate (Natriumacetat)
d) Dicarbonsäuren (Malonsäure)

Diese Auswahl der Verbindungsklassen erschien sinnvoll, da alle die Möglichkeit bieten, den Wolframkern zu umhüllen. Dabei sollten sich jeweils sechs Moleküle HCl abspalten und sechs Wolfram-Sauerstoff – Bindungen ausbilden. Bei allen Versuchen wurde mit einem leichten Ligandenüberschuß gearbeitet:

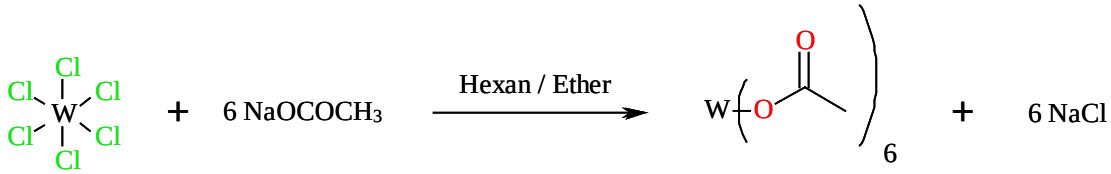
a)



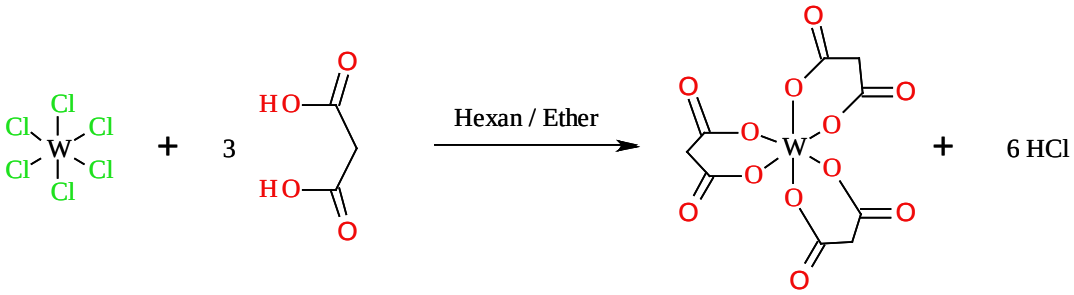
b)



c)



d)



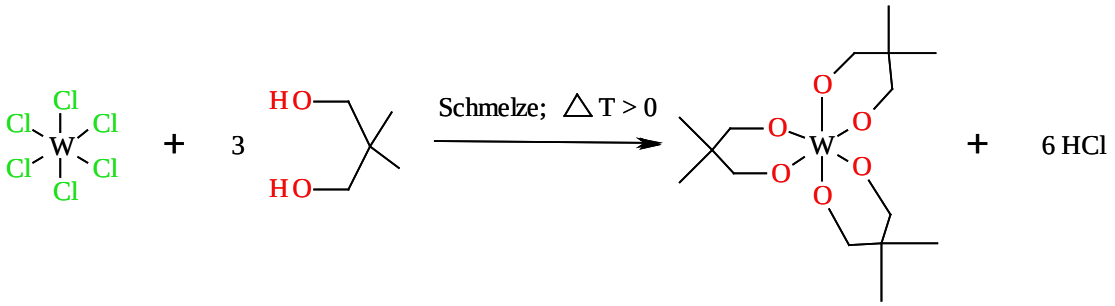
Bei den Versuchen bildete sich allerdings hauptsächlich Wolframblau aus. Wolframblau ist ein Gemisch der Suboxide $W_{18}O_{49}$ und $W_{20}O_{58}$ mit einer mittleren Oxidationsstufe von 5,4 bis 5,8. Je nach der Zusammensetzung des Gemisches variiert die Farbe des Produktes von dunkelviolett (reines $W_{18}O_{49}$) bis zu dunkelblau (reines $W_{20}O_{58}$). Dieses Mischoxid entsteht bei der Reduktion von Wolfram(VI)-Verbindungen. Die Bildung dieser Mischoxide wurde ausgelöst durch die Bildung von HCl bei den Reaktionen.

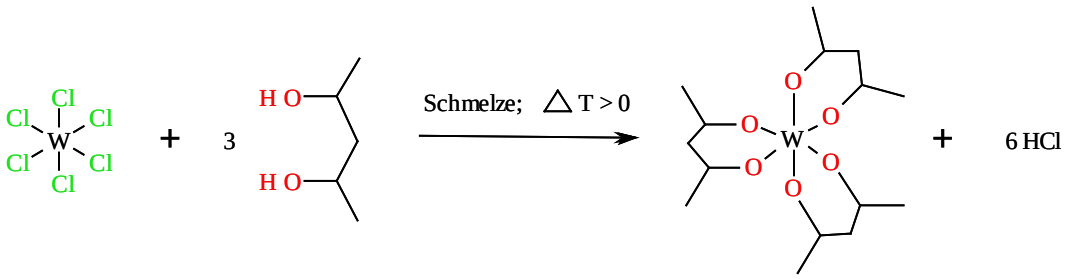
Die Umsetzung von WCl_6 mit Acetylsalicylsäure brachte allerdings einen dunkelroten Feststoff, bei dem sich aber weder im Rohprodukt noch in den nach Umkristallisations- und Sublimationsversuchen erhaltenen Produkten das gewünschte Produkt im Massen- oder NMR-Spektrum eindeutig nachweisen ließ.

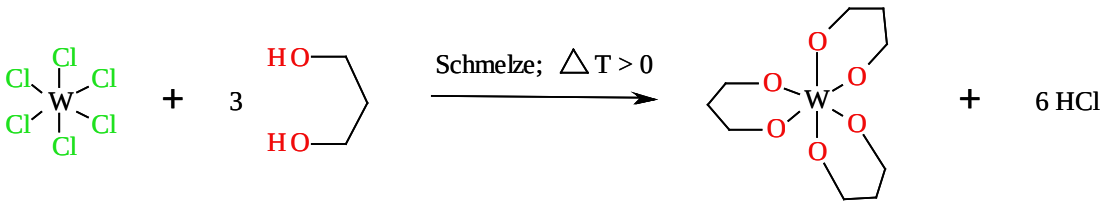
5.1.2 Umsetzungen in der Schmelze

Da die gemachten Versuche in Lösungen nicht die gewünschten Produkte brachten, wurde versucht, folgende Umsetzungen in der Schmelze zu machen. Es wurden Umsetzungen von Hexachlorowolfram(VI) mit Diolen, ß-Hydroxycarbonsäuren und mit Dicarbonsäuren durchgeführt. Das feste WCl_6 wurde in Hexan gelöst, dazu kamen dann die festen bzw. öligen Reaktionspartner. Dieses wurde gemacht um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten. Danach wurde das Lösemittel abdestilliert und ein bis zwei Stunden bis zur Schmelze erhitzt. Die erwartete Reaktion unterscheidet sich grundsätzlich nicht von der in der Lösung. Allerdings wird in der Schmelze wesentlich mehr Energie (Wärmeenergie) zugeführt, was die nötigen Bindungsspaltungen wahrscheinlicher macht. Es wurden verwendet:

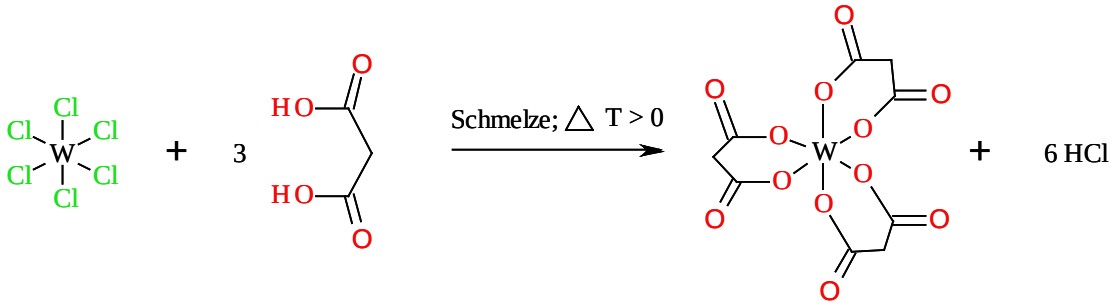
a) Diole (2,2-Dimethyl-1,3-propandiol; 2,4-Pentandiol; 1,3-Propandiol)



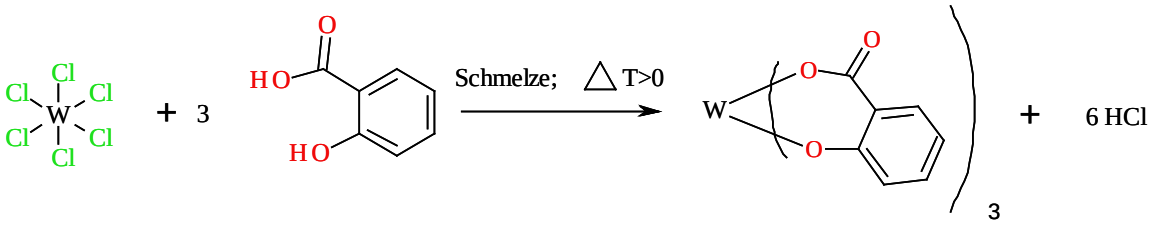




b) Dicarbonsäuren (Malonsäure)



c) ß-Hydroxycarbonsäuren (Salicylsäure)



Die Umsetzungen mit Malonsäure, 2,4-Pentandiol und 1,3-Propandiol lieferten alle das bereits oben erwähnte Wolframblau. Bei der Umsetzung mit Salicylsäure entstand ein roter Feststoff, aus dem aber weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation ein einheitliches Produkt gewonnen werden konnte.

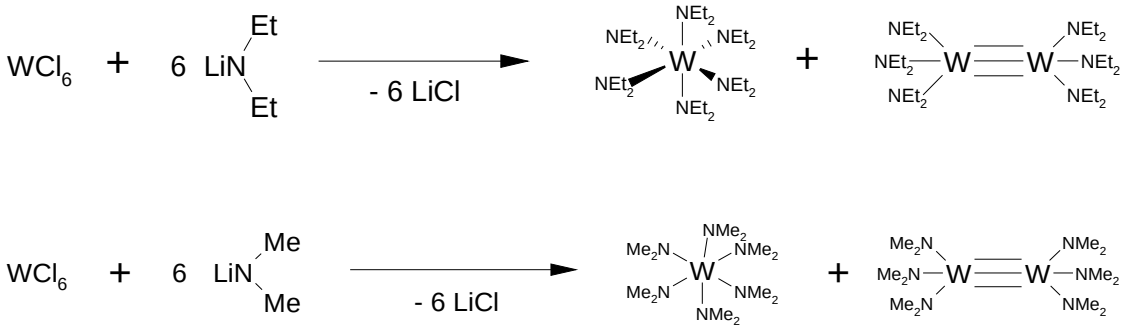
Anders verhielt es sich bei der Umsetzung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. Diese lieferte als Rohprodukt einen braunen, leicht öligen Feststoff, welcher auch durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Das Massenspektrum lieferte sowohl den Peak des Molekülions M^+ (m/z = 491), als auch typische Fragmentionen mit der charakteristischen Isotopenverteilung des Wolframs. Leider gelang es nicht, das gewünschte Produkt zu isolieren. Das Rohprodukt löst sich nicht in Hexan, Toluol, Ether oder Tetrachlorkohlenstoff und auch das Umkristallisieren in DMSO oder Chloroform bewirkte nicht den gewünschten Reinigungseffekt. Auch mit Sublimationsversuchen, sowohl vor als auch nach dem Umkristallisieren, konnte keine Verbesserung erzielt werden, da hierbei das im Überschuß eingesetzte Diol mitsublimierte.

Da diese Umsetzungen mit Hexachlorowolfram(VI) und den gewünschten Liganden keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, wurde ein anderer Syntheseweg mit $W(NMe_2)_6$ als Edukt eingeschlagen, der sich als vielversprechender erwies.

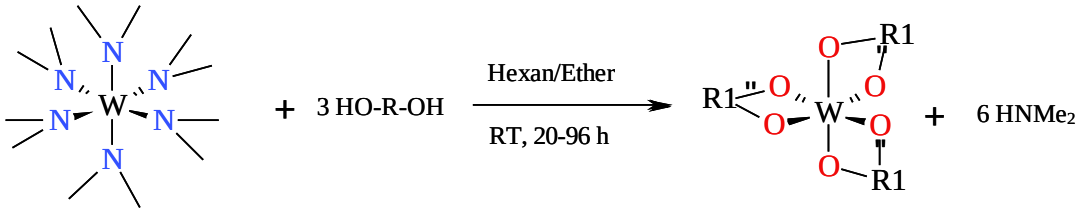
5.2 Neuartige Tris(diolato)wolfram(VI) – Komplexe

5.2.1 Allgemeiner Syntheseweg

In Anlehnung an die Synthese des Tris(2,3-dimethyl-2,3-butandiolato)wolfram(VI), wie sie von ***Chisholm*** et al. beschrieben wird [39], wurden die neuartigen Tris(diolato)wolfram(VI) – Komplexe dargestellt.
Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) und Hexakis(diethylamido)-wolfram(VI) wurden als Edukte für die Umsetzung mit 1,3-Propandiolen untersucht,



Nach mehrfacher Durchführung beider Synthesen zeigte sich, dass die Trennung des gewünschten Produktes von dem binären Nebenprodukt bei der Diethylamidoverbindung nicht möglich war. Daher wurde allein Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) als Edukt für die Umsetzung mit 1,3-Propandiolen untersucht. Die Synthese geht dabei von Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) aus und setzt es in einem Gemisch aus Hexan und Ether (Verhältnis: Hexan / Ether = 3 / 1) direkt mit den entsprechenden Liganden (den gewünschten Diolen) um. Die Reaktionszeit variiert dabei von 20 bis zu 96 Stunden:



Bei allen dargestellten neuartigen Komplexen bildet der Ligand mit dem Zentralatom einen sechsgliedrigen Chelatring. Die verwendeten Diole sind daher Derivate des 1,3-Propandiols. Zum Teil wurden die verwendeten Diole käuflich erworben, zum Teil aber auch selbst synthetisiert. Ein aufwendiger Schritt ist die Darstellung des Hexakis(dimethylamido)-wolfram(VI), welches für die verwendeten Synthesen dann das Ausgangsmaterial darstellte.

5.2.2 Synthese des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)

Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) wurde nach dem in [40] beschriebenen Syntheseweg hergestellt, wandelt ihn allerdings leicht ab. Es liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

$$WCl_6 + 6\ LiNMe_2 \xrightarrow[RT,\ 5 - 60\ h]{Hexan\ /\ Ether} W(NMe_2)_6 + 6\ LiCl$$

5.2.2.1 Die Edukte

Für diese Reaktion benötigt man Hexachlorowolfram(VI), welches käuflich zu erwerben ist. Das weiterhin benötigte Lithiumdimethylamid mußte erst noch hergestellt werden.
Dazu wurde Dimethylamin – Gas über einen Gasrückflußkühler in Hexan eingeleitet und vorsichtig Butyllithium zugetropft. Es folgt aus der Synthese das benötigte Lithiumdimethylamid und Butan:

$$BuLi + HNMe_2 \xrightarrow[15\ h]{Hexan} LiNMe_2 + Butan$$

Nach Filtration und Abziehen des Lösemittels erhält man das reine Lithiumdimethylamid als weißen Feststoff. Allerdings kann man auch direkt mit dem Lithiumdimethylamid, welches in Hexan vorliegt, weiterarbeiten, da die Ausbeute nahezu 100 % beträgt.

5.2.2.2 Synthese des Rohprodukts

Das auf dies Weise gewonnene Lithiumdimethylamid wird nun in Hexan vorgelegt. Dazu wird Wolframhexachlorid in Ether gelöst und dann vorsichtig in mehreren Portionen zugetropft. Bei verschiedenen Ansätzen wurde unterschiedlich lange bei RT gerührt, wobei sich die Lösung tiefrot bis braun färbte. Das bei der Reaktion

$$WCl_6 + 6\ LiNMe_2 \xrightarrow[RT,\ 5 - 60\ h]{Hexan\ /\ Ether} W(NMe_2)_6 + 6\ LiCl$$

entstandene Lithiumchlorid wird durch Filtration abgetrennt und man erhält nach dem weiteren Abziehen des Lösemittels das Rohprodukt als bräunlich-roten Feststoff.

5.2.2.3 Isolierung des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)

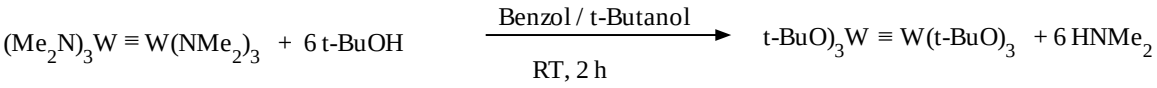
Die obengenannte Reaktion zwischen Wolframhexachlorid und Lithiumdimethylamid bildet leider nicht auschließlich Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI), sondern auch die binäre Verbindung Hexakis(dimethylamido)diwolfram(III), also $(Me_2N)_3W{\equiv}W(NMe_2)_3$. Diese Verbindung ist sehr interessant aufgrund ihrer Metall-Metall –Dreifach-bindung [40, 41] .

Deshalb möchte ich noch die Artikel von Chisholm, M. H. und Cotton, F. A. in denen es um $W_2(NMe_2)_6$ und um $W_2(OMe)_6$ geht, anfügen [42].
Auch in dem Artikel von Chisholm, M. H. und Huffman, J. C. geht es um die Darstellung von $W_4(OEt)_{16}$ aus $W_2(NMe_2)_6$ [43].

Aber leider mußte diese Verbindung $(Me_2N)_3W{\equiv}W(NMe_2)_3$ für diese Arbeit als ein unerwünschtes Nebenprodukt behandelt werden.
Die Kernzelle des Kristalls enthält beide Verbindungen, sowohl die einkernige als auch die zweikernige. Darüberhinaus sind die Sublimationstemperaturen beider Einzelverbindungen sehr ähnlich und es

konnte keine Trennung über eine Sublimation erreicht werden. (vgl. dazu [40].)

Eine Trennung der beiden Verbindungen konnte erreicht werden, da $(Me_2N)_3W{\equiv}W(NMe_2)_3$ bereits bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von zwei Stunden in einem Benzol/tert.-Butanol – Azeotrop mit tertiärem Butanol reagiert:



Hexakis(tert.-butanolato)diwolfram(III) ist sehr gut in unpolaren Lösemitteln wie Benzol oder Toluol löslich. Da andererseits $W(NMe_2)_6$ nicht mit tertiärem Butanol reagiert, kann es durch Kristallisation aus der Lösung gewonnen werden. (Zum Trennungsverfahren siehe [39].) Es war notwendig, dieses aufwendige Trennungsverfahren durchzuführen, da die Wolfram(III) – Verbindung und die Wolfram(VI) – Verbindung praktisch identische Löslichkeiten in den unterschiedlichen Lösemitteln haben.

Es wurden insgesamt fünf Ansätze zur Darstellung von $W(NMe_2)_6$ gemacht und dabei variierten die Reaktionszeiten von 5 über 12 bis zu 60 Stunden. Eine deutliche Abhängigkeit des Verhältnisses von monomerer zu dimerer Wolframverbindung von der Reaktionszeit konnte dabei festgestellt werden. Mit steigender Reaktionszeit stieg der Anteil der dimeren Verbindung stark an und die ohnehin schon sehr geringe Ausbeute an Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) sank bis unter 1 %.

Dagegen erhält man bei kurzer Reaktionszeit (bis zu 5 Stunden) ein Rohprodukt, aus dem man durch Sublimation Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) in sehr hoher Reinheit gewinnen kann, da der Anteil der dimeren Verbindung praktisch gleich Null ist.

Tab. 2: Abhängigkeit der $W(NMe_2)_6$ – Ausbeute von der Reaktionszeit

Reaktionszeit (h)	**Ausrühren mit t-BuOH**	**Ausbeute**
5	Unnötig	10,8 %
12	Nötig	2,6 %
60	Nötig	-

5.2.2.4 Charakterisierung des Produkts [a5]

Nach der Sublimation des Rohprodukts (bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden) bzw. nach dem zusätzlichen Ausrühren mit einem Benzol/tert.-Butanol – Azeotrop (bei einer Reaktionszeit von 12 Stunden) konnte reines Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) in Form von tiefroten Kristallen gewonnen werden. Die Massenspektrometrie und die ^{1}H-NMR-Spektroskopie, sowie die CHN-Analyse, lieferten folgende Ergebnisse:

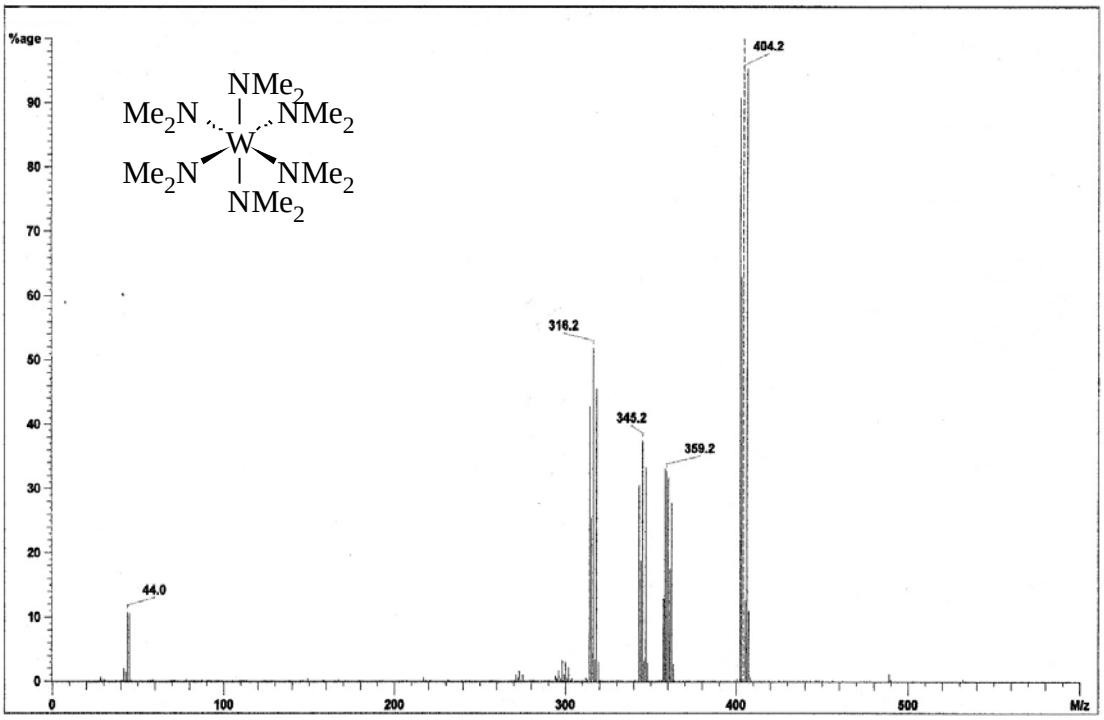


Abb. 10: Massenspektrum von $W(NMe_2)_6$; aufgenommen bei 90°C und 20 eV.

a5: Bei der Interpretation der in dieser Arbeit wiedergegebenen Spektren stütze ich mich auf Daten aus [44, 45 und 46].

Tab. 3: Zuordnung der Signale im Massenspektrm von $W(NMe_2)_6$:

m / z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
448	1	$[W(NMe_2)_6]^+$
404	100	$[W(NMe_2)_5]^+$
360	33	$[W(NMe_2)_4]^+$
345	38	$[W(NMe_2)_4]^+$ - Me
316	52	$[W(NMe_2)_3]^+$
44	10	$[NMe_2]^+$

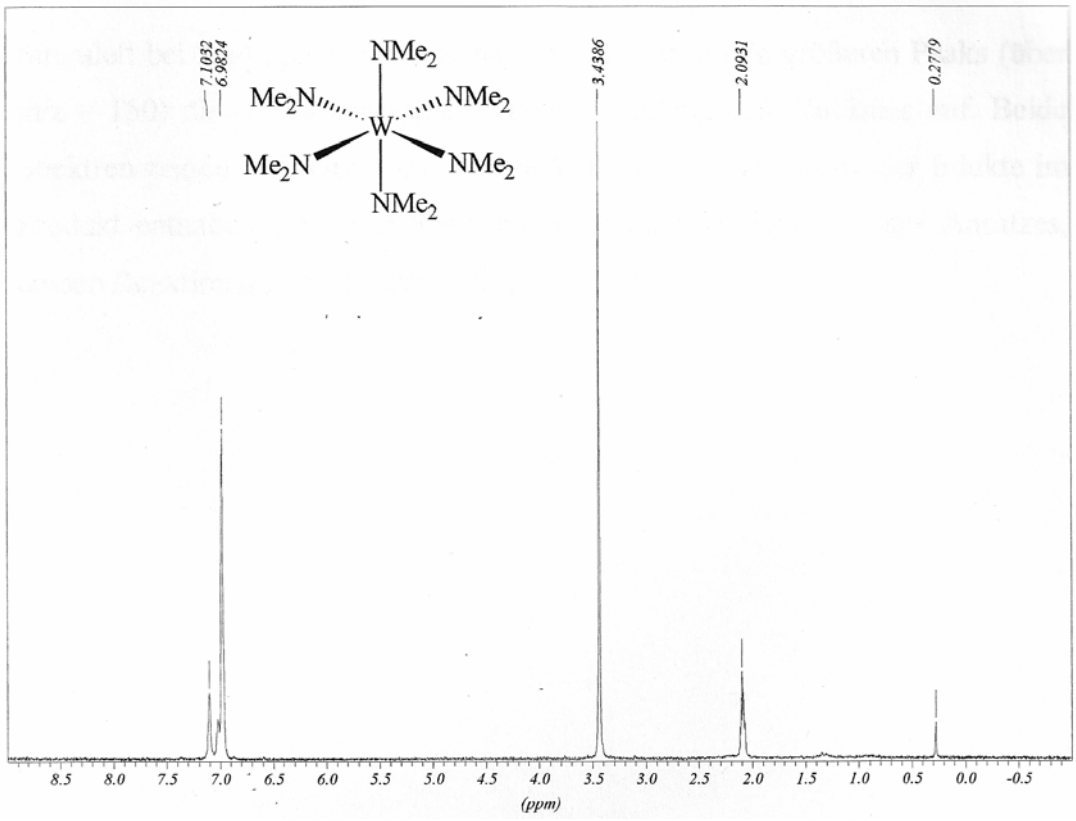


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von $W(NMe_2)_6$ in d_8-Toluol bei RT.

Tab. 4: Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum von $W(NMe_2)_6$.

chem. Verschiebung δ	**Intensität**	**Multiplizität**	**Zuordnung**
0,28 ppm	-	-	Schlifffett
2,09 ppm	-	-	Toluol (CH_3)
3,44 ppm	36 H	s	$-CH_3$
6,98 ppm	-	-	Toluol (Ring)

Tab. 5: Elementaranalyse

	C	**H**	**N**
berechnet	32,15%	8,04%	18,75%
gefunden	32,28%	8,48%	18,71%

Sowohl die NMR-Daten, als auch das Massenspektrum und die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen eindeutig, daß sich Hexakis(dimethylamido)-wolfram(VI) in einer sehr hohen Reinheit darstellen läßt. Aufgrund der perfekten Symmetrie im oktaedrischen Komplex sind alle 36 Protonen äquivalent und es zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum nur ein Singulett bei 3,44 ppm. Im Massenspektrum weisen alle größeren Peaks (über m/z = 150) die charakteristische Isotopenverteilung des Wolframs auf. Beide Spektren zeigen, daß weder die dimere Verbindung noch Reste der Edukte im Produkt enthalten sind. Die Spektren stammen aus dem Sublimat des Ansatzes, dessen Reaktionszeit 5 Stunden betrug.

5.2.3 Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Die Synthese des Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI) entspricht dem unter 5.2.1 beschriebenen allgemeinen Syntheseweg. Die Reaktionszeit betrug bei dieser Reaktion 20 Stunden. Das gelblich-ölige Rohprodukt wurde sublimiert, um das Produkt, eine farblose Flüssigkeit, zu isolieren.

Dieser Versuch wurde, wie die meisten anderen Umsetzungen von $W(NMe_2)_6$ mit Diolen, zunächst mit einem kleinen Ansatz (0,087 g $W(NMe_2)_6$ durchgeführt. Nach den erfolgversprechenden Ergebnissen wurde er als größerer Ansatz wiederholt. Bei diesem größeren Ansatz erhöhte sich die Reaktionszeit, welche sich an der Entfärbung der zu Beginn orange-roten Lösung orientierte, auf 96 Stunden.

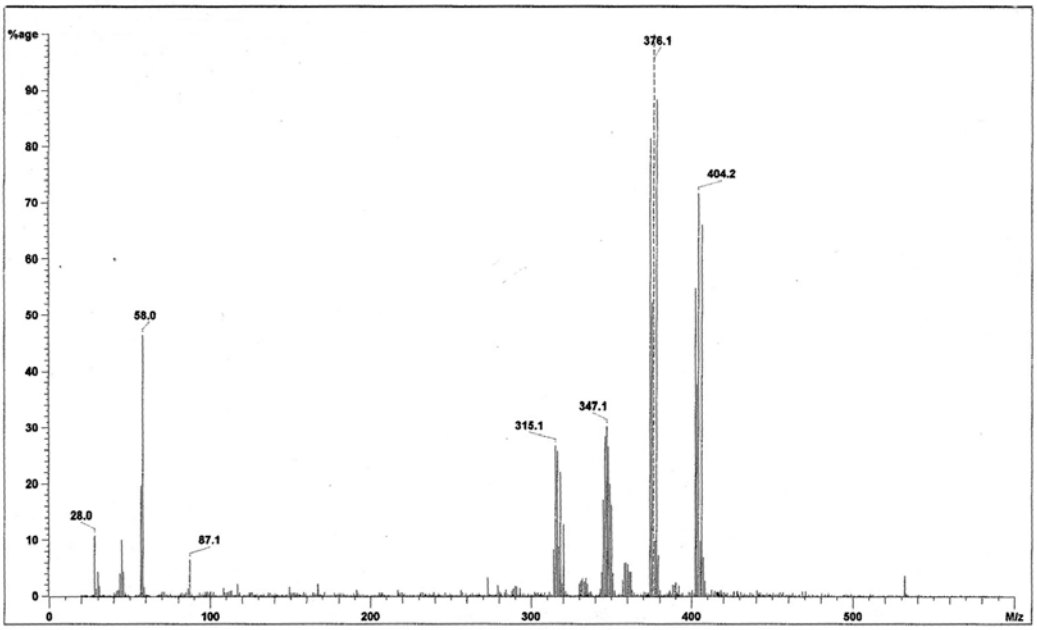


Abb. 12: Massenspektrum von $W(OC_3H_6O)_3$, (90°C, 20eV)

Tab. 6: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von $W(OC_3H_6O)_3$ ($M^+ = [W(OC_3H_6O)_3]^+$)

m/z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
404	71	$M^+ - 2H^+$
376	100	$M+ - CH_2O$
348	27	$M^+ - C_3H_6O$
347	30	$M^+ - C_3H_7O$
318	22	$M^+ - C_3H_6O – CH_2O$
87	6	$[C_3H_6O + C_2H_5]^+$
58	46	$[C_3H_6O]^+$
57	20	$[C_3H_5O]^+$
28	11	$[C_2H_4]^+$

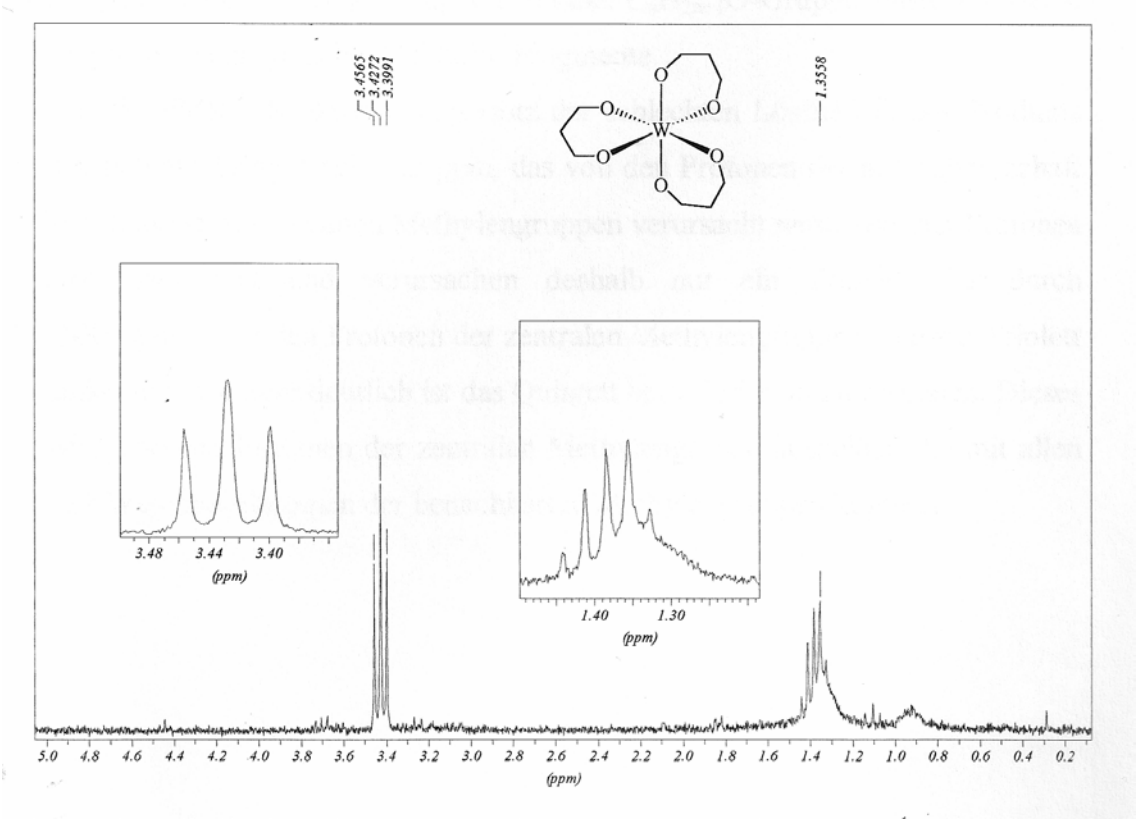


Abb. 13: ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_3H_6O)_3$ in d_6-Benzol bei RT.

Tab. 7: Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_3H_6O)_3$.[11]

Chem. Verschiebung δ	**Multiplizität**	**Zuordnung**
1,356 ppm	Quin	$-CH_2-C\underline{H}_2-CH_2-$
3,43 ppm	T	$-O-C\underline{H}_2-$

Die Ergebnisse der Analysen zeigen eindeutig die gelungene Darstellung des Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI). Es findet sich im Massenspektrum sowohl das Signal des Molekülions als auch der charakteristische Peak, der durch die Abspaltung von CH_2O entsteht (m/z = 376). Die meisten Signale mit einem Masse/Ladung – Verhältnis größer als m/z = 250 weisen das charakteristische Isotopenmuster des Wolframs auf.
Eine Ausnahme bilden die Signale bei m/z = 347 und m/z = 348. Hier überlagern sich zwei Signale, die durch die Abspaltung einer $C_nH_{2n}O$-Gruppe und einer $C_nH_{2n+1}O$-Gruppe entstehen. Beide Fragmente sind typische Alkoholat-Bestandteile.
Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigt trotz der schlechten Löslichkeit des Produkts deutlich ein Triplett bei 3,43 ppm, welches von den Protonen der in Nachbarschaft zum Sauerstoff gelegenen Methylengruppen verursacht wird. Die vier Protonen sind äquivalent und verursachen daher nur ein Triplett, das durch ^{3}J-Kopplung mit den Protonen der zentralen Methylengruppe aufspaltet. Weniger deutlich ist das Quintett bei 1,356 ppm zu erkennen. Dieses wird von den Protonen der zentralen Methylengruppe ausgelöst, die mit allen vier Wasserstoffatomen der benachbarten Methylengruppen koppeln.

[11] Das Produkt löst sich nur äußerst schlecht in den gängigen NMR-Lösemitteln. Damit ist die Auflösung des Spektrums schlecht und die Daten der Integration werden nicht interpretierbar. Sie sind daher nicht berücksichtigt.

5.2.4 Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Die Umsetzung von $W(NMe_2)_6$ mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol erfolgte nach dem weiter oben beschriebenen allgemeinen Syntheseweg bei einer Reaktionszeit von 20 Stunden. Ein zweiter Ansatz mit der fünffachen Eduktmenge benötigte die Reaktionszeit von 72 Stunden.
Ein schwach gelber Feststoff konnte aus dem gelblichen Rohprodukt durch Umkristallisieren in warmem Hexan gewonnen werden. Das Rohprodukt des zweiten Ansatzes wurde zusätzlich sublimiert.

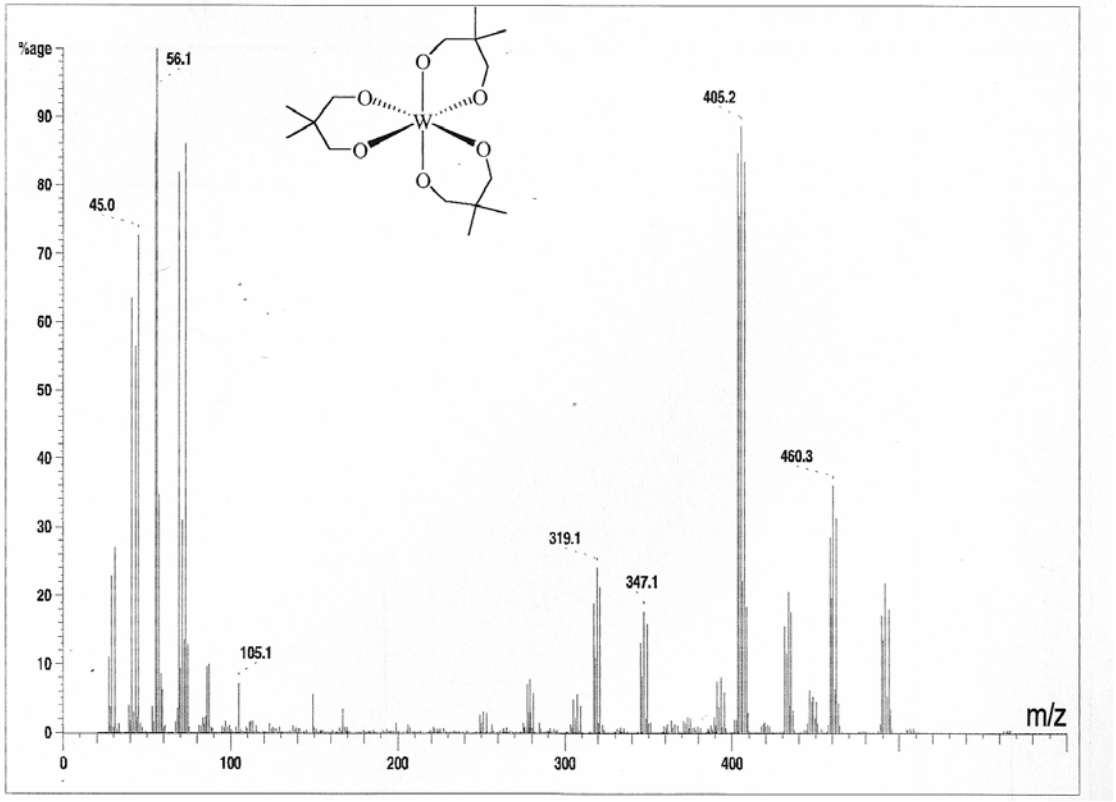


Abb. 14: Massenspektrum von $W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$, (110°C, 20 eV)

Tab. 8: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von $W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$ ($M^+ = [W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3]^+$)

m/z	**rel. Intensität (%)**	**Zuordnung**
491	22	$M^+ + H$
460	36	$M^+ - CH_2O$
433	21	$M^+ - C_4H_9$
405	90	$M^+ - C_5H_9O$
347	18	$M^+ - C_4H_8 - C_5H_{11}O$
319	24	$M^+ - C_5H_9O - C_5H_{10}O$
73	86	$[C_4H_9O]^+$
69	82	$[C_5H_9]^+$
56	100	$[C_4H_8]^+$
55	88	$[C_4H_7]^+$
45	73	$[C_2H_5O]^+$
43	56	$[C_3H_7]^+$
41	63	$[C_3H_5]^+$
31	27	$[CH_3O]^+$

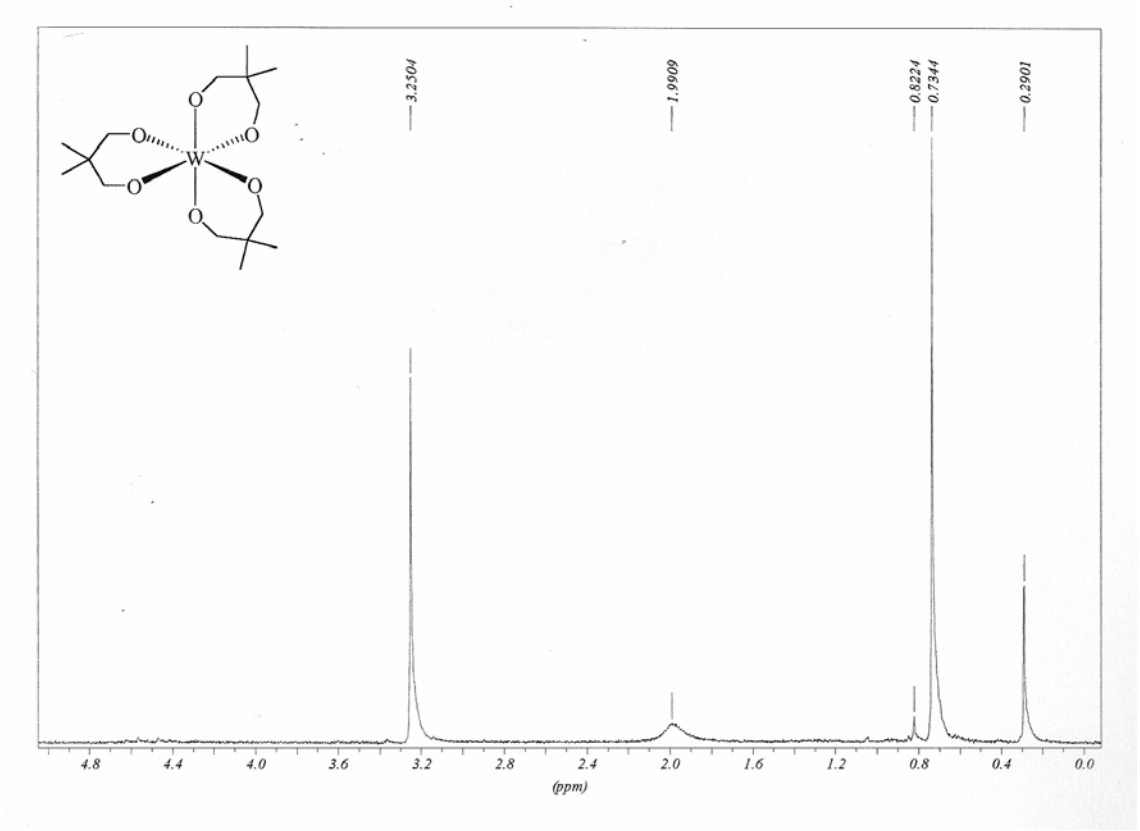


Abb.15: ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$ in d_6-Benzol bei RT.

Tab. 9: Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_5H_{10}O)_3$

chem. Verschiebung δ	**Intensität**	**Multiplizität**	**Zuordnung**
0,29 ppm	-	-	Schlifffett
0,73 ppm	6 H	s	$-CH_3$
1,99 ppm	-	-	Edukt
3,23 ppm	4 H	s	$-O-C\underline{H}_2-$
7,15 ppm	6 d	s	C_6D_6

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß das gewünschte Produkt dargestellt werden konnte. Im Massenspektrum sieht man neben dem Signal für $M^+ + H$ eine ganze Reihe von Fragmenten, die sich als typische

Fragmente des Diolatokomplexes erklären lassen und die charakteristische Isotopenverteilung des Wolframs aufweisen.

Auch das ^{1}H-NMR Spektrum enthält die beiden erwarteten Signale des Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI). Allerdings wird ebenfalls deutlich, daß das Produkt noch immer verunreinigt ist.

5.2.5 Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI)

Ebenfalls erfolgte die Umsetzung von 2,4-Pentandiol mit $W(NMe_2)_6$ nach dem bereits beschriebenen Syntheseweg. Die Reaktionszeit betrug beim ersten, kleineren Ansatz 22 Stunden. Der Versuch wurde wiederholt mit der dreifachen Menge an Edukt. Dabei betrug die Reaktionszeit 72 Stunden. Nach Abziehen des Lösemittels und Umkristallisieren in Toluol erhält man eine gelbliche, viskose Flüssigkeit. Aus dieser Flüssigkeit läßt sich, mittels Ausrühren mit jeweils dreimal 10 ml Ether, ein gelblich-weißer Feststoff erhalten.

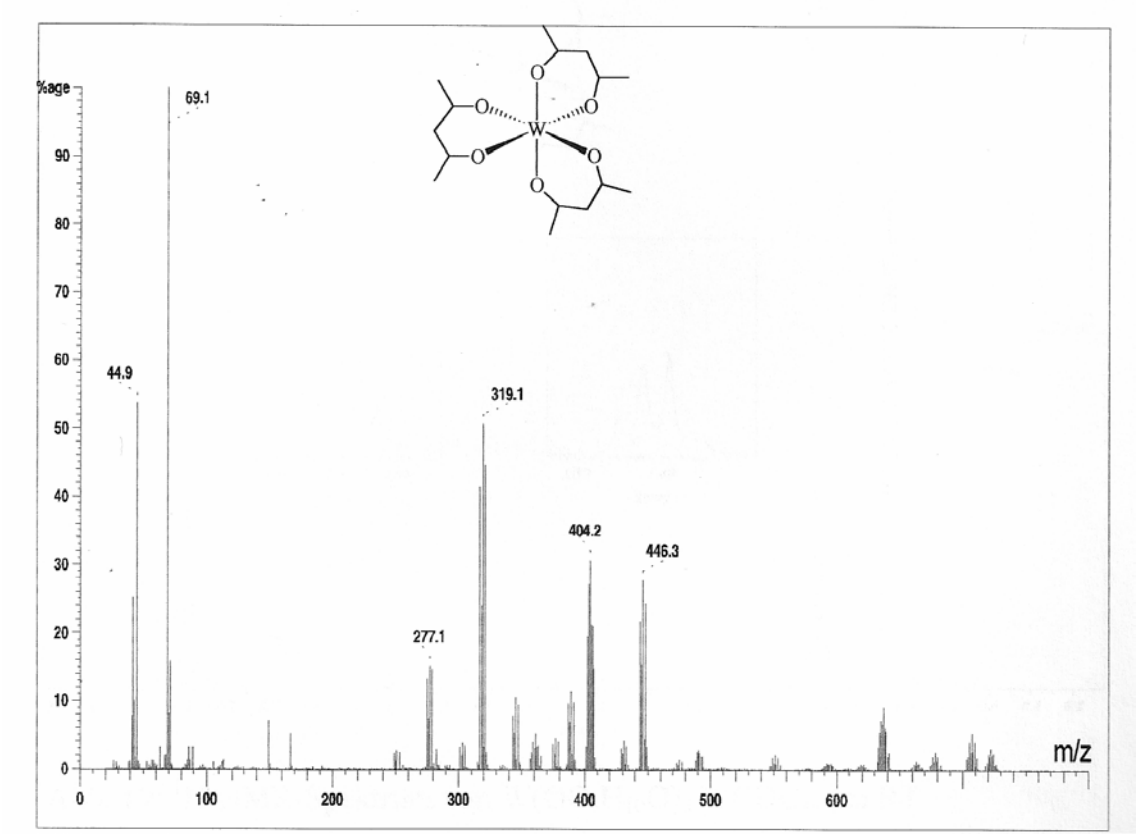


Abb. 16: Massenspektrum von $W(OC_5H_{10}O)_3$ (140°C, 20 eV)

Tab. 10: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI) ($M^+ = [W(OC_5H_{10}O)_3]^+$)

m / z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
491	12	$M^+ + 1$
475	3	$M^+ - CH_3$
446	28	$M^+ - C_2H_5O$
431	5	$M^+ - C_2H_5O - CH_3$
404	31	$M^+ - C_5H_{10}O$
389	12	$M^+ - C_5H_{10}O - CH_3$
319	51	$M^+ - C_5H_{10}O - C_5H_9O$
69	100	$[C_5H_9]^+$
45	54	$[C_2H_5O]^+$

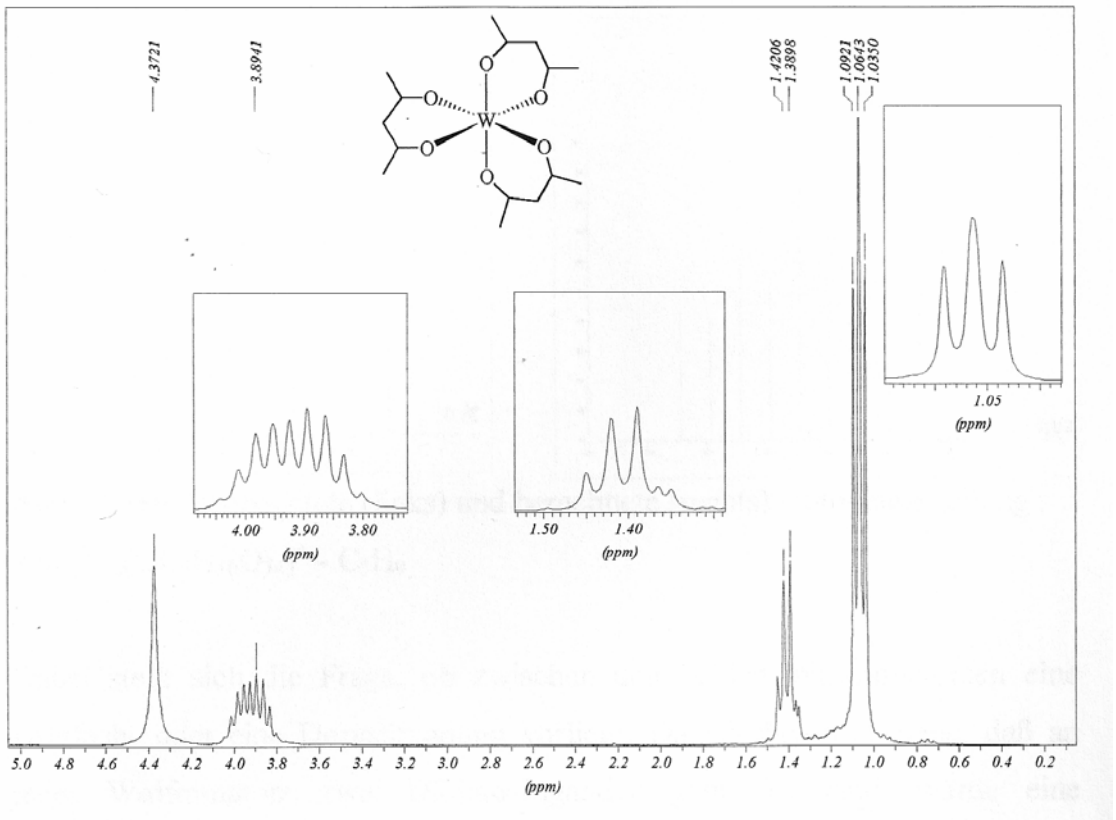


Abb. 17: ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_5H_{10}O)_3$ in $CDCl_3$ bei RT.

Tab. 11: Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_5H_{10}O)_3$

Chem. Verschiebung δ	Intensität	Multiplizität	Zuordnung
1,06 ppm	6 H	2 d	-C<u>H</u>$_3$
1,39 ppm	2 H	M	-C<u>H</u>$_2$-
3,89 ppm	2 H	M	-C<u>H</u>-
4,37 ppm	-	-	Edukt

Beide Spektren zeigen, daß Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI) dargestellt werden konnte. Im Massenspektrum zeigen sich die Signale des Molekülions und einiger typischer Fragmente. Diese Fragmente weisen die charakteristische Isotopenverteilung des Wolframs auf. Eine Ausnahme bildet der Peak bei m/z = 404. Bei diesem Peak überlagern sich zwei Signale, die durch Abspaltung einer $C_nH_{2n}O$-Gruppe und einer $C_nH_{2n+1}O$-Gruppe entstehen.

Im Massenspektrum zeigen sich die Signale geringer Intensität bei m/z – Werten, die größer sind als das Signal des Molekülions und die von einer „dimeren“ Wolframverbindung bzw. von deren Fragmenten herrühren. Aufgrund der m/z-Werte und der Isotopenverteilung (siehe Abb. 18 a und b) ergibt sich folgende Summenformel: $W_2(OC_5H_{10}O)_4$.

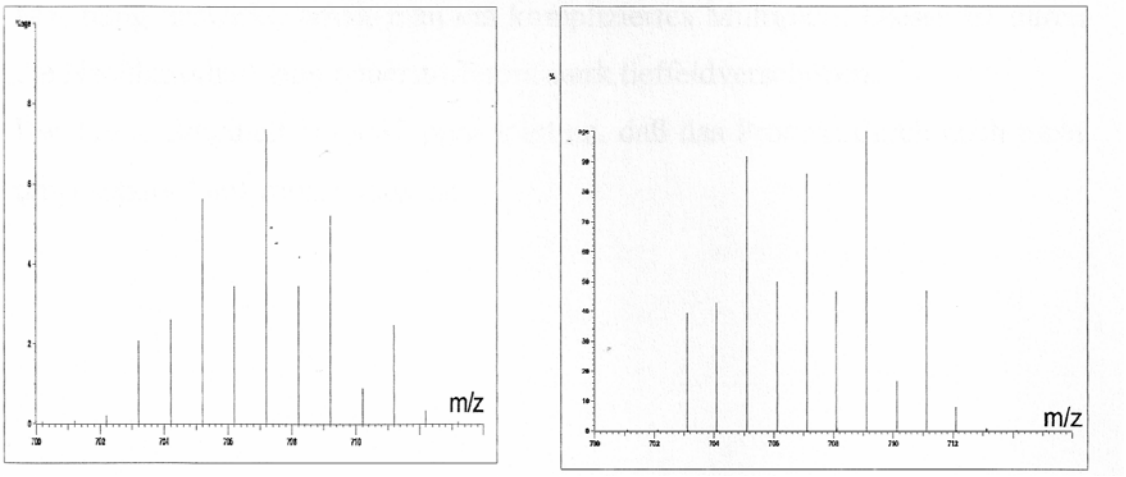


Abb. 18: a) Beobachtete (links) und b) berechnete (rechts) Isotopenverteilung von $[W_2(OC_5H_{10}O)_4]^+ - C_5H_9$.

Es stellt sich die Frage, ob zwischen den beiden Wolframatomen eine Dreifach- oder eine Doppelbindung vorliegt. Ausgehend davon, dass an jedes Wolframatom zwei Diolato-Liganden gebunden sind, würde eine Dreifachbindung bedeuten, dass Wolframatome mit 7 Bindungen vorlägen. Andererseits ist keine Verbindung mit einer Wolfram-Wolfram-Doppelbindung bekannt, obwohl es Analoga von Molybdän durchaus gibt. (vergl. dazu [20]) Eine genauere Untersuchung dieser Verbindung war im Rahmen dieser Arbeit aber nicht möglich, zumal sie hier als Verunreinigung betrachtet werden muß.

Das ^{1}H-NMR Spektrum liefert die erwarteten Signale nicht direkt. Denn für die Methylprotonen würde man aufgrund der Kopplung mit dem Proton am tertiären Kohlenstoffatom ein Dublett erwarten. Aber das eingesetzte Diol besteht ja aus einer Mischung von meso- und racemischer Form, welche nicht magnetisch äquivalent sind. Es bilden sich daher zwei Dubletts, die durch Überlagerung die Form eines Tripletts annehmen.

Die Protonen der Methylengruppe würde man als Triplett erwarten, da sie mit den Protonen der beiden CH-Gruppen koppeln. Aufgrund der

Mischung von meso- und racemischer Form, die sich auch hier auswirkt, spalten diese Signale nochmals auf und durch Überlagerung der Signale bildet sich ein Multiplett.

Noch komplexer ist das Signal der beiden CH-Gruppen. An dieser Stelle würde man ein Triplett von Quartetts erwarten, welches durch die Kopplungen mit den Methyl- und Methylenprotonen zustande kommt. Da sich aber auch hier die Mischung von meso- und racemischer Form auswirkt, erhält man ein kompliziertes Multiplett. Dieses ist durch die Nachbarschaft zum Sauerstoffatom stark tieffeldverschoben.

Das breite Singulett bei 4,37 ppm zeigt an, daß das Produkt durch noch nicht umgesetztes Diol verunreinigt ist.

5.2.6 Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Die Synthese dieses Komplexes konnte erst nach der Darstellung des Liganden erfolgen. Dieser war käuflich nicht zu erwerben. Die Darstellung des 2-tert.-Butyl-1,3-propandiols erfolgte daher in zwei Schritten:

1) Synthese des entsprechenden Diethylesters.
2) Reduktion des Diethylesters zum Diol.

Die gesamte Synthese orientiert sich an der von **Lampman** et al. beschriebenen Methode[47].

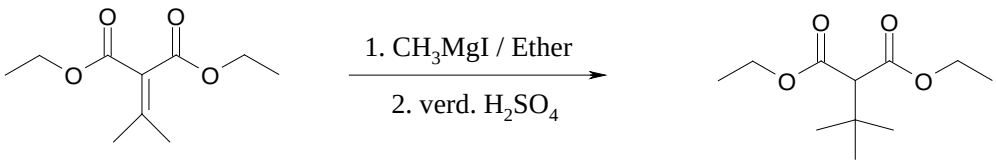
5.2.6.1 1. Schritt: Darstellung des 2-tert.-Butylmalonsäure-diethylesters.

Die Ausgangsstoffe für die Synthese sind Methylmagnesiumiodid (CH_3MgI) und Isopropylidenmalonsäurediethylester. Das Methylmagnesiumiodid wird zunächst durch Metallinsertion aus Magnesiumspänen und Jodmethan hergestellt. Bei dieser Reaktion erfolgt eine Umkehrung der Partialladung des Kohlenstoffatoms. Ist diese im Jodmethan positiv, so ist das C-Atom im CH_3MgI partiell negativ geladen. Der Umsetzung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

$$CH_3I + Mg \xrightarrow[15\ min]{Ether} CH_3MgI$$

Das Produkt wird aber nicht isoliert, sondern direkt in einer Grignard-Reaktion mit Isopropylidenmalonsäurediethylester umgesetzt. Gelöst in Ether wird der Ester unter Eiskühlung in die Reaktionslösung getropft. Nach der vollständigen Zugabe des Esters wird erneut zum Rückfluß

erhitzt. Dann wird eine Wasser/Eis – Mischung hinzugegeben und mit verd. Schwefelsäure angesäuert:



Nach der Trennung der beiden Phasen wird die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wird der Ether unter Vakuum entfernt. Der leicht gelbliche Rückstand wird destilliert, um Verunreinigungen zu entfernen. Aus diesem Ansatz erhält man dann 2-tert.-Butylmalonsäurediethylester als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 67,7 %

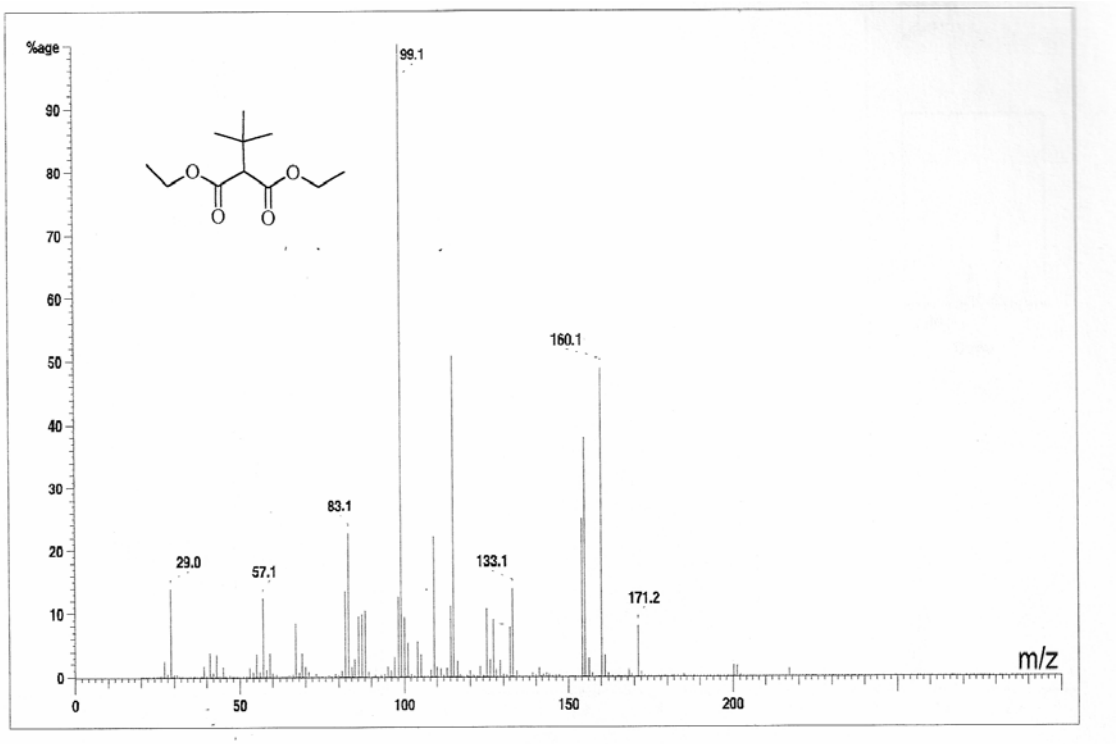


Abb. 19: Massenspektrum von EtOOCCH(t-Bu)COOEt, (40°C, 20 eV)

Tab. 12: Zuordnungen im Massenspektrum von EtOOCCH(t-Bu)COOEt (M^+ = $[EtOOCCH(t\text{-}Bu)CooEt]^+$)

m / z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
171	8	$M^+ - C_2H_5O$
160	49	$M^+ - C_4H_8$
155	38	$[C_4H_9CHCOOEt]^+$
154	25	$[C_4H_9CH_2COOEt]^+$
115	51	$[(CH_2)_3COOEt]^+$
99	100	$[C_4H_9CHCHO]^+$
83	23	$[C_6H_{11}]^+$
57	12	$[C_4H_9]^+$
29	14	$[C_2H_5]^+$

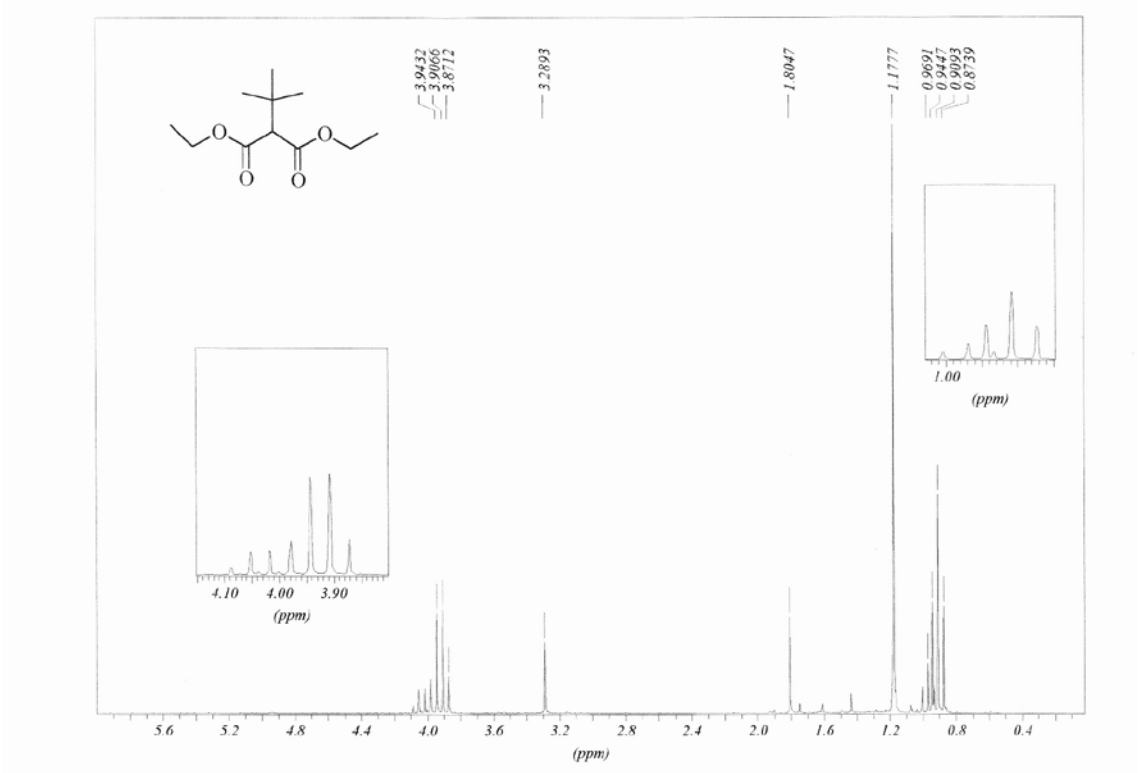


Abb. 20: ^{1}H-NMR Spektrum von EtOOCCH(t-Bu)COOEt in d_6-Benzol bei RT

Tab. 13: Zuordnungen im ^{1}H-NMR-Spektrum von EtOOCCH(t-Bu)COOEt.

chem. Verschiebung δ	Intensität	Multiplizität	Zuordnung
0,91 ppm	6 H	2 t	-O-CH_2-C$\underline{H}_3$
1,18 ppm	9 H	s	-C(C$\underline{H}_3$)$_3$
1,80 ppm	1 H	s	-C-C$\underline{H}$(COO)$_2$-
3,29 ppm	-	s	-O-C$\underline{H}_3$ (Nebenprodukt)
3,91 ppm	4 H	2 q	-O-C$\underline{H}_2$-CH_3

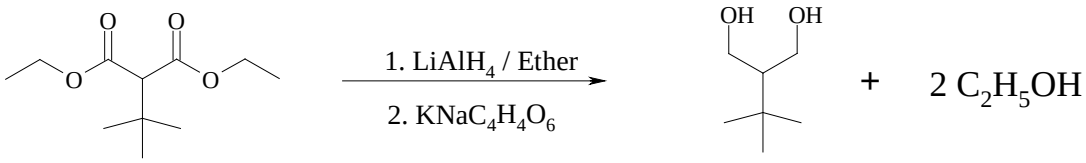
Es zeigt sich an den Ergebnissen der Analysen, dass sich das Zwischenprodukt in ausreichender Reinheit darstellen ließ. Im ^{1}H-NMR Spektrum zeigt sich beim Signal der Methylenprotonen der Ethylgruppen neben dem erwarteten Quartett der ^{3}J-Kopplung ein weiteres Quartett von nur geringer Intensität, das ein wenig tieffeldverschoben ist. Man sieht dementsprechend zwei übereinander gelagerte Quartetts. Dies lässt sich erklären, bedenkt man, dass in den Estergruppen eine partielle Doppelbindung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoff und dem zweiten Sauerstoffatom vorliegt. Dabei ist in der Regel die Konfiguration bevorzugt, bei der der Carbonyl-Sauerstoff und der am zweiten Sauerstoffatom angelagerte Rest in *cis*-Position zueinander stehen, da sich nur bei antiplanarer Stellung eines freien Elektronenpaares zur Carbonylgruppe die Doppelbindung durch n-π* - Wechselwirkungen ausbilden kann. Im Spektrum zeigen sich also zwei Quartetts unterschiedlicher Intensität. Aus dem gleichen Grund findet man auch beim Signal der Methylprotonen der Ethylgruppen zwei Tripletts.

Ein Signal, welches unerwartet ist, zeigt sich noch bei 3,29 ppm. Dieses rührt wahrscheinlich von einer O-CH_3-Gruppe her, die entsteht, wenn überschüssiges Iodmethan in einer Substitutionsreaktion die Ethylgruppe verdrängt. Zu dieser Vermutung passt auch das (wenig intensive) Signal bei m/z = 202 im Massenspektrum. Bei der Integration des ^{1}H-NMR-Spektrums weist dieses Signal auch nur eine geringe Intensität auf.
Eine Isolierung des Produkts war nicht notwendig, aufgrund der Reduktion der Ester-Gruppen zu Hydroxy-Gruppen im zweiten Schritt. Dabei ist es nicht entscheidend, ob der Ester als Ethyl- oder Methylester vorliegt.

5.2.6.2 2. Schritt: Darstellung von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol

Die Reduktion der Estergruppen wurde mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt. Dabei wird Lithiumaluminiumhydrid in einer Suspension mit Ether vorgelegt. In diese Suspension tropft man langsam 2-tert.-Butylmalonsäurediethylester, gelöst in Ether, unter Eiskühlung und Rühren hinzu. Nach beendeter Zugabe wird 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt.
Zu dem Reaktionsgemisch wird danach langsam unter Eiskühlung eine 30%ige wässrige Kalium/Natrium-Tartratlösung getropft, um Nebenprodukte und überschüssiges $LiAlH_4$ zu entfernen. Die Lösung wird dann filtriert und das Filtrat über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird danach entfernt und das Produkt durch Destillation bei 104,5°C und 10^{-4} mbar isoliert.

Dabei erhält man das gewünschte 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol in Form von farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 43%. Die Reaktionsgleichung stellt sich wie folgt dar:



Folgende Ergebnisse brachte die Analyse des Produkts:

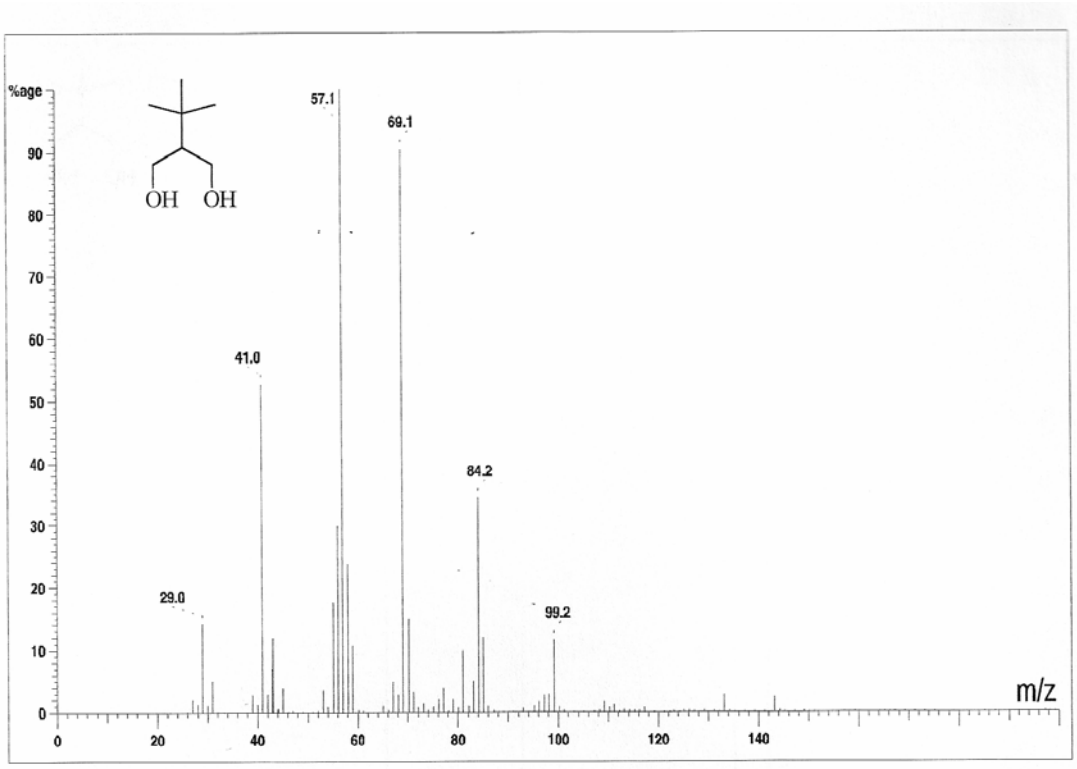


Abb. 21: Massenspektrum des 2-tert.-Butyl-1,3-propandiols (80°C, 20 eV)

Tab. 14: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol ($M^+ = [HOCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2OH]^+$)

m / z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
133	3	$M^+ + H$
99	12	$M^+ - H_2O - CH_3$
84	34	$M^+ - C_4H_8$
69	90	$[C_5H_9]^+$
57	100	$[C_4H_9]^+$
41	53	$[C_3H_5]^+$
29	14	$[C_2H_5]^+$

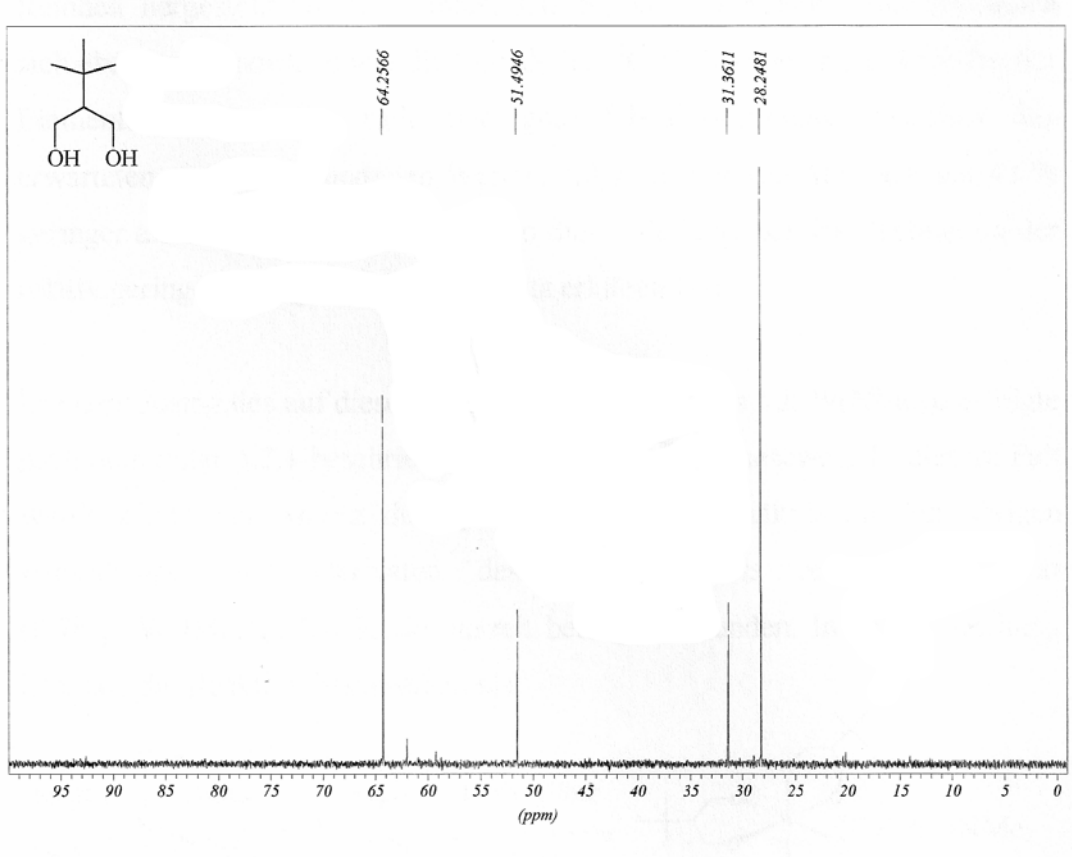


Abb. 22: ^{13}C-NMR Spektrum von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol in d_6-Benzol bei RT.

Tab. 15: Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR Spektrum von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol.

chem. Verschiebung δ	**Intensität**	**Multiplizität**	**Zuordnung**
28,25 ppm	3 C	s	-C($\underline{C}H_3$)$_3$
31,36 ppm	1 C	s	-CH-$\underline{C}$(CH$_3$)$_3$
51,49 ppm	1 C	s	-(CH$_2$)$_2\underline{C}$H-C(CH$_3$)$_3$
64,26 ppm	2 C	s	-$\underline{C}H_2$-OH

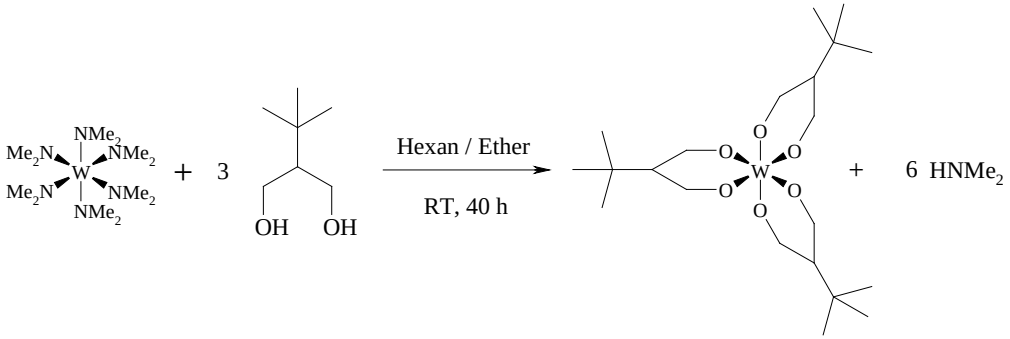
Tab. 16: Elementaranalyse

	C	**H**	**N**
Berechnet	63,36 %	12,20 %	-
Gefunden	63,35 %	11,81 %	-

Es zeigt sich anhand der Ergebnisse der Analysen, dass 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol in hoher Reinheit hergestellt werden konnte. Die Signale im Massenspektrum lassen sich ebenso gut zuordnen, wie die Signale im ^{13}C-NMR Spektrum. Eine gute Übereinstimmung zwischen den erwarteten und den gefundenen Werten zeigt sich auch bei der Elementaranalyse. Wenn auch die Ausbeute von 43% geringer als erhofft ist. Dieses lässt sich vor allem mit Verlusten bei der Destillation der relativ geringen Menge des Rohproduktes erklären.

5.2.6.3 Darstellung von Tris(2-tert.-Butyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI).

Die Umsetzung des 2-tert.-Butyl-1,3-propandiols mit $W(NMe_2)_6$ erfolgte nach dem bereits beschriebenen allgemeinen Syntheseweg. Es wurde direkt ein Ansatz durchgeführt, der im Verhältnis zu den übrigen Umsetzungen mit Derivaten des 1,3-Propandiols relativ groß war (0,76g $W(NMe_2)_6$). Dabei betrug die Reaktionszeit 40 Stunden.



Das Rohprodukt war ein bräunlicher, leicht öliger Feststoff. Daraus konnte in Ether das Tris(2-tert.-Butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI) als weißer Feststoff extrahiert werden.

Nachdem das Produkt dreimal mit Ether ausgewaschen und das restliche Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, fand eine Sublimation statt, die allerdings zu teilweiser Zersetzung führte.

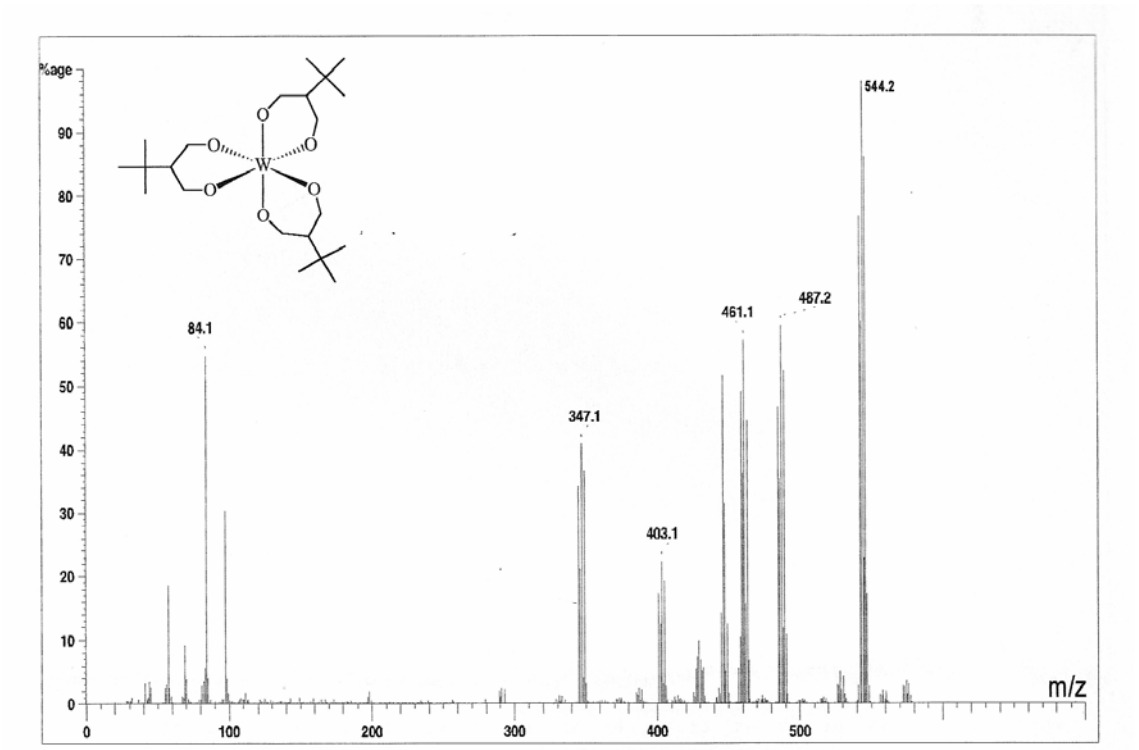


Abb. 22: Massenspektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ (140°C, 20 eV)

Tab. 17: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ ($M^+ = [W(OC_7H_{14}O)_3]^+$)

m / z	**rel. Intensität (%)**	**Zuordnung**
574	4	M^+
544	100	$M^+ - CH_2O$
487	59	$M^+ - C_5H_{11}O$
461	57	$M^+ - CH_2O - C_4H_9$
446	52	$M^+ - C_7H_{12}O_2$
403	22	$[W(OC_7H_{14}O)_2]^+ - C_3H_5$
347	41	$[W(OC_7H_{14}O)_2]^+ - C_6H_9O$
97	30	$[C_4H_9CCO]^+$
84	55	$[C_6H_{12}]^+$
69	9	$[C_5H_9]^+$
57	19	$[C_4H_9]^+$

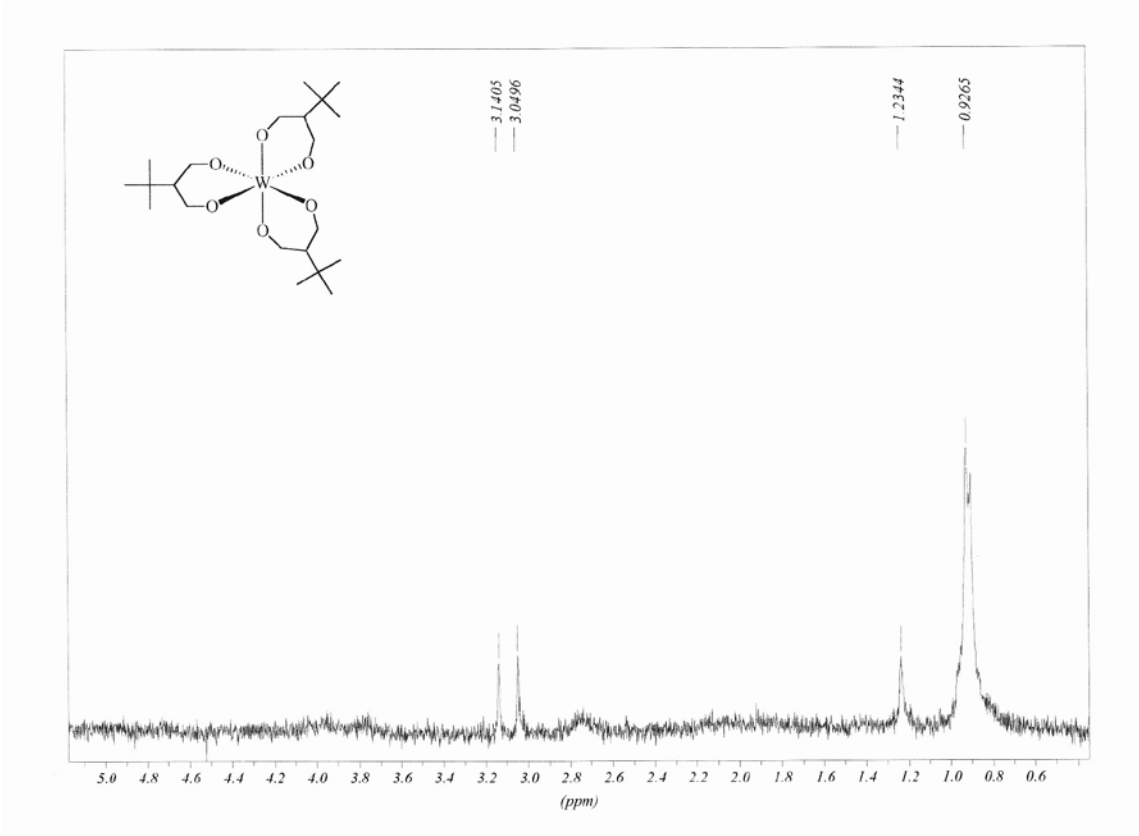


Abb. 23: ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ in $CDCl_3$ bei RT.

Tab: 18: Zuordnung der Signale: ^{1}H-NMR Spektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ [12]

chem. Verschiebung δ	**Zuordnung**
0,93 ppm	$-C(C\underline{H}_3)_3$
1,23 ppm	$-C\underline{H}-$
3,05 ppm	$-C\underline{H}_2-O-$ (a)
3,14 ppm	$-C\underline{H}_2-O-$ (b)

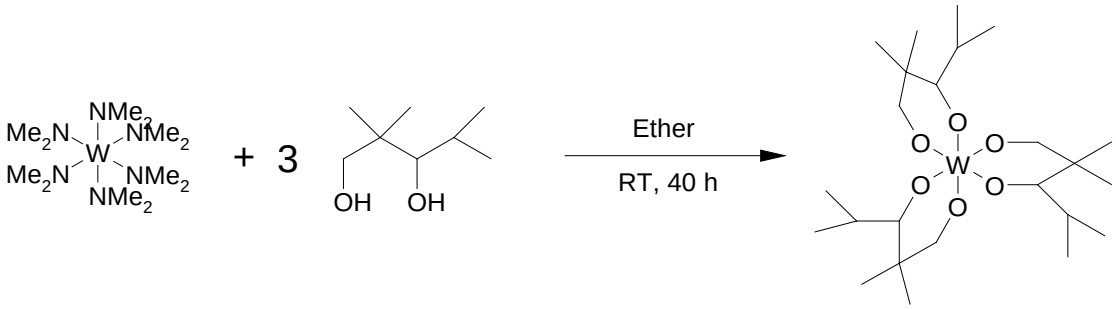
Die Signale in beiden Spektren lassen sich dem erwarteten Produkt zuordnen. Im Massenspektrum findet man neben dem Molekülion vor allem das charakteristische Fragment (bei m/z = 544), welches durch die

[12] Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts in CDCl3, ist die Auflösung des Spektrums schlecht und es lassen sich keine verlässlichen Angaben über die Intensität und die Multiplizität der Signale machen. In den anderen gängigen NMR-Lösemitteln löst sich das Produkt noch schlechter, was zu nicht mehr interpretierbaren Spektren führt.

Abspaltung von CH_2O aus dem Molekülion entsteht. Alle Signale des Massenspektrums welche über m/z = 250 liegen, zeigen deutlich die charakteristische Isotopenverteilung des Wolframs. (Eine Ausnahme bildet das Signal bei m/z = 446, welches durch auch im Sublimat noch vorhandenes Schlifffett verstärkt wird.) Auch die Signale bei kleineren m/z Werten sind Fragmente des Tris(2-tert.-Butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI). Sie lassen sich entweder direkt mit der Differenz zwischen den Signalen der wolframhaltigen Fragmente erklären oder ergeben sich als Kombination aus diesen.

Trotz der schlechten Auflösung kann man die Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum den Protonen im Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI) zuordnen. Deutlich zeigen sich die Protonen der tert.-Butylgruppe, bei der alle 9 Protonen äquivalent sind. Daneben liegt das Signal des einen tertiären Wasserstoffatoms. Die in Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen liegenden Methylgruppen zeigen zwei verschiedene Signale, die aufgrund der Entschirmung durch den Sauerstoff im Verhältnis zu den anderen Signalen tieffeldverschoben sind. Die beiden Gruppen sind nicht vollkommen äquivalent, da aufgrund der Ringspannung in den drei Chelatringen und der Größe der Liganden kein völlig oktaedrischer Komplex vorliegt.

5.2.7 Darstellung von Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram (VI)



$W(NMe_2)_6$ wurde umgesetzt mit 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol nach dem schon mehrfach beschriebenen Reaktionsweg. Dabei wurden an $W(NMe_2)_6$ 0,2 g (0,5 mmol) und von dem Reagenz 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol 0,2 g (1,497 mmol) (in drei Portionen) zugegeben. (Die drei Portionen waren a) 33,2 mg b) 104,5 mg c) 60,6 mg. Insgesamt also 0,1983 g). Nach 40 Stunden wurde der Versuch beendet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt war ein öliger, leicht bräunlicher Feststoff . In Ether konnte daraus Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)wolfram(VI) extrahiert werden. Das Produkt wurde dreimal mit Ether ausgewaschen und nach Entfernen des restlichen Lösemittels wurde ein weißer Feststoff gefunden. Es fand dann eine Sublimation statt, die aber zu einer teilweisen Zersetzung führte.

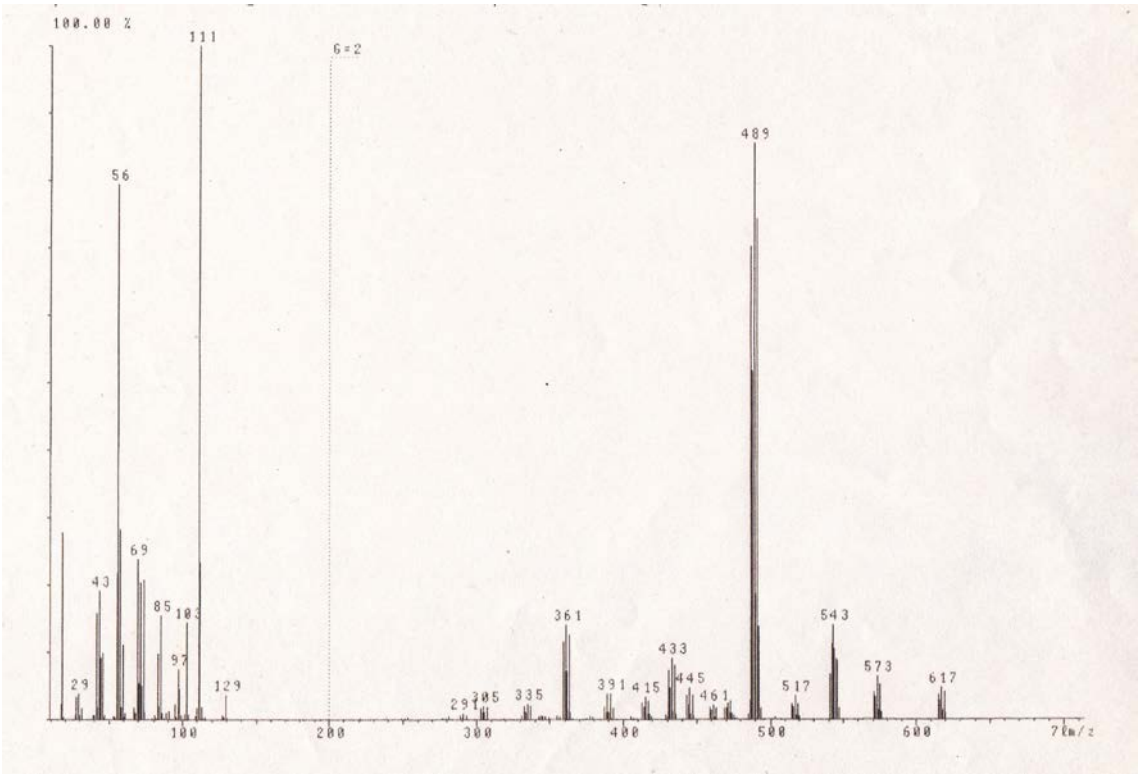
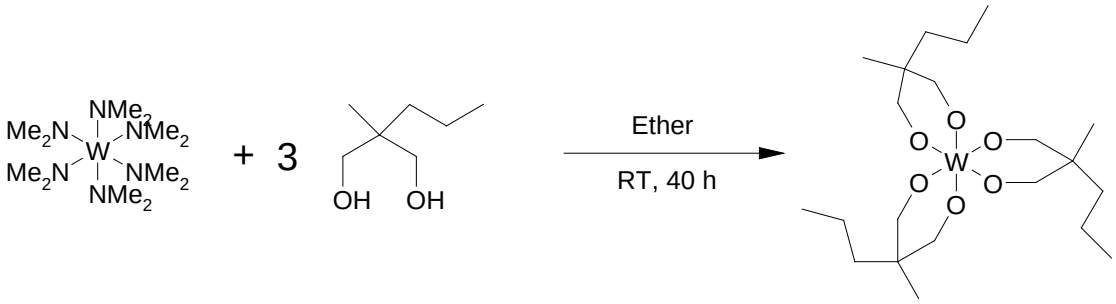


Abb. 24 Massenspektrum von $W(OC_8H_{16}O)_3$ (110°C, 20 eV)

Tab. 19: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von $W(OC_8H_{16}O)_3$ ($M^+ = [W(OC_8H_{16}O)_3]^+$)

m / z	**rel. Intensität (%)**	**Zuordnung**
617	5,8	$M^+ +1$
573	7,5	$M^+ - CH(CH_3)_2$
543	16,6	$M^+ - C_5H_{13}$
517	4,2	$M^+ - C_7H_{15}$
489 (M_2^+)	100	$M^+ + H - OC_8H_{16}$
445	5,4	$M_2^+ - H - C_3H_7$
415	4,2	$M_2^+ - C_5H_{13}$
361	16,6	$M_2^+ - C_8H_{16} - CH_3$

5.2.8 Darstellung von Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)wolfram (VI)



Die Darstellung von Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI) erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die vorherige Reaktion.

Es wurden eingesetzt an $W(NMe_2)_6$ 0,326g (0,728mmol) und an Reagenz 2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol 0,287g (2,18 mmol). Die Versuchsbedingungen waren bei dieser Umsetzung die gleichen wie bei der vorherigen. Der Versuch wurde ebenfalls nach 40 Stunden beendet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt war auch ein öliger, leicht bräunlicher Feststoff. Die Isolierung des Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram (VI) erfolgte genauso wie bei dem vorherigen Versuch. Das Produkt wurde auch dreimal mit Ether ausgewaschen und nach Entfernen des Lösemittels wurde ein weißer Feststoff gefunden. Es fand dann eine Sublimation statt, welche aber zu einer Zersetzung des Produkts führte.

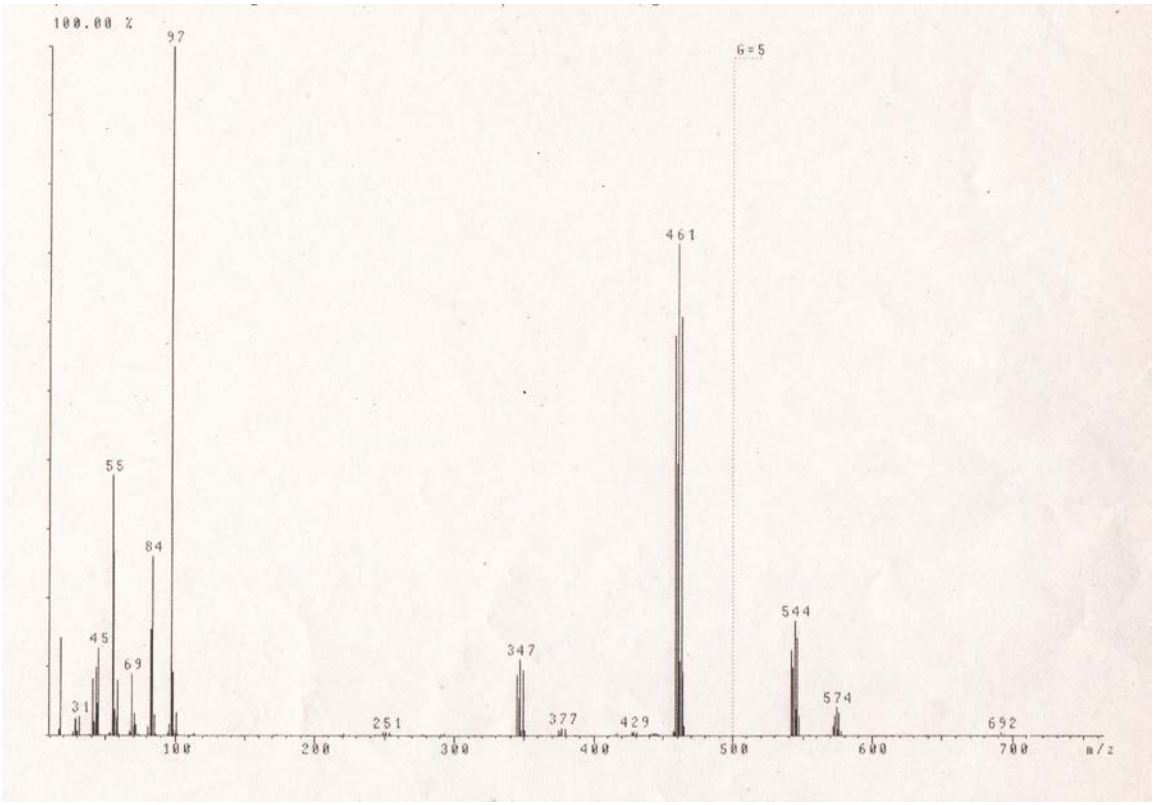


Abb. 25: Massenspektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ (125°C, 20 eV)

Tab. 20: Zuordnung der Signale im Massenspektrum von $W(OC_7H_{14}O)_3$ ($M^+ = [W(OC_7H_{14}O)_3]^+$)

m / z	**rel. Intensität (%)**	**Zuordnung**
574	5,0	M^+
544	16,4	M+ - CH_2O
461	68,6	M+ - $C_7H_{13}O$

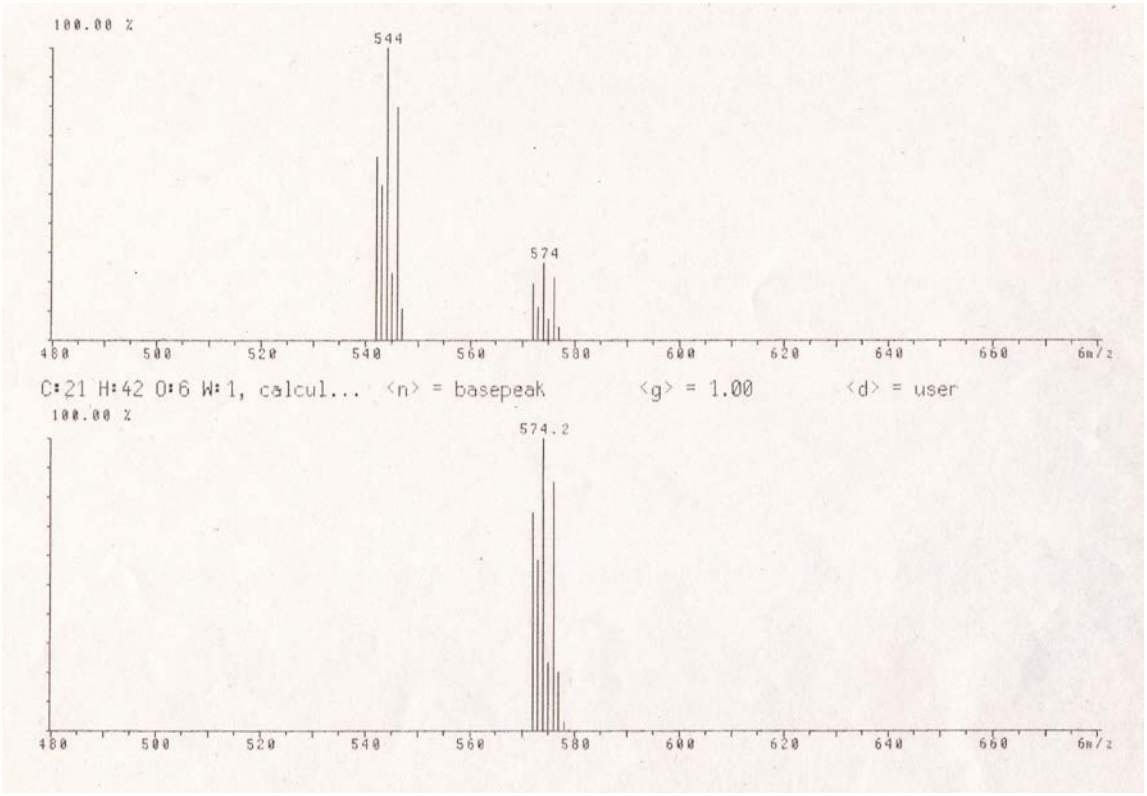


Abb. 26: Originaler und berechneter Peak von M^+ = 574 von Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)- wolfram (VI) ($W(OC_7H_{14}O)_3$ (125°C, 20 eV)

5.3 Kommentar zu den Spektren der Tris(β-diolato)wolfram(VI)-komplexe.

Die Massenspektren der dargestellten Komplexe zeigen nicht nur das Molekülion, sondern auch eine Reihe von Fragmenten, die sich ohne große Schwierigkeiten zuordnen lassen und z. T. von sehr hoher Intensität sind.
Außerdem zeigen diese Fragmente das charakteristische Isotopenmuster des Wolframs.
Ein etwas anderes Bild zeigt sich bei den ^{1}H-NMR-Spektren derselben Verbindungen. Die Signale lassen sich nicht immer eindeutig zuordnen. Sie sind in ihrer Intensität und Multiplizität nur zum Teil aussagekräftig. Desweiteren zeigen sich starke Verunreinigungen durch nicht umgesetztes Diol und Schlifffett. (Die ^{13}C-NMR-Spektren dieser Verbindungen sind kaum aussagekräftig, da sie sich nur geringfügig von den ^{13}C-NMR-Spektren der eingesetzten Diole unterscheiden.)
Solchermaßen starke Verunreinigungen müssten sich allerdings auch in den Massenspektren stärker zeigen. Da dies nicht der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass es vor allem die Verunreinigungen sind, die sich in den verwendeten NMR-Lösemitteln lösen. Dieser Effekt ließ sich auch durch die Verwendung verschiedenster Lösemittel (Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Hexan und Ether) nicht beseitigen.

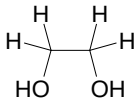
5.4 Umsetzungen mit Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)

Die Synthese der Tris(ß-diolato)wolfram(VI)-Komplexe hat sich mit $W(NMe_2)_6$ als geeignetem Ausgangsstoff als erfolgreich erwiesen. Da $W(NMe_2)_6$ dabei, im Vergleich mit WCl_6, reaktiver ist, wurden auch einige der bereits unter 5.1 beschriebenen Umsetzungen mit $W(NMe_2)_6$ wiederholt.

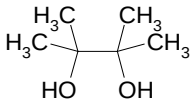
Es handelte sich dabei zum einen um Reaktionen mit Diolen, die mit dem Zentralatom Wolfram einen 5- bzw. 7-gliedrigen Chelatring ausbilden sollten.

Es wurden verwendet:

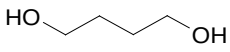
- Ethylenglykol (1,2-Ethandiol)



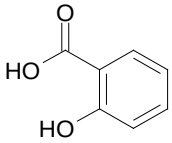
- Pinakol (2,3-Dimethyl-2,3-butandiol)



- 1,4-Butandiol



Des Weiteren wurde versucht, Salicylsäure mit Hexakis(dimethylamido)-wolfram(VI) umzusetzen.



In diesen Versuchen fanden die Synthesen bei ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei den Umsetzungen mit 1,3-Propandiol und seinen Derivaten statt. Es wurde dementsprechend ein Hexan/Ether –

Gemisch als Lösemittel verwendet und bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt, bis sich die zu Beginn orange-rote Lösung entfärbt hatte.
Die Rohprodukte waren hell- bis dunkelbraune, leicht ölige Feststoffe, die sich z. T. zu weißen Feststoffen umkristallisieren ließen. Es zeigte sich allerdings bei den Analysen der Produkte, dass die gewünschten Komplexe nur in sehr geringen Anteilen enthalten waren. Diese Ergebnisse konnten weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation verbessert werden.

5.5 Umsetzungen mit Wolframtrioxid und Wolframdichlorid-dioxid.

Entsprechend den von **Schröder** und **Scherle** beschriebenen Synthesen [30,31] wurde versucht, WO_3 mit Pinakol und Ethylenglykol zu Tris(diolato)wolfram(VI)-Komplexen umzusetzen. In beiden Fällen erhält man ein blaues Rohprodukt, das sich nicht weiter isolieren lässt und bei der Analyse nur unbefriedigende Ergebnisse liefert.
WO_2Cl_2 wurde mit Acetylsalicylsäure in Hexan umgesetzt. WO_2Cl_2 wurde als Alternative zu WCl_6 gewählt, da es aus sterischen Gründen wahrscheinlicher erscheint, dass sich ein Komplex mit zwei Acetylsalicylato-Liganden und zwei Oxo-Liganden bildet. Bei diesen Umsetzungen wurde allerdings keine nachweisbare Menge des gewünschten Komplexes gefunden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Anmerkungen zur Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen, die Handhabung und die Lagerung der verwendeten Substanzen und der Produkte wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde handelsüblicher Bombenstickstoff verwendet, der mittels eines BTS-Katalysators (BASF AG) von Sauerstoff befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und Sicapent® (Phosphorpentoxid, aufgezogen auf Trägermaterial) getrocknet wurde.

Alle Reaktionen wurden in Glasapparaturen durchgeführt, die zuvor im Vakuum ausgeheizt wurden. Die verwendeten Lösemittel wurden nach üblichen Methoden absolutiert [47a] und jeweils frisch in Inertgas abdestilliert. Die Handhabung luftempfindlicher Flüssigkeiten oder Lösungen erfolgte mit inertisierten Kanülen oder in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten. Luftempfindliche Feststoffe wurden in geschlossenen Glasapparaturen (Schlenk-Technik) gehandhabt.

Die analytischen und spektroskopischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt [48 - 51]:

NMR-Spektren [48]: **Bruker AC 200P**

	Meßfrequenz:	Standard(extern):
^{1}H-NMR:	200.132 MHz	TMS
^{13}C-Kerne:	50.323 MHz	TMS

Massenspektrometer [49]:	Finnigan MAT 90 Thoriumkathode Ionisation: Elektronenstoß-Ionisation
CHN-Analysen [50]:	Mikroelementaranalyse: Heraeus CHN-Rapid
REM, EDX [51]:	Philips XL 40 REM mit EDX-Einheit EDAX 9800 mit superultradünnem Fenster

6.2 Synthesen mit Hexachlorowolfram(VI)

6.2.1 Umsetzungen in Lösung

Für die hier beschriebenen Umsetzungen wird als Reaktionsgefäß ein 250 ml Dreihalskolben verwendet, ausgestattet mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter

6.2.1.1 Umsetzung mit Acetylsalicylsäure

1 g (2,52 mmol) WCl_6 werden in 50 ml Hexan vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 2,8 g (7,56 mmol) Acetylsalicylsäure – gelöst in 15 ml Ether – zugetropft. Man rührt bei RT 20 Stunden. Es bildet sich eine tiefrote Lösung. Diese wird filtriert und aus dem Filtrat wird ein Teil des Lösemittels abgezogen durch Destillation, bis ein weißer Feststoff ausfällt, der durch erneutes Filtrieren entfernt wird. Das Filtrat wird über Nacht bei –30 °C aufbewahrt und danach das Lösemittel entfernt. Es verbleibt ein roter Feststoff, der sich weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren in warmem Hexan analysenrein gewinnen läßt.

6.2.1.2 Umsetzung mit Malonsäure

0,95 g (2,4 mmol) WCl_6 legt man in 30 ml Hexan vor. 0,8 g (7,69 mmol) Malonsäure in 30 ml Ether werden vorsichtig unter Rühren zugetropft. Es wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht (50°C) und dann 70 Stunden bei RT weitergerührt. Es bildet sich ein dunkelblauer Feststoff, der sich nicht in warmem Hexan umkristallisieren läßt.

6.2.1.3 Umsetzung mit Natriumacetat

1,25 g (15,12 mmol) Natriumacetat werden in einem Gemisch von 40 ml Hexan und 20 ml Ether vorgelegt. 1,03 g (2,60 mmol) WCl_6 werden unter

Rühren hinzugegeben. Dann wird 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die zunächst orange-rote Lösung färbt sich nach 20 Minuten gelb und ein dunkelblauer Feststoff fällt aus.
Der entstandene Feststoff wird filtriert. Er ist weder löslich in Chloroform, noch in Toluol, Dimethylsulfoxid und Aceton. In Ethanol bildet sich ein weißer Niederschlag, der auf eine Zersetzung des Produktes hindeutet.

6.2.1.4 Umsetzung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol

1,2 g (3,03 mmol) WCl_6 werden in 15 ml Hexan vorgelegt. Es werden 1,02 g (9,80 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, gelöst in 15 ml Ether, zugegeben. Die rote Lösung entfärbt sich sofort. Es werden 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und der entstandene grünlich-blaue Feststoff wird nach Entfernen des Lösemittels auf 120 °C (d.h. bis zur Schmelze) erhitzt und bei dieser Temperatur 20 Stunden gerührt, wobei er sich tiefblau färbt.

6.2.2 Umsetzungen in der Schmelze

Die folgend beschriebenen Umsetzungen werden in einem 100 ml Dreihalskolben durchgeführt. Zur besseren Durchmischung der Edukte löst man diese zunächst in Hexan, Ether oder Tetrachlorkohlenstoff. Nachdem das Lösemittel abdestilliert ist, wird 30 Minuten bei RT gerührt. Danach erhitzt man bis ca. 20 Grad über den Schmelzpunkt des organischen Ausgangsstoffes. Das organische Edukt wird im Überschuß eingesetzt.

6.2.2.1 Umsetzung mit Salicylsäure

2,91 g (21,1 mmol) Salicylsäure und 2 g (5,04 mmol) WCl_6 werden in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff vermischt. Nachdem das Lösemittel abdestilliert wurde, erhitzt man auf 180 °C und rührt bei dieser Temperatur

150 Minuten. Der dunkelrote kristalline Feststoff wird in Ether gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels folgen Versuche, das Produkt durch Umkristallisieren in Hexan, THF und Aceton zu isolieren. Dies gelingt ebensowenig wie ein Sublimationsversuch.

6.2.2.2 Umsetzung mit Malonsäure

1,57 g (15,08 mmol) Malonsäure vermischt man mit 0,9 g (2,27 mmol) WCl_6 in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff. In der Schmelze wird auf 150 °C erhitzt und bei dieser Temperatur wird 24 Stunden gerührt. Zu dem Rohprodukt gibt man 40 ml Hexan und es wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bei der Filtration verbleibt in der Fritte ein bläulich-schwarzer Feststoff, der sich nicht weiter isolieren läßt.

6.2.2.3 Umsetzung mit 1,3-Propandiol

0,6 g (7,88 mmol) 1,3-Propandiol und 0,5 g (1,26 mmol) WCl_6 löst man in 40 ml Hexan. Es wird auf 130 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Das entstehende produkt ist tiefblau und läßt sich nicht weiter isolieren.

6.2.2.4 Umsetzung mit 2,4-Pentandiol

0,95 g (2,4 mmol) WCl_6 werden in 2 ml Hexan vorgelegt. Dazu gibt man noch 10 ml Ether. Die tiefrote Lösung entfärbt sich sofort nach der Zugabe von 1,3 g (12,48 mmol) 2,4-Pentandiol. Nach dem Entfernen des Lösemittelgemisches bildet sich eine bläulich-schwarze Mischung, die eine Stunde auf 105 °C erhitzt wird, wobei sie sich bräunlich-rot färbt. Über Nacht bildet sich daraus ein tiefblauer Feststoff, der auch durch Sublimation nicht weiter aufbereitet werden kann.

6.2.2.5 Umsetzung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol

In 30 ml Hexan legt man 1,34 g (12,8 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol vor. Portionsweise werden 0,94 g (2,37 mmol) WCl_6 zugegeben. Es wird 30 Minuten auf 60 °C erhitzt. Dann destilliert man innerhalb von 45 Minuten das Lösemittel ab. Es wird weiter bis zur Schmelze erhitzt und 90 Minuten bei 140 °C gerührt. Man erhält ein bräunlich-rotes Produkt von glasartiger Konsistenz. Mit 40 ml warmem Hexan werden Verunreinigungen und ein Teil des überschüssigen Diols entfernt.

Das Produkt zersetzt sich in Aceton und zeigt keine Löslichkeit in Hexan, Ether oder Tetrachlorkohlenstoff. In Dimethylsulfoxid (DMSO) löst sich das Produkt gut, fällt aber nach dem Versuch der Umkristallisation nicht als Feststoff aus, sondern bleibt ein braunes zähflüssiges Öl.

Ein Sublimationsversuch mit einem Teil des Rohprodukts gelang nicht.

6.3 Hexakis(dimethylamido)wolfram (VI)

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, wurde Hexakis(dimethylamido)-wolfram(VI) in insgesamt drei Ansätzen dargestellt. Der Unterschied in diesen Ansätzen liegt nur in der Reaktionszeit bei der Umsetzung von WCl_6 mit Lithiumdimethylamid, welche von 5 über 12 bis hin zu 60 Stunden variierte. Die verschiedenen Ansätze werden hier als Ansätze a), b) und c) gekennzeichnet.

Die Umsetzungen werden im folgenden für den Ansatz beschrieben, der 12 Stunden dauerte. Unterschiede in der Reaktionsführung der anderen beiden Ansätze sind in eigenen kurzen Abschnitten angegeben.

1. Schritt: Darstellung von Lithiumdimethylamid

Ansatz: Gasförmiges $HNMe_2$ (22,5 g = 0,5 mol) wird über ein Nadelventil und eine Waschflasche langsam in den 2l – Reaktionskolben mit 500 ml gekühltem Pentan (- 20 °C) eingeleitet. Der Reaktionskolben ist mit einem 250 ml Tropftrichter und einem Gasrückflußkühler, welcher mit einer Isopropanol/Trockeneis – Mischung auf ca. – 60 °C gekühlt wird, versehen. Nachdem das Amin auf diese Weise vorgelegt wurde, muß man über den Tropftrichter 300 ml 1,6 molares Butyllithium (= 0,48 mol) in 150 ml Pentan innerhalb von 2 Stunden unter Rühren zutropfen. (Dies geschieht in drei Portionen mit jeweils 100 ml Butyllithium-Lösung in 50 ml Pentan.)

Dann wird die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Nach Entfernen des Gasrückflußkühlers und des Tropftrichters rührt man über Nacht.

Ein Teil des Lösemittels (etwa 200 ml) wird vorsichtig abgezogen. Man überführt den weißen, feinkristallinen Feststoff mit dem restlichen

Lösemittel in ein Schlenkrohr. Daraufhin wird das restliche Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen.

Ausbeute: 23,83 g (= 97,3 % bezogen auf Butyllithium)

Bei Ansatz a) gab es folgende Unterschiede:

Eduktmenge: 400 ml Butyllithium-Lösung (1,6 molar) = 0,64 mol
35,54 g $HNMe_2$ = 0,788 mol

Lösemittel: Hexan

Bevor über Nacht gerührt wird, gibt man nochmals 6 g (0,13 mol) $HNMe_2$ zu. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da man nach Ansatz b) mit einer vollständigen Umsetzung rechnen kann.
Bei Ansatz c) entfällt dieser Reaktionsschritt, da für die weiteren Umsetzungen genug $LiNMe_2$ hergestellt wurde.

2. Schritt: Darstellung von Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)

Ansatz b): 11,15 g (= 0,219 mol) $LiNMe_2$ werden in einem Gemisch aus aus 150 ml Hexan und 70 ml Toluol vorgelegt. Dazu gibt man 13,52 g WCl_6 (= 0,0341 mol) (im Stickstoffstrom). Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C gekühlt und 30 Minuten gerührt. Man beobachtet keine Reaktion. Dann werden 25 ml Ether zugetropft und es tritt eine braune Färbung ein. Nach 30 Minuten tropft man nochmals 25 ml Ether zu und rührt noch 11 Stunden.
Danach wird das Gemisch fitriert. Das Filtrat zeigt eine tiefrote Färbung. Es wird mit Hexan gewaschen und das Lösemittel unter Vakuum entfernt.

Danach wird der gewonnene Feststoff mit warmem Hexan (50 °C) extrahiert und danach nochmals filtriert. Aus dem Filtrat wird das Lösemittel soweit entfernt, so das nur ca. 30 ml der Lösung verbleiben. Diese Lösung stellt man zum Auskristallisieren über Nacht in den Tiefkühlschrank (- 30 °C). Es wird erneut mit warmem Hexan extrahiert und dann filtriert. Aus dem Filtrat zieht man das Lösemittel bis auf 20 ml ab und läßt noch einmal über Nacht im Tiefkühlschrank auskristallisieren. Anschließend wird die Lösung in ein kühlbares Schlenkrohr mit Fritte überführt und dort werden über Nacht die Kristalle ausgefroren.
Die Lösung filtriert man und die roten Kristalle werden an einer Ölpumpe getrocknet. Das Filtrat fängt man auf und das darin verbliebende Produkt wird nochmals über Nacht ausgefroren, nachdem zuvor wieder ein Teil des Lösemittels abgezogen wurde.
Den Feststoff überführt man in ein Schlenkrohr und bestimmt die Ausbeute.

Ausbeute: (Gemisch von $W(NMe_2)_6$ und $W_2(NMe_2)_6$): 1,50 g

Trennung des Gemisches:
0,77 g dieses Gemisches werden in einen 100 ml Reaktionskolben mit 50 ml eines Azeotrops aus 36,6 % t-Butanol und 63,4 % Benzol gegeben. Es wird zwei Stunden lang stark gerührt. Anschließend entfernt man 25 ml des Lösemittels und das Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) wird in roten Kristallen ausgefroren. (Das $(Me_2N)_3W{\equiv}W(NMe_2)_3$ verbleibt in der Lösung.) Nach der Filtration extrahiert man den Feststoff in einer Soxlett-Apparatur mit Pentan und befreit ihn so von Verunreinigungen.

Ausbeute: 0,2 g (0,46 mmol) $W(NMe_2)_6$, (2,6 % bezogen auf WCl_6)

Ansatz c):

Eduktmenge:	16,8 g $LiNMe_2$ = 0,33 mol
	22,17 g WCl_6 = 0,056 mol
Lösemittel:	Hexan (300 ml) / Ether (2 x 30 ml)
Reaktionszeit:	60 Stunden
Ausbeute:	nicht bestimmbar

Ansatz a):

Eduktmenge:	32,65 g $LiNMe_2$ = 0,64 mol
	40,50 g WCl_6 = 0,102 mol
Lösemittel:	Hexan (600 ml) / Ether (4 x 25 ml)
Dauer der WCl_6- Zugabe:	3 Stunden
Reaktionszeit:	5 Stunden (inklusive Zugabezeit)
Ausbeute:	4,95 g (11,04 mmol), 10,8 % bezogen auf WCl_6)

Das Rohprodukt dieses Ansatzes (ein brauner, pulvriger Feststoff) muß nicht mit einem Benzol/tert.-Butanol – Azeotrop ausgerührt werden. $W(NMe_2)_6$ läßt sich in Form von tiefroten Kristallen durch Sublimation bei 100 °C und Ölpumpenvakuum direkt aus dem Rohprodukt gewinnen.

Charakterisierung:

Aussehen:	tiefrote Kristalle
Schmelzpunkt:	Zersetzung bei 230 °C (ohne vorheriges Schmelzen)
Summenformel:	$C_{12}H_{36}N_6W$
Molmasse:	448,31 g/mol

6.4 Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Bei den folgenden drei Umsetzungen wurden jeweils zwei Ansätze gemacht, die sich in der Reaktionszeit und den eingesetzten Stoffmengen unterscheiden. Diese Daten sind daher erst nach der eigentlichen Versuchsbeschreibung aufgeführt. Die Umsetzungen wurden in Einhalskolben (50 bzw. 100 ml) durchgeführt.

$W(NMe_2)_6$ wird in einem Gemisch von 15 ml Hexan und 5 ml Ether vorgelegt. 1,3-Propandiol wird mit 5 ml Ether vermischt und mit einer Spritze langsam zugegeben. Man rührt bei RT, bis sich die zu Beginn orange-rote Lösung entfärbt hat.

Nach dem Entfernen des Lösemittels erhält man eine gelblich-braune, ölige Flüssigkeit.

Tab. 21:

	Ansatz 1	Ansatz 2
Eduktmenge	$W(NMe_2)_6$: 87 mg (0,2 mmol) 1,3-Propandiol: 50 mg (0,66 mmol)	$W(NMe_2)_6$: 300 mg (0,67 mmol) 1,3-Propandiol: 170 mg (2,27 mmol)
Reaktionszeit	20 h	96 h
Aufbereitung	Sublimation bei 75 °C und Ölpumpenvakuum	a) Umkristallisieren in Benzol b) Sublimation bei 100 °C und Ölpumpenvakuum

Aussehen: **farblose Flüssigkeit**

Summenformel: $C_9H_{18}O_6W$

Molmasse: 406,09 g/mol

6.5 Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Man legt $W(NMe_2)_6$ in einem Gemisch von Hexan und Ether vor. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol wird zugegeben und es wird bei RT so lange gerührt, bis sich die orange-rote Lösung entfärbt hat und ein weißlich-gelber Feststoff ausgefallen ist. Das Lösemittel wird abgezogen und der verbliebene Feststoff in 8 bzw. 15 ml warmem Hexan (55 °C) gelöst und filtriert. Über Nacht kühlt man auf –35 °C ab. Es fällt ein weißer Feststoff aus, der im Ölpumpenvakuum vom Lösemittel befreit wird.

Tab. 22:

	Ansatz 1	Ansatz 2
Eduktmenge	$W(NMe_2)_6$: 79 mg (0,18 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol: 60 mg (0,58 mmol)	$W(NMe_2)_6$: 400 mg (0,89 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol: 300 mg (2,88 mmol)
Lösemittel	Hexan (15 ml) / Ether (5 ml)	Hexan (25 ml) / Ether (10 ml)
Reaktionszeit	20 h	72 h
Aufbereitung		Sublimation bei 100 °C und Ölpumpenvakuum ⇒ Zersetzung

Aussehen: gelblich-weißer Feststoff

Summenformel: $C_{15}H_{30}O_6W$

Molmasse: 490,25 g/mol

Eine dritte Variante der Darstellungsform ist die Reaktion in der Schmelze: 0,2 g (0,45 mmol) $W(NMe_2)_6$ werden mit 0,13 g (1,25 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol in 5 ml Ether vermischt. Der Ether wird danach abgezogen und das Gemisch bis auf 140 °C erhitzt. Bei dieser

Temperatur rührt man 2 ½ Stunden. Man erhält einen braunen, leicht öligen Feststoff. Dieser wird dreimal mit jeweils 10 ml Ether ausgerührt. Die vereinigten Etherlösungen werden unter Vakuum getrocknet, wobei man einen gelblichen Feststoff erhält.

6.6 Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI)

$W(NMe_2)_6$ wird in einem Gemisch von 15 ml Hexan und 5 ml Ether vorgelegt. 2,4-Pentandiol wird mit 5 ml Ether vermischt und langsam mit einer Spritze zugegeben. Man rührt bei RT, bis sich die zu Beginn orange-rote Lösung entfärbt hat.
Nach dem Abziehen des Lösemittels erhält man als Rohprodukt eine braune, ölige Flüssigkeit.

Tab. 23:

	Ansatz 1	Ansatz 2
Eduktmenge	$W(NMe_2)_6$: 130 mg (0,29 mmol) 2,4-Pentandiol: 1 g (9,6 mmol)	$W(NMe_2)_6$: 400 mg (0,89 mmol) 2,4-Pentandiol: 500 mg (5,8 mmol)
Reaktionszeit	22 h	72 h
Aufbereitung	Lösen in Toluol und Filtrieren. Nach Abziehen des Lösemittels verbleibt eine gelbe Flüssigkeit, die neben dem Produkt noch überschüssiges Diol enthält.	4 x mit jeweils 10 ml Ether ausrühren, um Verunreinigungen und überschüssiges Diol zu entfernen. Man erhält das Produkt als gelblich-weißen, pulvrigen Feststoff.

Aussehen: gelblich-weißer Feststoff
Summenformel: $C_{15}H_{30}O_6W$
Molmasse: 490,25 g/mol

In einem dritten Ansatz werden 0,5 g (1,115 mmol) $W(NMe_2)_6$ in 30 ml Hexan und 10 ml Ether vorgelegt. 0,35 g (3,346 mmol) 2,4-Pentandiol gibt man wieder langsam mit einer Spritze zu. Danach werden nochmals 10 ml Ether zugegeben und es wird für 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das bräunliche Rohprodukt reinigt man in einer 24 stündigen Soxlett-

Extraktion mit Hexan. Nach dem Abziehen des Lösemittels verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die aber neben dem Produkt noch relativ viel Diol enthält.

6.7 Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI)

Schritt 1): Darstellung des 2-tert.-Butylmalonsäurediethylethers.

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen ist, werden 1,41 g (58 mmol) Mg-Späne in 60 ml Ether vorgelegt. Die Mg-Späne impft man mit einigen kleinen Iod-Kristallen. 8,23 g (58 mmol) Methyliodid werden in 15 ml Ether gelöst und unter Rühren und Eiskühlung vorsichtig in die Lösung getropft. Das Eisbad wird entfernt und man erhitzt 15 Minuten zum Rückfluß.

Die Lösung kühlt man erneut auf 0 °C. Langsam werden unter ständigem Rühren 10,25 g (51,2 mmol) Isopropylidenmalonsäurediethylester – gelöst in 20 ml Ether – hinzugegeben. Man entfernt das Eisbad und erhitzt 20 Minuten bis zum Rückfluß. Unter Eiskühlung werden 60 ml einer Eis / Wasser Mischung zugegeben. 1 ml konz. und 75 ml 0,5 molare Schwefelsäure werden zugegeben, so daß Lackmuspapier eine saure Lösung anzeigt.

Die beiden Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden fünfmal mit gesättigter Natriumbisulfit-Lösung gewaschen, um freies Iod zu entfernen. Dann wird 15 Stunden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel entfernt man unter Vakuum und der Rückstand, eine gelbliche Flüssigkeit, wird unter Vakuum bei 100 °C destilliert.

Aussehen:	farblose Flüssigkeit
Summenformel:	$C_{11}H_{20}O_4$
Molmasse:	216,28 g / mol

Ausbeute: 7,48 g (34,6 mmol)

(67,7 % bezogen auf Isopropylidenmalonsäure-diethylester)

Siedepunkt: 89 °C bei Ölpumpenvakuum (10^{-4} mbar)

Schritt 2): Darstellung von 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol.

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen ist, werden 1,94 g (51 mmol) in einer Suspension mit 20 ml Ether vorgelegt. Die Suspension kühlt man auf 0 °C. Anschließend werden langsam 6,99 g (32 mmol) 2-tert.-Butylmalonsäurediethylester – gelöst in 20 ml Ether – zugetropft. Nachdem das Eisbad entfernt wurde, wird das Reaktionsgemisch für 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man unter ständigem Rühren und Eiskühlung eine 30 % ige wäßrige Natrium / Kalium – Tartrat Lösung so lange zu, bis der graue Feststoff durch einen weißen Tartratkomplex ersetzt ist, sich aber noch keine wäßrige Phase bildet. Der Tartratkomplex wird von der Etherlösung des Produkts abfiltriert.

Der Tartratkomplex enthält noch einen beträchtlichen Anteil des Produkts, das man mittels Soxlett-Extraktion in 36 Stunden mit Ether herauslöst. Die Etherlösungen werden vereinigt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird abgezogen und aus dem leicht gelblichen Rohprodukt gewinnt man durch Destillation unter Vakuum das Produkt.

Aussehen: farblose Kristalle

Summenformel: $C_7H_{16}O_2$

Molmasse: 132,20 g / mol

Ausbeute:	1,82 g (13,8 mmol)
	(43,02 % bezogen auf
	2-tert.-Butylmalonsäurediethylester)
Siedepunkt:	104,5 °C bei Ölpumpenvakuum (10^{-4} mbar)

Schritt 3): Darstellung von Tris(2-tert.-Butyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI)

0,76 g (1,69 mmol) $W(NMe_2)_6$ werden in einem Gemisch von 20 ml Hexan und 5 ml Ether vorgelegt. 0,67 g (5,07 mmol) 2-tert.-Butyl-1,3-propandiol – gelöst in 10 ml Ether – werden mit einer Spritze zugegeben. Man rührt 40 Stunden bei RT. Das Lösemittel wird abgezogen und man erhält einen braunen öligen Feststoff als Rohprodukt. Um Verunreinigungen und überschüssiges Diol zu entfernen, wird dreimal mit jeweils 15 ml Ether ausgerührt.
Ein Teil des gelblich-weißen Feststoffs wird zur weiteren Reinigung sublimiert, wobei sich aber ein Teil des Rohprodukts zersetzt. Aus dem Sublimat kristallisiert das Produkt in Form von farblosen Kristallen aus.

Aussehen:	weißer Feststoff
Summenformel:	$C_{21}H_{42}O_6W$
Molmasse:	574,45 g / mol

6.8 Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram (VI)

0,2 g (0,5 mmol) $W(NMe_2)_6$ werden vorgelegt in einem Gemisch von 30 ml Pentanol und 10 ml Ether. Danach wird das Reagenz 2,2,4-Trimethyl -1,3-pentandiol, in drei Portionen zugegeben über eine Spritze. 1. Portion: 0,033 g (0,226 mmol); 2. Portion: 0,105 g (0,718 mmol) und 3. Portion: 0,061 g (0,417 mmol). Insgesamt also 0,1983 g.

Nach 40 Stunden Rühren bei RT hat sich die Lösung vollständig entfärbt und nach Abziehen des Lösemittels erhält man einen öligen, leicht bräunlichen Feststoff.

Daraus konnte dann Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)wolfram(VI) extrahiert werden. Nach dreimaligem auswaschen des Produktes mit Ether und dem Entfernen des restlichen Lösemittels wurde ein weißer Feststoff erhalten. Die anschließende Sublimation führte zu einer Zersetzung des Produktes.

Aussehen:	weißer Feststoff
Summenformel:	$C_{24}H_{48}O_6W$
Molmasse:	616,48 g / mol

6.9 Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram (VI)

Analog der Darstellung von Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram (VI) erfolgt die Darstellung von Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram (VI) nach dem gleichen Prinzip.
An W(NMe2)6 wird eingesetzt 0,326 g (0,728 mmol). Das Reagenz wird auch in drei Portionen zugegeben. Insgesamt 0,287 g (2,18 mmol). Die Versuchsbedingungen sind bei diesem Versuch die gleichen wie bei dem vorherigen. Es wird auch nach 40 Stunden das Lösemittel entfernt. Als Rohprodukt erhält man auch einen öligen, leicht bräunlichen Feststoff. Die Isolierung des Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI) erfolgte genauso wie bei dem vorherigen Versuch. Das Produkt wurde auch dreimal mit Ether ausgewaschen und nach Entfernen des Lösemittels wurde ein weißer Feststoff gefunden. Es fand dann eine Sublimation statt, welche aber zu einer Zersetzung des Produkts führte.

Aussehen:	weißer Feststoff
Summenformel:	$C_{21}H_{42}O_6W$
Molmasse:	574,39 g / mol

6.10 Andere Umsetzungen

6.10.1 Tris(1,2-ethandiolato)wolfram(VI)

0,095 g (0,21 mmol) $W(NMe_2)_6$ legt man in einem Gemisch von 15 ml Hexan und 5 ml Ether vor. 0.09 g (1,45 mmol) Ethylenglykol – gelöst in 5 ml Ether – werden mit einer Spritze vorsichtig zugegeben. Nach 6 - stündigem Rühren bei RT hat sich die orange-rote Lösung entfärbt und nach Abziehen des Lösemittels erhält man ein braunes Öl.

Aussehen: braunes Öl
(lässt sich nicht analysenrein darstellen)

Summenformel: $C_6H_{12}O_6W$
Molmasse: 332,01 g / mol

Bei einem zweiten Syntheseversuch wurde von der Wolframsäure ausgegangen: 10 g (40,02 mmol) H_2WO_4 werden in einer Suspension mit 23,31 g (0,376 mol) Ethylenglykol bei 150 °C 50 Minuten gerührt. Das überschüssige Diol entfernt man durch Vakuumdestillation bei 160 °C. Es verbleibt eine tiefblaue, ölige Flüssigkeit. Diese läßt sich nicht in Chlorbenzol umkristallisieren. Bei der Sublimation scheidet sich nur Ethylenglykol an dem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Kühlfinger ab.

6.10.2 Tris(2,3-dimethyl-2,3-butandiolato)wolfram(VI)

0,112 g (0,25 mmol) $W(NMe_2)_6$ legt man in einem Gemisch von 15 ml Hexan und 5 ml Ether vor. 0,888 g (0,75 mmol) Pinakol – gelöst in 5 ml Ether – werden mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung steht für 6 Stunden, wobei sie sich allmählich entfärbt und ein brauner, feinkörniger Feststoff ausfällt. Das Lösemittel wird abgezogen und der verbliebene schwach braune Feststoff wird in 5 ml heißem Hexan gelöst und filtriert.
Das Filtrat bewahrt man über Nacht bei –30 °C im Tiefkühlschrank auf, was zur Bildung von farblosen Kristallen führt. Diese Kristalle bestehen jedoch fast ausschließlich aus Pinakol.

Aussehen:	schwach brauner Feststoff
Summenformel:	$C_{18}H_{36}O_6W$
Molmasse:	500,33 g / mol

Ein weiterer Syntheseweg ging aus von WO_3:
1,21 g (5,22 mmol) WO_3 werden mit 2,72 g (23,02 mmol) Pinakol vermischt und bei 150 °C 6 Stunden gerührt. Es bildet sich ein blaugrauer Feststoff, der in DMSO bei 100 °C gelöst wird und nach Filtration und Entfernen des Lösemittels aus dem Filtrat ein braunes Öl freigibt, das sich allerdings über Nacht blau färbt.

6.10.3 Tris(1,4-butandiolato)wolfram(VI)

0,115 g (0,26 mmol) $W(NMe_2)_6$ werden in einem Gemisch aus 15 ml Hexan und 5 ml Ether vorgelegt. 0,19 g (2,1 mmol) 1,4-Butandiol – gelöst in 5 ml Ether – gibt man mit einer Spritze vorsichtig dazu. Nach 20 stündigem Rühren bei RT hat sich die orange-rote Lösung entfärbt und nach Abziehen des Lösemittels erhält man einen gelben, leicht öligen Feststoff. Dieser wird in 10 ml heißem Hexan gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abziehen des Lösemittels ein hellgelbes Öl, das aber nur Spuren des gewünschten Produkts enthält.

6.10.4 Tris(salicylato)wolfram(VI)

0,10 g (0,22 mmol) $W(NMe_2)_6$ werden in einem Gemisch von 12 ml Hexan und 5 ml Ether vorgelegt. 0,18 g (1,30 mmol) Salicylsäure werden in 7 ml Ether gelöst und zugegeben. Bei RT rührt man 7 Stunden, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird zweimal mit jeweils 10 ml Ether gewaschen, um überschüssige Salicylsäure und Verunreinigungen zu entfernen. Es verbleibt ein dunkelbrauner, leicht öliger Feststoff, der nicht weiter isoliert werden konnte.

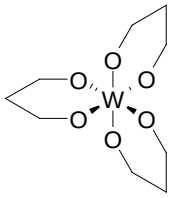
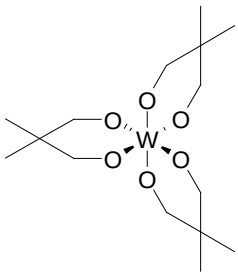
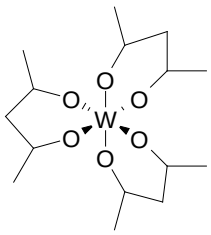
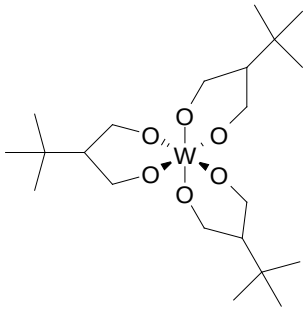
6.11. Versuch der Synthese von Bis(acetylsalicylato)dioxo-wolfram(VI)

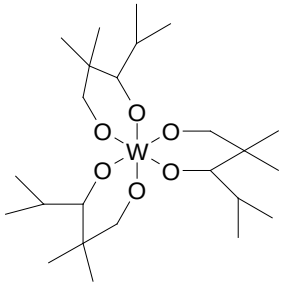
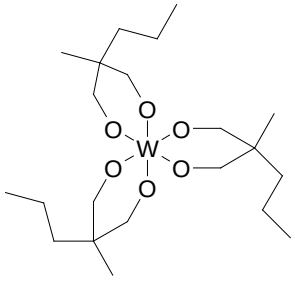
In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 100 ml Dreihalskolben legt man 0,97 g (3,38 mmol) WO_2Cl_2 in 20 ml Hexan vor. 1,22 g (6,77 mmol) Acetylsalicylsäure – gelöst in 40 ml Ether – werden vorsichtig unter Rühren zugetropft. Bei RT wird über Nacht gerührt und anschließend 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels zeigt sich allerdings, daß keine Reaktion, sondern nur eine Vermischung der Edukte stattgefunden hat.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Es war Ziel der vorliegenden Arbeit, die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Wolfram(VI)-komplexe mit organischen Liganden, die über Sauerstoff gebunden sind und Chelatringe ausbilden, zu finden.
So wurden erstmals die folgenden Tris(ß-diolato)-Komplexe des Wolfram(VI) synthetisiert:

	Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI) $W(OC_3H_6O)_3$
	Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI) $W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$
	Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI) $W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$
	Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI) $W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$

	Tris(2,2,4,-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram(VI) $W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$
	Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI) $W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$

Sämtliche Komplexe wurden in einem Lösemittelgemisch aus Hexan und Diethylether ausgehend von den Diolen und Hexakis(dimethylamido)-wolfram(VI) bei Raumtemperatur dargestellt. Das Arbeiten unter Rückfluß oder ohne Lösemittel in der Schmelze des Diols hatte keinen besonderen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen und die Ausbeuten.

Die Darstellung von Komplexen mit anderen Diolen (nicht ß-Diole), Dicarbonsäuren oder ß-Hydroxycarbonsäuren gelang leider nicht. Dies ist vor allem durch den großen Raumanspruch der größeren Liganden und durch die geringe Stabilität von Chelatringen, welche nicht sechsgliedrig sind, zu erklären.

Die Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 24: Darstellung der Tris(ß-diolato)wolfram(VI)-Komplexe

Komplex	**Edukte**	**Solvens**	**Rkt. – Dauer**	**Rkt. – Temp.**
$W(OC_3H_6O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + HOC_3H_6OH 1:3	Ether / Hexan	96 h	RT
$W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_5H_{10}OH$ 1:3	Ether / Hexan	72 h	RT
$W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_5H_{10}OH$ 1:3	Ether / Hexan	72 h	RT
$W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_7H_{14}OH$ 1:3	Ether / Hexan	40 h	RT
$W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_8H_{16}OH$ 1:3	Ether / Pentanol	40 h	RT
$W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_7H_{14}OH$ 1:3	Ether / Pentanol	40 h	RT

(Dort, wo mehrere Ansätze durchgeführt wurden, verlängerte sich die Reaktionszeit mit zunehmender Eduktmenge. In dieser Tabelle sind nur die Reaktionszeiten der größeren Ansätze notiert.)

Die Rohprodukte wurden in diversen Aufbereitungsversuchen nach unterschiedlichen Methoden (Sublimation, Soxlett-Extraktion, Umkristallisation in unterschiedlichen Lösemitteln) verbraucht. Diese Aufbereitungen führten allerdings nicht dazu, dass die Verbindungen danach elementaranalysenrein waren. Die folgende Tabelle enthält daher die Eigenschaften der Produkte, welche die höchste Reinheit aufweisen.

Tab. 25: Eigenschaften der dargestellten Komplexe

Komplex	Aussehen	Löslichkeit / Sublimation	
$W(OC_3H_6O)_3$	farblose Flüssigkeit	Hexan:	schlecht
		Ether:	schlecht
		Benzol:	schlecht
		Toluol:	schlecht
		$CHCl_3$:	schlecht
		Sublimation:	teilweise Zersetzung
$W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$	gelblich-weißer Feststoff	Hexan:	mäßig
		Ether:	mäßig
		Benzol:	schlecht
		Toluol:	schlecht
		$CHCl_3$:	schlecht
		Sublimation:	teilweise Zersetzung
$W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$	gelblich-weißer Feststoff	Hexan:	mäßig
		Ether:	schlecht
		Benzol:	schlecht
		Toluol:	schlecht
		$CHCl_3$:	schlecht
$W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$	weißer Feststoff	Hexan:	schlecht
		Ether:	schlecht
		Benzol:	schlecht
		Toluol:	schlecht
		$CHCl_3$:	schlecht
		Sublimation:	teilweise Zersetzung
$W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$	weißer Feststoff	Hexan:	schlecht
		Ether:	schlecht
		Benzol:	schlecht
		Toluol:	schlecht
		$CHCl_3$:	schlecht
		Sublimation:	Zersetzung

$W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$	weißer Feststoff	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimation:	schlecht schlecht schlecht schlecht schlecht Zersetzung

Entscheidend für die Synthese der beschriebenen Verbindungen ist die Darstellung des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI). Hierbei gelang es, durch Verkürzen der Reaktionsdauer die Ausbeute von in der Literatur [39] angegebenen 2,6 % auf 10,8 % zu erhöhen. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Ausbeute verständlich, bedenkt man, dass bei der Darstellung des $W(NMe_2)_6$ auch die dimere Wolfram(III)-Verbindung $W_2(NMe_2)_6$ entsteht. Die Bildungsenthalpien haben folgende Werte [52] :

$\Delta H_B°$ (s) ($W(NMe_2)_6$ = 178,9 kJ mol^{-1}

$\Delta H_B°$ (s) ($W_2(NMe_2)_6$ = 19,2 kJ mol^{-1}

Die dimere Verbindung ist also thermodynamisch gesehen stabiler. Dies erklärt auch, warum die Ausbeute an $W(NMe_2)_6$ bei längeren Reaktionszeiten bis zur Unbrauchbarkeit sinkt. Auf der anderen Seite ist es dagegen bei kurzer Reaktionszeit (5 Stunden) unwahrscheinlich, dass zwei Wolframverbindungen in einer Weise zusammentreffen, welche die Ausbildung einer Wolfram-Wolfram-Dreifachbindung erlaubt. Daher lässt sich bei kinetisch kontrollierter Reaktion ein Rohprodukt gewinnen, welches frei von $W_2(NMe_2)_6$ ist und aus welchem durch Sublimation reines $W(NMe)_6$ isoliert werden kann.

Wie bereits beschrieben wurde, gelingt die Darstellung der beschriebenen Tris(diolato)wolfram(VI)-Komplexe nicht bei Umsetzungen mit WCl_6. Der

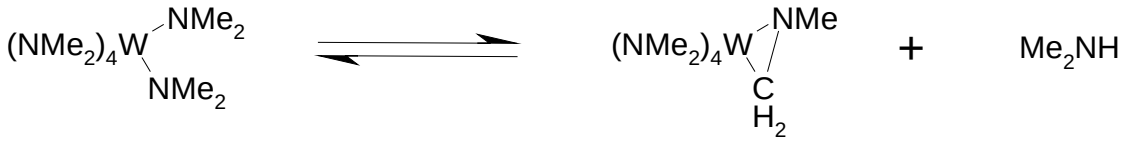
Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI)-Komplex ($W(NMe_2)_6$) ist im Gegensatz zu WCl_6 der reaktivere Reaktionspartner der Diole.

Sowohl vom Chloro-Liganden als auch vom Dimethylamido-Liganden kann angenommen werden, dass sie in einer Substitutionsreaktion von anderen Liganden mit nukleophilem Ligatoratom verdrängt werden können. Dabei lässt sich allerdings ohne genaue physikalisch-chemische Untersuchungen zum Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit sagen, ob ein assoziativer oder ein dissoziativer Mechanismus vorliegt [13]. Es ist allerdings bei dem ohnehin schon sechsfach koordinierten Wolframatom höchst unwahrscheinlich, dass ein assoziativer Mechanismus mit einer siebenfach koordinierten Zwischenstufe vorliegt.

Der Chloro- und der Dimethylamido-ligand unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Affinität zu Protonen. Insbesondere in polaren Lösemitteln ist ein Chlor-Anion wesentlich stabiler als ein Dimethylamid-Anion. Außerdem steht das Chlorid-Ion auf diese Weise noch für Rückreaktionen und unerwünschte Nebenreaktionen zur Verfügung, während Dimethylamin als Gas entweicht und so aus dem Gleichgewicht entzogen wird.

Die unterschiedliche Affinität zu Protonen könnte die größere Reaktivität des Hexakis(dimethylamido)wolfram(VI) bei Umsetzungen in Lösemitteln erklären. Es vermag aber nicht zu erklären, warum Umsetzungen mit WCl_6 auch in der Schmelze nicht gelingen.

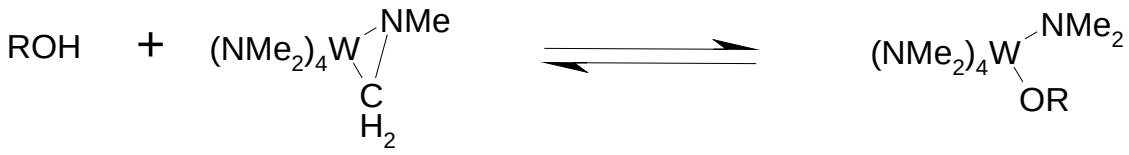
Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Liganden ist in der besonderen Fähigkeit des Dimethylamido-Liganden zu sehen. Dieser Ligand kann durch intramolekulare Substitution einen Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Dreiring ausbilden:



[13] Zu den verschiedenen Typen von Reaktionsmechanismen vgl. [53]

Nugent, **Ovenall** und **Holmes** vermuten dieses Gleichgewicht in einer Veröffentlichung über die Aktivität von Dimethylamido-Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren bei der Aminomethylierung von Olefinen. [54] Zweifelsfrei ist ein solches Gleichgewicht für den Diethylamido-Liganden nachgewiesen. [55]

Es herrscht eine starke Ringspannung in solch einem Dreiring, was ihn für eine nucleophile Substitution, in welcher der Dreiring gespalten wird und sich der eigentliche Ligand zurückbildet, empfindlich macht. Das benötigte Proton wird dabei vom Diol zur Verfügung gestellt:



Aufgrund dieser Gleichgewichte ist der Dimethylamido-Ligand reaktiver als der Chloro-Ligand, der natürlich einen solchen Dreiring nicht ausbilden kann.

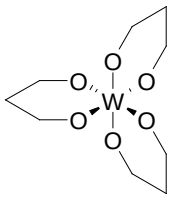
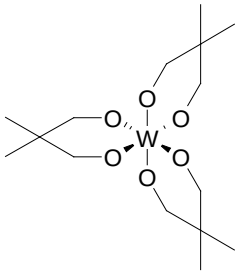
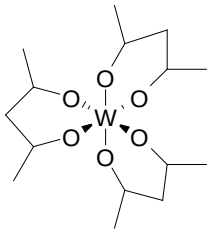
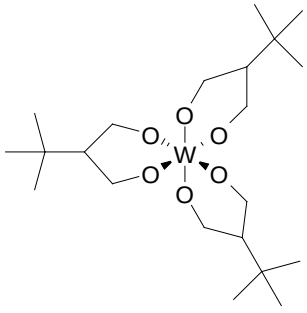
Für die in den Kapiteln 2 und 3 beschriebene Anwendung müssen die dargestellten Komplexe vollständig isoliert werden. Erst danach können verlässliche Untersuchungen zur Röntgenaktivität bei verschieden energiereicher Strahlung und bei verschiedenen Strahlungsintensitäten durchgeführt werden. Die Integrierbarkeit in Polymere kann ebenfalls nur mit den reinen Produkten geprüft werden, weil sich Verunreinigungen (wie z.B. nicht umgesetztes Diol oder auch Schlifffett) hierbei mit Sicherheit bemerkbar machen. Wenn die Isolierung gelingt, lassen sich bei diesen Untersuchungen sehr vielversprechende Ergebnisse für die Tris(ß-diolato)wolfram(VI)-Komplexe erwarten.

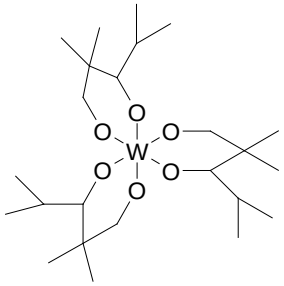
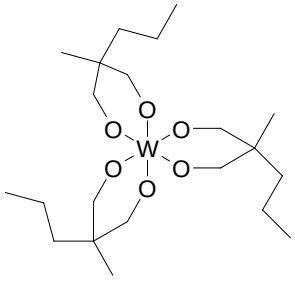
Diese sollten aufgrund des Zentralatoms Wolfram eine hohe Röntgendichte aufweisen, aufgrund der Oxidationsstufe VI und der starken Affinität des Wolframs zu Sauerstoff thermisch relativ stabil sein. Sie sollten sich weitergehend aufgrund der unpolaren Reste an den Liganden gut in Polymere wie Polyethylen und Polyurethane einbetten lassen.

7.2 Abstract:

It was an aim of the present work, the synthesis and characterization of new tungsten(VI)-complexes with organic ligands which are bound about oxygen and train chelate cycles to find.

Thus were synthesized for the first time the following Tris(ß-diolato)complexes of tungsten(VI):

	Tris(1,3-propandiolato)tungsten(VI) $W(OC_3H_6O)_3$
	Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)tungsten(VI) $W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$
	Tris(2,4-pentandiolato)tungsten(VI) $W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$
	Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)tungsten(VI) $W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$

	Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-propandiolato)-tungsten(VI) $W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$
	Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)-tungsten(VI) $W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$

All complexes were shown in a solvent mix from Hexan and Diethylether outgoing by the Diols and Hexakis(dimethylamido)tungsten(VI) with ambient temperature.

The work under backflow or without solvent in the glazes of the diols had no spezial influence on the reaction events and exploiting.
Unfortunately, the representation of complexes with these diols (ß-diols), Dicarbonsäuren or ß-Hydroxycarbonsäuren did not succeed. This is to be explained above all by the big space claim of the bigger ligands and by the low stability of chelate cycles which are not 6-part.
The reaction terms are in the following table summarized [14].

[14]: Where several attempts were carried out, the response time with increasing quantity of educt was extended. In this table only the response times of the bigger attempts are taken down.

Table 26: Representation Tris(ß-diolato)tungsten(VI) complexes

Complex	**reactant**	**solvens**	**reaction-time**	**reaction-temperature.**
$W(OC_3H_6O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + HOC_3H_6OH 1:3	Ether / Hexan	96 h	RT
$W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_5H_{10}OH$ 1:3	Ether / Hexan	72 h	RT
$W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_5H_{10}OH$ 1:3	Ether / Hexan	72 h	RT
$W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_7H_{14}OH$ 1:3	Ether / Hexan	40 h	RT
$W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_8H_{16}OH$ 1:3	Ether / Pentanol	40 h	RT
$W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$	$W(NMe_2)_6$ + $HOC_7H_{14}OH$ 1:3	Ether / Pentanol	40 h	RT

The raw products were used in various processing attempts after different methods (sublimation, soxlett extraction, recrystallisation in different solvents).

However, these processings did not lead to the fact that the connections were pure afterwards elementary analysis. Hence, the following table contains the qualities of the products which show the highest cleanness.

Tab. 27: Qualities of the shown complexes.

Complex	**appearance**	**solubility / sublimation**	
$W(OC_3H_6O)_3$	colorless liquid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimation:	bad bad bad bad bad partial decomposition
$W(OCH_2CMe_2CH_2O)_3$	yellowish-white solid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimation:	moderately moderately bad bad bad partial decomposition
$W(OCHMeCH_2CHMeO)_3$	yellowish-white solid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$:	moderately bad bad bad bad
$W(OCH_2CH(t\text{-}Bu)CH_2O)_3$	white solid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimation:	bad bad bad bad bad partial decomposition
$W(OCH_2C(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2O)_3$	white solid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimationb:	bad bad bad bad bad decomposition

$W(OCH_2C(CH_3)(C_3H_7)CH_2O)_3$	white solid	Hexan: Ether: Benzol: Toluol: $CHCl_3$: Sublimationb:	bad bad bad bad bad decomposition

Decisively for the synthesis of the described connections is the representation of the Hexakis(dimethylamino)tungsten(VI). On this occasion, one succeeded in raising the yield from in the literature [39] given 2,6 % on 10,8 % by shortening the reaction duration.

Besides, the connection between response time and yield becomes clear, one thinks that with the representation of $W(NMe_2)_6$ also dimere Tungsten(III)-connections $W_2(NMe_2)_6$ originates.

The enthalpie of formation have the following values [52]:

ΔH_{B° (s) $W(NMe_2)_6$ = 178,9 $kJmol^{-1}$

ΔH_{B° (s) $W_2(NMe_2)_6$ = 19,2 $kJmol^{-1}$

The dimere connection is more stable thermo-dynamically seen. This also explain, why the yield of $W(NMe_2)_6$ sinks with longer response times up to the use lessness.

On the other side it is unlikely against it with short response time (5 hrs.), that two tungsten connections meet in a manner which permits education of a W-W triple connection.

Hence, a raw product can be won with kinetic controlled reaction which is free of $W_2(NMe_2)_6$ and from which by sublimation pure $W(NMe_2)_6$ can be isolated. As we already described, the representation described Tris(diolato)tungsten(VI) complexes does not succeed with conversions with WCl_6.

The Hexakis(dimethylamido)tungsten(VI) complex ($W(NMe_2)_6$) is the reactive reaction partner of the diole in contrast to WCl_6.

From the chloro ligand as well as from the dimethylamino ligand can be supposed that they can be edged out in a substitution reaction of other ligands with nucleophile league gate atom.

However, besides, can not be said without exact physical-chemical investigations as the reaction course with certainly whether associative or a dissociative mechanism is given [13].

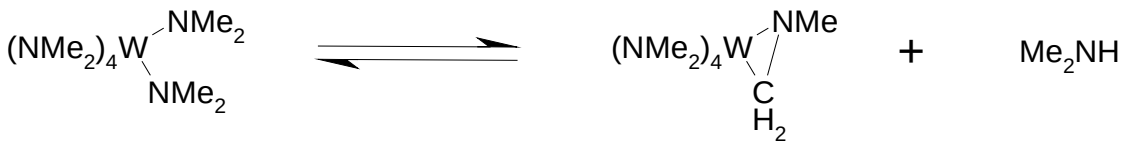
However, it is extrem unlikely with the anyway quite sixfold co-ordinated tungsten atom that an associative mechanism with a seven times co-ordinated intermediate stage is given.

Chloro- and the dimethylamido ligand differ concerning her affinity to protons. In particular polar solvens a chlorine anion is substantially more stable than a dimethylamid anion.

Moreover, the chloride ion is available in this manner still for back reactions and undesirable side reactions while dimethylamin escapes as a gas and it staken away thus from the balance.

The different affinity to protons could explain the bigger reactivity of the Hexakis(dimethylamido)tungsten(VI) with conversions into solvents. However, it is not able to explain, why conversions with WCl_6 also do not succeed in the glazes.

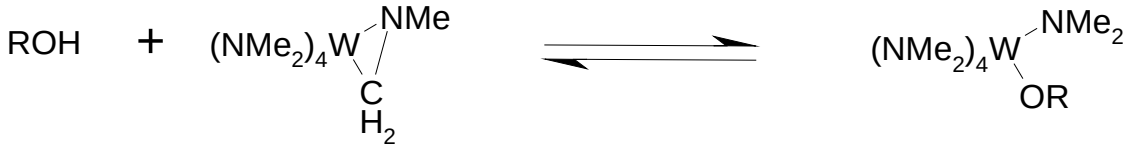
The determining difference between both ligands is to be seen in the spezial ability of the dimethylamido ligand. This ligand can train a metal-nitrogen-carbon – three membered cycle by intramolecular substitution.



[13]: To the different types of reaction mechanism cf. [53]

Nugent, **Ovenall** and **Holmes** suppose this balance in a publication about the activity of dimethylamido – transitional metal complexes as catalysts with the aminomethylation of olefines [54]. Unquestionable such balance is proved for the diethylamido ligand [55].

A strong ring tension rules in such a three-membered cycle what makes him for a nucleophil substitution in which the three-membered cycle is split and recedes the real ligand sensitively. Besides, the required proton is made available by the diols.



On account of this balance the dimethylamido ligand is more reactiv than the chloro ligand which cannot train of course such a three-membered cycle.

For in the chapters 1 and 2 described use the shown complexes must be isolated completely. Only afterwards dependable investigations can be carried out to the x-ray activity with passed away more high-energy radiation and with differnet radiation intensities.

The capable of being integrated in polymers can also be checked only with the pure products because pollutions (as for example moved diol or also grinding fat) do not become apparent, on this occasion, with certainty.

If the isolation succeeds, very promising results for Tris(ß-diolato)tungsten(VI) complexes let themselves expect with these investigations.

These should show on account of a high x-ray density on the central atom tungsten, be relatively stable thermally on account of the oxidation step (VI) and the strong affinity of the tungsten to oxygen.

They should be embedded further on aqccount of the unpolar rests in the ligand well in polymers like polyethylene and polyurethanes.

8 Literaturverzeichnis

[1] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*. Übersetzt und ergänzt von A. Höpfner. – 2., korr. Nachdruck der 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim/Basel/Cambridge/New York **1990**.

[2] H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik*. 13., durchgesehene Aufl., Fachbuchverlag, Leipzig/Köln **1991**; S. 539-552.

[3] M. Kremer: Zur Kenntnis von Struktur und Synthese aktueller Röntgenkontrastmittel im Bereich der Koronarangiographie. Staatsexamensarbeit, angefertigt am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln **1997**.

[4] E. Erdmann und G. Riecker (Hrsg.): *Klinische Kardiologie*: Krankheiten des Herzens und der herznahen Gefäße. 4. vollkommen überarb. und erw. Aufl., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York **1996**.

[5] *Meyers großes Taschenlexikon in 24 Bänden*. Bd. 18, Pto-Ross. – 5. überarb. Aufl., BI-Taschenbuchverlag, Mannheim/Leipzig/ Wien/Zürich 1995; S. 307 – 311.

[6] Kauffmann, Moser, Sauer, *Radiologie,* München **1996**

[7] Willich, Giorgi, Kuttig, Wenz, *Radiologie und Strahlenschutz,* Berlin **1988**.

[8] J. Lissner, U. Fink, *Radiologie I,* Stuttgart **1992**.

[9] H. Planck, *Kunststoffe und Elastomere in der Medizin,* Stuttgart **1993**.

[10] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Berlin **1993**.

[10 a] Für die Rasterelektronenmikroskop – Aufnahmen danke ich Herrn Dr. Stefan Benkel

[11] S. Silber:…Herzkatheteruntersuchung – Was ist das? Nachzulesen im Internet unter: http://www.sigmund-silber.com/deutsch/kfp/hk.htm

[12] E. W. Bauer (Hrsg.): *Humanbiologie 1. Auflage – 3. Druck*, Cornelson-Velhagen & Klasing Verlagsgesellschaft, Berlin **1984**; S. 112-124.

[13] G. Töndury: Angewandte und topographische Anatomie. 5., überarb. u. erw. Auflage – Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1981; S. 51 – 85.

[14] H. Leonhardt: Taschenatlas der Anatomie für Studium und Praxis; in 3 Bänden. Dt. Taschenbuch Verlag, München 1991. 2. Band: Innere Organe; S. 2 – 80.

[15] E. Lange, H. Strauß und J. Dobers (Hrsg.): Biologie Band 3. Lehr- und Arbeitsbuch. Hermann Schroedel Verlag, Hannover 1971; S. 127 – 136.

[16] K. Sommer, *Der Mensch, Anatomie – Physiologie – Ontogenie*, Berlin **1979**.

[17] L. Juchli, *Krankenpflege*, Stuttgart **1983**.

[18] J. Falbe und M. Regnitz (Hrsg.): CD Römpp Chemie Lexikon. 9., korrigierte und verbesserte Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0. Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1995.

[19] A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.): Comprehensive Inorganic Chemistry, Volume 3. Pergamon Press, 1973; S. 623-624 und S. 742-770.

[20] A. F. Holleman und E. Wieberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91.-100., verbesserte und stark erweiterte Auflage. Walter de Gruyter Verlag, Berlin/New York 1985; S. 1103-1110.

[21] E. Riedel; Anorganische Chemie. 3., verbesserte Auflage. Walter de Gruyter Verlag, Berlin/New York 1994; S. 773-790.

[22] S. Prasad und K.S.R. Krishnaiah; Normal Organic Salts of Tungsten. In: **Journal of the Indian Chemical Society**, Vol. 38 (1961), Nr. 3, S. 153-154.

[23] S. Prasad und K.S.R. Krishnaiah; Reactions of Tungsten(VI)oxy-tetrachloride with Organic Acids. In: **Journal of the Indian Chemical Society**, Vol. 38 (1961), Nr. 9, S. 763-764.

[24] J. R. Allan und J. Gavin; Complexes formed between Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Aspirin. In: **Journal of Thermal Analysis**, Vol. 18 (1980), S. 263-270.

[25] J. R. Allan, J. Gavin und W. E. Smith; A study of the performances of Bis(acetylsalicylate). In: **Eur. Polym. Journal.** Vol. 27 (1991), Nr. 7, S. 669-672.

[26] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, M. W. Extine und M. E. Stager; Some Reactions of Hexakis(dimethylamido)Tungsten(VI). In: **Inorganic Chemistry**, Vol. 16 (1977), Nr. 7, S. 1794-1801.

[27] M. Bonnani, L. Spanhel, *M. Lerch, E. Füglein and G. Müller; Conversation of Colloidal ZnO-WO_3 Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing $ZnWO_4$ Xerogels and Films. In: **Chem. Mater.**, (1998), Vol. 10, S. 304 – 310.

[28] U. Schubert; Sol – Gel Processing of Metal Compounds. In: **Comprehensive Coordination Chemistry II**, Vol. 7, (ISBN 0-08-044329X): pp. 629 – 656.

[29] N. Ya. Turova; Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures. In: **Russian Chemical Reviews**, Vol. 73 (11), pp. 1041 – 1064 (2004).

[30] F. A. Schröder und J. Scherle: Über die Reaktion von MoO_3 und WO_3 mit mehrwertigen Alkoholen. In: **Zeitschrift für Naturforschung**, Teil B, 28 (1973), S. 46-55.

[31] F. A. Schröder und J. Scherle: Tris(ethylen-1,2-dioxo)wolfram(VI). In: **Acta Cryst**. B, 30 (1974), S. 2772-2775.

[32] M. H. Chisholm et al.: Tungsten (6+) Tris(pinacolate). In: **Inorganic Chemistry**, Vol. 33 (1994), S. 812-815.

[33] A. El Kadib, * A. Primo, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel; Nanosized Vanadium, Tungsten and Molybdenum Oxide Clusters Grown in Porous Chitosan Microspheres as Promising Hybrid Materials for Selective Alcohol Oxidation. In: **Chem. Eur. J,** (2011), Vol. 17, pp. 7940 – 7946.

[34] United States Patent; Bae et al. Solution Composition for Manufacturing Metal Oxide Semiconductor. Pub. No.: **US 2011/0266536 A1**, Pub. Date: Nov. 3, 2011.

[35] United States Patent; A et al. Sensor Assemblies for Analyzing NO and NO2 Concentrations in an Emission Gas and Methods for Fabricating the Same. Pub. No.: **US 2009/0020422 A1**, Pub. Date: Jan. 22, 2009.

[36] E. Zelazowska, E. Rysiakiewicz-Pasek; WO_3 – based electrochromic system with hybrid organic-inorganic gel electrolytes. **Journal of Non-crystalline Solids**, Vol. 354 (2008) S. 4500 – 4505.

[37] E. Zelazowska, E. Rysiakiewicz-Pasek; Thin TiO_2 films for an electrochromic system, **Optical Materials**, Vol. 31 (2009) S. 1802 – 1804.

[38] E. Zelazowska, E. Rysiakiewicz-Pasek; Hybrid materials doped with lithium ions, **Optica Applicata**, Vol. XI, No. 2, (2010) S. 383 – 396.

[39] D. C. Bradley, M. H. Chisholm und M. W. Extine; Hexakis(dimethylamido)tungsten(VI). In: **Inorganic Chemistry**, Vol. 16 (1977), Nr. 7, S. 1791-1794.

[40] M. H. Chisholm et al.: The Tungsten-Tungsten Triple Bond. In: **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 98 (1976), S. 4477-4485.

[41] F. A. Adedeji et al.: Enthalpies of Formation of Homoleptic Dimethylamido Compounds. In: **Journal of the Chemical Society 1**, Vol. 75 (1979), Nr. 3, S. 603-613.

[42] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little und P. E. Fanwick; The Tungsten – Tungsten Triple Bond. 8.1 Dinuclear Alkoxides of Tungsten (III) and Structural Characterization of Hexaisopropoxybis(pyridine)-ditungsten, the First Compound with Four-Coordinated Tungsten Atoms united by a Triple Bond. **Inorganic Chemistry**, Vol. 18. No. 8, (1979) S. 2266 – 2270.

[43] M. H. Chisholm, J. C. Huffman and J. Leonelli; Hexadecamethoxy- and Hexadecaethoxy-tetratungsten: Preparation and X-Ray Crystal and Molecular Structure of $W_4(OEt)_{16}$. **J. C. S. Chem. Comm.**, (1981) S. 270.

[44] H. Budzikiewicz; Massenspektrometrie. Eine Einführung. 3., erw. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim/New York/Basel/Cambridge 1992.

[45] H. Günther: NMR – Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendung der Protonen- und Kohlenstoff – 13 – Kernresonanz – Spektroskopie in der Chemie. 3. neubearb. und erw. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1992.

[46] E. Fahr: Spektren und Strukturen organischer Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

[47] G. M. Lampamn, K. E. Apt, E. J. Martin und L. E. Wangen: Conformational Studies in the Ethyl-3-t-Butylcyclobutane-carboxylate System. In: **Journal of Organic Chemistry**, Vol. 32 (1967), S. 3950-3955.

[47a] „Trocknen im Labor und Technikum“ , Broschüre der Fa. E. Merck, Darmstadt.

[48] Ich danke den Herren D. Isik und Dr. M. Häp für die Aufnahme der NMR-Spektren.

[49] Ich danke Herrn Dr. M. Rommerskirchen für die Aufnahme der Massenspektren.

[50] Für die Elementaranalysen danke ich Frau C. Breitkopf.

[51] Für die Aufnahmen der REM – Bilder danke ich Herrn Dr. Stefan Benkel und Herrn Dr. Th. Rief.

[52] M. H. Chisholm, F. A. Cotton et al.: Thermochemistry of Some Metal to Metal Triple Bonds. In: **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 100 (1978), S. 7738 – 7739.

[53] R. A. Henderson. The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites. Oxford University Press, Chemistry Primers, Primer No. 10.

[54] W. A. Nugent, D. W. Ovenall and S. J. Holmes: Catalytic C-H Activation in Early Transition-Metal Dialkylamides and Alkoxides. In: **Organometallics** 1983, Nr. 2, S. 161 – 162.

[55] Y. Takahashi, N. Onoyama et al.: Tantalum – Carbon Formation in the thermal Decomposition of Tantalum Diethylamide. In: Chemistry Letters 1978, S. 525 – 528.

9. Zitatverzeichnis

[z1] J. Falbe und M. Regnitz (Hrsg.): CD Römpp Chemie Lexikon. 9., korrigierte und verbesserte Aufl. des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0 Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1995; Eintrag „Wolfram“. (Leider ist dort nicht angegeben, woher dies Zitat stammt.)

10. Abbildungsverzeichnis

(Abbildungen, die nicht von mir erstellt wurden, sondern aus anderen Quellen übernommen wurden.)

Abb. 1 — J. Falbe und M. Regnitz (Hrsg.): ***CD Römpp Chemie Lexikon*.** 9., korrigierte und verbesserte Aufl. des Römpp chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0. Thieme Verlag, Stuttgart/New York **1995**; Eintrag „Röntgenröhre“.

Abb. 2 (a und b) — Willich, Giorgi, Kuttig, Wenz, ***Radiologie und Strahlenschutz***, Berlin **1988**.

Abb. 3 — J. Lissner, U. Fink, ***Radiologie I***, Stuttgart **1992**.

Abb. 4 — M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier; ***Makromolekulare Chemie***, Berlin **1993**.

Abb. 6 (a und b) — E. W. Bauer (Hrsg.): ***Humanbiologie*** 1. Aufl. – 3. Druck, Cornelson-Velhagen & Klasing Verlagsgesellschaft, Berlin **1984**; S. 112.

Abb. 7 — L. Juchli, ***Krankenpflege***, Stuttgart **1983**.

Abb. 8 (a, b und c) — H. Roskamm und H. Reindell (Hrsg.): ***Herzkrankheiten Pathophysiologie, Diagnostik,*** Therapie. 4. neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York **1996**, S. 405.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck betreut worden. Da mein Schlaganfall im Jahre 2002 mich daran hinderte, diese Arbeit abzugeben, bin ich nun erst dazu in der Lage.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. G. Meyer diesbezüglich sehr herzlich bedanken, dass er mir diese Möglichkeit gibt.

Lebenslauf:

Zur Person

Diplom Chemiker Michael Regnery
Friedrich – Engels Str. 7
51371 Leverkusen
Telefon: 0214 / 8318387
Email: michael-regnery@t-online.de

Geboren am 18.07.1964 in Leverkusen
ledig, keine Kinder
Eltern: Getrud Regnery geb. Dick, Anton Regnery

Schulische und berufliche Ausbildung

1970 – 1974	Kath. Grundschule Wiesdorf (Leverkusen)
1975 – 1984	Lise Meitner Gymnasium (Abschluß Abitur)
Aug. 1984 – Aug. 1985	Laborkraft bei der Bayer AG
1985 – 1996	Immatrikulation an der Universität zu Köln im Studiengang Chemie (Diplom)
1992	Diplom Chemiker Vorprüfung
1996	Diplom Chemiker Hauptprüfung
Jan 1997 – Sep 1997	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Th. Kruck
Okt 1997 – März 2001	Dissertation bei Prof. Dr. Th. Kruck
2000	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum im Studiengang Arbeitswissenschaften

2001	Anstellung als Projektleiter bei der Firmal Creon Lab-Control AG

Zusammenfassung und Abstract

Ein zentraler Aspekt der vorliegenden Arbeit war, die Synthese und Charakterisierung von neuartigen homoleptischen Wolfram(VI)-komplexen mit über Sauerstoff gebundenen organischen Liganden zu finden.

Diese Komplexe sollten eingebaut in Herzkatheter als röntgenaktive Zusatzmaterialien dazu führen, dass man den Katheter per Röntgenaufnahmegerät nach Einführung in das menschliche Gewebe direkt verfolgen kann.

Um die Kontrastwirkung von medizinischen Katheterschläuchen unter dem Röntgenschirm zu erhöhen, werden dem Basispolymer entweder ein in der Medizin übliches Kontrastmittel (z. B. auch metallisches Wolframpulver) zugesetzt oder es werden ein oder mehrere Kontraststreifen direkt in die Schlauchwand mit eingearbeitet. Diese Einarbeitung von üblichen Kontrastmitteln führt zu einer wesentlich höheren Oberflächenrauigkeit, welche auch thrombogene Wirkung besitzt.

Mit den hergestellten Verbindungen sollte versucht werden, den Katheter selbst röntgenfähig erscheinen zu lassen, damit ein zusätzliches Spritzen von Röntgenkontrastmittel in die Gefäße, nur um die Lage des Katheters beurteilen zu können, verhindert werden kann. Damit sollte ein Teil der kontrastmittelbedingten Nebenwirkungen eliminiert werden.

Es wurden folgende Verbindungen synthetisiert: Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI); Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI); Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI); Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI); Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram(VI) und Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI).

Der Einsatz in Polymere für die Anwendung in Katheterschläuchen wurde in dieser Arbeit allerdings nicht gemacht.

Abstract

A central aspect of the present work was to find the synthesis and characterization of new homoleptic Wolfram(VI)-komplexes with ligands engaged organic about oxygen.

These complexes should lead built-in in heart catheter as X-ray active additional materials to the fact that one can pursue the catheter by X-ray device after introduction to the human fabric immediately.

To increase the contrast effect from medicinal catheter tubes under the X-ray screen, are added to the base polymer either a contrast medium usual in medicinal technices (e. g. metallic wolfram powder), or one or several contrast stripes are trained directly in the tube wall with. This training of usual contrast media leads to substantially higher surface roughness which also thrombogene effects owns.

With the made connections should be tried to demonstrate the catheter even able of X-ray examination to be able to assess with it an additional sputter of X-ray contrast medium in the vessels, only in order the situation of the catheter can be prevented.

With it a part of the contrast medium-conditioned side effects should be eliminated.

The following connections were synthesized: Tris(1,3-propandiolato)wolfram(VI); Tris(2,2-dimethyl-1,3-propandiolato)-wolfram(VI); Tris(2,4-pentandiolato)wolfram(VI); Tris(2-tert.-butyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI); Tris(2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiolato)-wolfram(VI) und Tris(2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiolato)wolfram(VI).

However, the application in polymers for the use in catheter tubes was not made in this work.