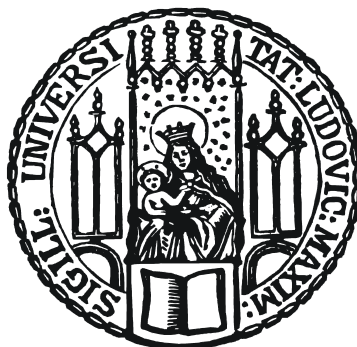


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Neue 1,4-Chelatkomplexe  
von Rhenium, Ruthenium, Rhodium,  
Iridium, Palladium und Platin mit  
aromatischen  $N,N'$ - und  $N,P$ -Liganden**



Bernd Neumann  
aus  
Kaufbeuren

2006



## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 20.11.2006

Bernd Neumann

Dissertation eingereicht am: 23.11.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Beck

Mündliche Prüfung am 18.12.2006



**Meiner Familie**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2003 bis November 2006 im  
Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter  
Anleitung von

**Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz**

angefertigt.

Ihnen, Herr Prof. Lorenz, danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die mir gebotene  
Möglichkeit, auch eigene Ideen zu verfolgen. Ihre Anregungen, Ihre Unterstützung und ein stets  
offenes Ohr für die Probleme Ihrer Mitarbeiter werden mir stets in dankbarer Erinnerung  
bleiben.

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit während der letzten Jahre beigetragen haben:

*Im Labor...*

Dr. Diana Angebrandt, Roman Bobka, Dr. Armin Enzmann, Nadera Haque, Edith Karaghiosoff, Dr. Christoph Krinninger, Atilla Nal, Nico Rödel und Prof. Dr. Sham Kumar Vasisht für gute Zusammenarbeit in einer angenehmen Atmosphäre und für alle sauberen Geräte, Lösemittel und Edukte, aufgefüllten N<sub>2</sub>-Dewar sowie für die vermittelten Tipps, Tricks und Kniffe. Susanne Kammerer, Brigitte Köhler und Stefan Wirth danke ich für die Bereitschaft, den Arbeitskreis, Aspekte dieser Doktorarbeit und den Kampf gegen die Entropie im Labor weiterzuführen.

*...auch kurzzeitig...*

Meinen fortgeschrittenen Praktikanten Andreas Glas, Christoph Nolte, Brigitte Köhler, Michael Brunner, Alexander Sachse, Thomas Schwarz, Peter Thumbs und Florian Geittner danke ich für die geleistete Arbeit und das Hinterfragen von Konzepten.

*...rundherum...*

Besonderer Dank gebührt Frau Hermione Mayer für die Organisation des Arbeitskreises in allen Angelegenheiten außerhalb des Labors, die Sortierung von wartenden Studenten und die Telefon-Umleitung.

*...in der Nachbarschaft...*

Den *Ehemaligen* des AK Westerhausen, sowie deren Nachfolgern im AK Kornath danke ich für die gute Atmosphäre in der gemeinsamen Kaffeeküche, schöne Grillfeste, Geburtstagsfeiern und für die Vermittlung der Tradition des Doktor-Schweinebratens.

*...und in der Analytik-Abteilung*

Herrn Mayer, Frau Neumann und insbesondere Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff danke ich für die Messung der NMR-Spektren und die fruchtbaren Diskussionen über richtige Meßparameter, Nebenprodukte, "Hügellandschaften, Nadelwälder" und deren Bedeutung. Herrn Dr. Fischer und Frau Ewald danke ich für die Messung der Massenspektren, Herrn Schulz, Frau Käser, Herrn Eicher und Herrn Miczuga für die Elementaranalysen und Herrn Brück für die UV/Vis-Spektren. Bei den Röntgenstrukturanalysen haben Herr Dr. Mayer, Prof. Dr. Karaghiosoff und Frau Albrecht die Messungen und Datenreduktion auch nicht-idealer Kristalle routiniert durchgeführt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Dem Erstgenannten gebührt neben Dr. Krinninger und Oliver Schön zusätzlich mein Dank für die Hilfen bei Strukturlösungen, Zwillingen, dem Kampf gegen tetragonale Raumgruppen und mit der *cif*-Datei sowie gegen fehlgeordnete Lösemittelmoleküle – all dies hat mir den Einstieg in dieses Gebiet wesentlich erleichtert.







## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	v
Tabellenverzeichnis.....	vii
Abkürzungen und Vereinbarungen.....	viii
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeiner Teil.....</b>	<b>7</b>
2.1 2-(2'-Pyridyl)indol (HPYIND) und dessen Komplexe.....	7
2.1.1 PYIND-Komplexe mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	13
2.1.1.1 Rhenium(I).....	13
2.1.1.2 Ruthenium(II).....	15
2.1.1.3 Rhodium(III).....	17
2.1.1.4 Iridium(III).....	20
2.1.2 PYIND-Komplexe mit d <sup>8</sup> -Metallen.....	21
2.1.2.1 Rhodium(I).....	22
2.1.2.2 Iridium(I).....	23
2.1.2.3 Palladium(II).....	26
2.1.3 Vergleich der PYIND-Komplexe.....	28
2.2 Komplexe mit Phenylpyrrolochinolin (HPPC).....	31
2.2.1 PPC-Komplexe mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	34
2.2.1.1 Rhenium(I).....	34
2.2.1.2 Ruthenium(II).....	37
2.2.1.3 Rhodium(III).....	39
2.2.1.4 Iridium(III).....	40
2.2.2 Reaktionen von HPPC mit d <sup>8</sup> -Zentralatomen.....	42
2.2.2.1 Rhodium(I).....	42
2.2.2.2 Iridium(I).....	43
2.2.2.3 Palladium(II).....	43
2.2.3 Vergleich der PPC-Komplexe.....	46
2.3 Komplexe mit 8-Aminochinolin (HAMC).....	50
2.3.1 Bekannte Komplexe von HAMC und AMC.....	50
2.3.2 HAMC- und AMC-Komplexe mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	51
2.3.2.1 Rhenium(I).....	52
2.3.2.2 Ruthenium(II).....	54
2.3.2.3 Rhodium(III).....	56
2.3.2.4 Iridium(III).....	58
2.3.3 HAMC- und AMC-Komplexe mit d <sup>8</sup> -Metallen.....	62
2.3.3.1 Rhodium(I) und Iridium(I).....	62

2.3.3.2 Palladium(II).....	64
2.3.4 Vergleich der HAMC- und AMC-Komplexe.....	64
2.4 Komplexe mit 2-(Diphenylphosphanyl)- <i>N,N</i> -dimethylanilin (PPMA).....	69
2.4.1 Bisheriger Kenntnisstand bei PPMA-Komplexen.....	69
2.4.2 PPMA-Komplexe mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	70
2.4.2.1 Rhenium(I).....	70
2.4.2.2 Ruthenium(II).....	73
2.4.2.3 Rhodium(III).....	74
2.4.2.4 Iridium(III).....	77
2.4.3 Komplexe mit d <sup>8</sup> -Metallen.....	78
2.4.3.1 Rhodium(I).....	78
2.4.3.2 Iridium(I).....	82
2.4.3.3 Palladium(II).....	83
2.4.3.4 Platin(II).....	85
2.4.4 Vergleich der PPMA-Komplexe.....	90
2.5 Komplexe mit 7-(Diphenylphosphanyl)indolin (HPININ).....	95
2.5.1 Komplexe von HPININ mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	97
2.5.1.1 Rhenium(I).....	97
2.5.1.2 Ruthenium(II).....	100
2.5.1.3 Rhodium(III).....	105
2.5.1.4 Iridium(III).....	109
2.5.2 Komplexe von HPININ mit d <sup>8</sup> -Metallen.....	113
2.5.2.1 Rhodium(I) und Iridium(I).....	113
2.5.2.2 Palladium(II).....	114
2.5.3 Vergleich der HPININ-Komplexe und mit PPMA-Komplexen.....	120
2.6 Komplexe mit 7-(Diphenylphosphanyl)indol (HPINOL).....	124
2.6.1 Synthese des Liganden.....	124
2.6.2 Komplexbildung mit d <sup>6</sup> -Metallen.....	127
2.6.2.1 Rhodium(III).....	127
2.6.2.2 Iridium(III).....	132
2.6.3 Vergleich der HPINOL-Komplexe.....	137
<b>3 Zusammenfassung.....</b>	<b>143</b>
<b>4 Experimenteller Teil.....</b>	<b>153</b>
4.1 Allgemeine Arbeitstechnik.....	153
4.1.1 Analytik.....	155
4.1.2 Ausgangsverbindungen.....	158
4.2 Einzelschriften.....	160
4.2.1 Komplexe mit HPYIND.....	160
4.2.1.1 Synthese des Liganden 2-(2'-Pyridyl)indol (HPYIND).....	160

4.2.1.2	Dicarbonyl{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }bis(triphenylphosphan)rhenium(I) ( <b>1</b> ).....	162
4.2.1.3	Tetracarbonyl{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }rhenium(I) ( <b>2</b> ).....	163
4.2.1.4	Chloro( $\eta^6$ -hexamethylbenzol){2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }ruthenium(II) ( <b>3</b> ).....	164
4.2.1.5	Chloro( $\eta^5$ -Cp*){2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }rhodium(III) ( <b>4</b> ).....	166
4.2.1.6	Chloro( $\eta^5$ -Cp*){2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }iridium(III) ( <b>5</b> ).....	167
4.2.1.7	$\eta^4$ -Cyclooctadien{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }rhodium(I) ( <b>6</b> ).....	169
4.2.1.8	$\eta^4$ -Cyclooctadien{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }iridium(I) ( <b>7</b> ).....	170
4.2.1.9	Acetylacetonato{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }palladium(II) ( <b>8</b> ).....	172
4.2.1.10	Bis{2-(2'-pyridyl)indolido- <i>N,N'</i> }palladium(II) ( <b>9</b> ).....	174
4.2.2	Komplexe mit 2-Phenylpyrrolo[3,2- <i>h</i> ]chinolin (HPPC).....	175
4.2.2.1	Synthese des Liganden 2-Phenylpyrrolo[3,2- <i>h</i> ]chinolin (HPPC) .....	175
4.2.2.2	Tricarbonyl(2-phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )(PPh <sub>3</sub> )rhenium(I) ( <b>10</b> ).....	178
4.2.2.3	Chloro( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )(2-phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )ruthenium(II) ( <b>11</b> ).....	180
4.2.2.4	Chloro( $\eta^5$ -Cp*)(2-phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )rhodium(III) ( <b>12</b> ).....	181
4.2.2.5	Chloro( $\eta^5$ -Cp*)(2-phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )iridium(III) ( <b>13</b> ).....	182
4.2.2.6	$\eta^4$ -Cyclooctadien(2-phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )rhodium(I) ( <b>14</b> ).....	184
4.2.2.7	Chloro(HPPC- <i>N</i> )(2-Phenylpyrrolido[3,2- <i>h</i> ]chinolin- <i>N,N'</i> )palladium(II) ( <b>15</b> ).....	185
4.2.3	Komplexe mit 8-Aminochinolin (HAMC).....	187
4.2.3.1	(8-Aminochinolin- <i>N,N'</i> )bromotricarbonylrhenium(I) ( <b>16</b> ).....	189
4.2.3.2	(8-Aminochinolin- <i>N,N'</i> )chloro( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium(II)-chlorid ( <b>17</b> ).....	190
4.2.3.3	(8-Aminochinolin- <i>N,N'</i> )chloro( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III)-chlorid ( <b>18</b> ).....	191
4.2.3.4	(Chinolin-8-yl-amido- <i>N,N'</i> )chloro( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III) ( <b>19a</b> ).....	193
4.2.3.5	(8-Aminochinolin- <i>N,N'</i> )chloro( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III)-chlorid ( <b>20</b> ) .....	195
4.2.3.6	Bis{(chinolin-8-yl- $\mu$ 2-amido- <i>N,N'</i> )( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III)}-dichlorid ( <b>21b</b> ) .....	196
4.2.3.7	(Chinolin-8-yl-amido- <i>N,N'</i> )( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)iridium(I) ( <b>22</b> ).....	198
4.2.4	Komplexe mit 2-Diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin (PPMA).....	199
4.2.4.1	Ligandsynthese und Charakterisierung.....	199
4.2.4.2	Bromotricarbonyl(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )rhenium(I) ( <b>23</b> )....	202
4.2.4.3	Chloro(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III)-chlorid ( <b>24</b> )..	203
4.2.4.4	Chloro(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III)-chlorid ( <b>25</b> )..	205
4.2.4.5	( $\mu$ 2-Methyliden)bis{chloro( $\mu$ 2-chloro)(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )rhodium(III)}-dichlorid ( <b>26b</b> ) .....	206
4.2.4.6	Dichloro(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )palladium(II) ( <b>27</b> ) .....	208
4.2.4.7	Chloro(PPMA- <i>N,P</i> )(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>P</i> )platin(II)-chlorid ( <b>28a</b> )..	209
4.2.4.8	Bis(2-diphenylphosphanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,P</i> )platin(II)-triflat ( <b>28b</b> ).....	211
4.2.5	Komplexe mit 7-Diphenylphosphanyl-indolin (HPININ).....	212
4.2.5.1	Ligandsynthese und Charakterisierung.....	212
4.2.5.2	Bromotricarbonyl(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )rhenium(I) ( <b>29</b> ) .....	216

4.2.5.3 Carbonyl(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)ruthenium(II)-chlorid ( <b>30</b> ).....	217
4.2.5.4 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )ruthenium(II)-chlorid ( <b>31</b> ).....	219
4.2.5.5 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-2-on- <i>N,P</i> )( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )ruthenium(II)-chlorid ( <b>32</b> )....	220
4.2.5.6 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III)-chlorid ( <b>33</b> ).....	222
4.2.5.7 Bis{( $\mu$ -2-chloro)dichloro(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )iridium(III)} ( <b>34</b> ).....	223
4.2.5.8 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III)-chlorid ( <b>35</b> ) .....	225
4.2.5.9 Dichlorobis(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>P</i> )palladium(II) ( <b>36</b> ).....	226
4.2.5.10 Bis(7-diphenylphosphanyl-indolin- <i>N,P</i> )palladium(II)-ditriflat ( <b>37</b> ).....	228
4.2.6 Komplexe mit 7-Diphenylphosphanyl-indol (HPINOL).....	229
4.2.6.1 Ligandsynthese und Charakterisierung.....	229
4.2.6.2 Dichloro(7-diphenylphosphanyl-indol- <i>P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III) ( <b>38</b> ).....	232
4.2.6.3 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolido- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)rhodium(III) ( <b>39</b> ) .....	234
4.2.6.4 Dichloro(7-diphenylphosphanyl-indol- <i>P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III) ( <b>40</b> ).....	235
4.2.6.5 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolido- <i>N,P</i> )( $\eta^5$ -Cp*)iridium(III) ( <b>41</b> ) .....	237
<b>5 Anhang</b> .....	<b>241</b>
<b>6 Literatur</b> .....	<b>263</b>

## Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1:</i> Verwendete Metalle der "Platingruppe" und Rhenium.....	1
<i>Abbildung 2:</i> ORTEP-Darstellung von <b>HP<sub>YIND</sub></b> im Kristall. ....	9
<i>Abbildung 3:</i> H,H-COSY Spektrum von <b>HP<sub>YIND</sub></b> .....	11
<i>Abbildung 4:</i> HMQC Spektrum von <b>HP<sub>YIND</sub></b> .....	12
<i>Abbildung 5:</i> ORTEP-Darstellung von <b>1</b> im Kristall.....	14
<i>Abbildung 6:</i> ORTEP-Darstellung von <b>3</b> im Kristall .....	16
<i>Abbildung 7:</i> ORTEP-Darstellung von <b>4</b> im Kristall.....	17
<i>Abbildung 8:</i> H,H-COSY-Spektrum von <b>4</b> .....	18
<i>Abbildung 9:</i> HMQC-Spektrum von <b>4</b> .....	19
<i>Abbildung 10:</i> ORTEP-Darstellung von <b>5</b> im Kristall .....	20
<i>Abbildung 11:</i> DEI-MS des Iridium-Komplexes <b>5</b> .....	21
<i>Abbildung 12:</i> ORTEP-Darstellung von <b>6</b> im Kristall .....	22
<i>Abbildung 13:</i> ORTEP-Darstellung von <b>7</b> im Kristall .....	24
<i>Abbildung 14:</i> H,H-COSY Spektrum von <b>7</b> .....	25
<i>Abbildung 15:</i> HMBC-Spektrum von Komplex <b>7</b> .....	26
<i>Abbildung 16:</i> ORTEP-Darstellung von <b>9</b> im Kristall.....	27
<i>Abbildung 17:</i> ORTEP-Darstellung von <b>HP<sub>PC</sub></b> im Kristall.....	32
<i>Abbildung 18:</i> H,H-COSY Spektrum von <b>HP<sub>PC</sub></b> mit Nummerierungsschema. ....	33
<i>Abbildung 19:</i> HMBC-Spektrum von <b>HP<sub>PC</sub></b> .....	33
<i>Abbildung 20:</i> ORTEP-Darstellung von <b>10</b> im Kristall.....	35
<i>Abbildung 21:</i> HMQC-Spektrum von Komplex <b>10</b> .....	36
<i>Abbildung 22:</i> Detail aus dem HMQC-Spektrum von <b>10</b> .....	37
<i>Abbildung 23:</i> ORTEP-Darstellung von <b>11</b> im Kristall.....	38
<i>Abbildung 24:</i> ORTEP-Darstellung von <b>12</b> im Kristall.....	39
<i>Abbildung 25:</i> ORTEP-Darstellung von <b>13</b> im Kristall.....	41
<i>Abbildung 26:</i> DEI-MS-Spektrum von Komplex <b>13</b> .....	42
<i>Abbildung 27:</i> ORTEP-Darstellung von <b>15</b> im Kristall .....	44
<i>Abbildung 28:</i> HMQC-Spektrum von Komplex <b>15</b> .....	45
<i>Abbildung 29:</i> ORTEP-Darstellung von <b>16</b> im Kristall.....	53
<i>Abbildung 30:</i> ORTEP-Darstellung von <b>17</b> im Kristall.....	55
<i>Abbildung 31:</i> ORTEP-Darstellung von <b>18</b> im Kristall.....	57
<i>Abbildung 32:</i> ORTEP-Darstellung von <b>20</b> im Kristall.....	59
<i>Abbildung 33:</i> ORTEP-Darstellung von <b>21b</b> im Kristall .....	61
<i>Abbildung 34:</i> ORTEP-Darstellung von <b>22</b> im Kristall.....	63
<i>Abbildung 35:</i> ORTEP-Darstellung von <b>23</b> im Kristall.....	71
<i>Abbildung 36:</i> DEI-Massenspektrum von <b>23</b> .....	73

<i>Abbildung 37:</i> <sup>31</sup> P-Entkopplung der Signale am Beispiel des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums von <b>24</b> .....	75
<i>Abbildung 38:</i> Zuordnung von Kopplungskonstanten am Beispiel von <b>24</b> .....	76
<i>Abbildung 39:</i> ORTEP-Darstellung von <b>26b</b> im Kristall. ....	80
<i>Abbildung 40:</i> ORTEP-Darstellung von <b>27</b> im Kristall. ....	84
<i>Abbildung 41:</i> ORTEP-Darstellung von <b>28a</b> im Kristall.....	86
<i>Abbildung 42:</i> <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum von <b>28a</b> mit Kopplungsmuster durch <sup>195</sup> Pt.....	88
<i>Abbildung 43:</i> ORTEP-Darstellung von <b>28b</b> im Kristall.....	90
<i>Abbildung 44:</i> ORTEP-Darstellung von <i>N</i> -BOC- <b>PININ</b> im Kristall.....	96
<i>Abbildung 45:</i> ORTEP-Darstellung von <b>29</b> im Kristall.....	98
<i>Abbildung 46:</i> ORTEP-Darstellung von <b>30</b> im Kristall.....	102
<i>Abbildung 47:</i> FAB <sup>+</sup> -Massenspektrum von <b>31</b> .....	104
<i>Abbildung 48:</i> ORTEP-Darstellung von <b>33</b> im Kristall.....	106
<i>Abbildung 49:</i> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>33</b> mit und ohne Kopplung zu <sup>31</sup> P .....	107
<i>Abbildung 50:</i> H,H-COSY-Spektrum von <b>33</b> .....	108
<i>Abbildung 51:</i> ORTEP-Darstellung von <b>34</b> im Kristall.....	110
<i>Abbildung 52:</i> ORTEP-Darstellung von <b>35</b> im Kristall.....	112
<i>Abbildung 53:</i> ORTEP-Darstellung von <b>36</b> im Kristall.....	115
<i>Abbildung 54:</i> ORTEP-Darstellung von <b>37</b> im Kristall.....	118
<i>Abbildung 55:</i> ORTEP-Darstellung von <b>HPINOL</b> im Kristall .....	126
<i>Abbildung 56:</i> ORTEP-Darstellung von <b>38</b> im Kristall .....	128
<i>Abbildung 57:</i> ORTEP-Darstellung von <b>39</b> im Kristall.....	130
<i>Abbildung 58:</i> Ausschnitte aus dem <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von <b>39</b> .....	131
<i>Abbildung 59:</i> ORTEP-Darstellung von <b>40</b> im Kristall.....	133
<i>Abbildung 60:</i> H,H-COSY-Spektrum von <b>40</b> .....	134
<i>Abbildung 61:</i> HMBC-Spektrum von <b>40</b> .....	135
<i>Abbildung 62:</i> ORTEP-Darstellung von <b>41</b> im Kristall.....	137
<i>Abb. I:</i> Amido-Imin-Komplexe der <i>N,N'</i> -Liganden <b>PYIND</b> , <b>AMC</b> und <b>PPC</b> .....	144
<i>Abb. II:</i> Motive in PdCl( <b>PPC-N,N'</b> )( <b>HPPC-N</b> ) ( <b>15</b> ) und IrCp*( $\mu$ 2- <b>AMC-N,N'</b> ) ( <b>21b</b> ).....	145
<i>Abb. III:</i> Amin-Imin-Komplexe ( <i>-N,N'</i> ) des Liganden <b>HAMC</b> .....	146
<i>Abb. IV:</i> Amin-Phosphan-Komplexe ( <i>-N,P</i> ) der Liganden <b>PPMA</b> und <b>HPININ</b> .....	147
<i>Abb. V:</i> Komplexe von <b>PPMA</b> bzw. <b>HPININ</b> an PdCl <sub>2</sub> und PtCl <sub>2</sub> . Variationen von <i>-P</i> und <i>-N,P</i> .....	148
<i>Abb. VI:</i> Bildung des Rh(III)- $\mu$ 2-Methyliden-Komplexes <b>26b</b> .....	149
<i>Abb. VII:</i> Amido-Phosphan-Komplexe von <b>HPinol</b> ( <b>38–41</b> ) .....	150



## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>HP<sub>YIND</sub></b> und ( <b>P<sub>YIND</sub></b> ) <sub>2</sub> Be.....	10
<i>Tabelle 2:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>HP<sub>YIND</sub></b> und der <b>P<sub>YIND</sub></b> -Komplexe <b>1–9</b> .....	29
<i>Tabelle 3:</i> UV-Vis-Spektroskopie von <b>HP<sub>YIND</sub></b> und der <b>P<sub>YIND</sub></b> -Komplexe <b>1–9</b> .....	29
<i>Tabelle 4:</i> <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Signale von <b>HP<sub>YIND</sub></b> sowie der Komplexe <b>1</b> und <b>3–9</b> .....	30
<i>Tabelle 5:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>HP<sub>PC</sub></b> und der Komplexe <b>3, 10–13, 15</b> .....	47
<i>Tabelle 6:</i> <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Signale von <b>HP<sub>PC</sub></b> sowie der Komplexe <b>10–15</b> .....	48
<i>Tabelle 7:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>H<sub>AMC</sub></b> , <b>16–18, 20, 21b</b> und <b>22</b> .....	66
<i>Tabelle 8:</i> <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Signale von <b>H<sub>AMC</sub></b> sowie der Komplexe <b>16–22</b> .....	67
<i>Tabelle 9:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>P<sub>PMa</sub></b> , <b>23, 26b, 27</b> , und <b>28a,b</b> .....	91
<i>Tabelle 10:</i> <sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C-, und <sup>31</sup> P-Signale von <b>P<sub>PMa</sub></b> , <b>23–25</b> und <b>27</b> .....	93
<i>Tabelle 11:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>BOC-P<sub>ININ</sub></b> , <b>29, 30</b> , und <b>33–37</b> .....	121
<i>Tabelle 12:</i> <sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C- und <sup>31</sup> P-Signale von <b>HP<sub>ININ</sub></b> , <b>29, 31–33, 35–37</b> .....	122
<i>Tabelle 13:</i> Bindungslängen und -winkel von <b>HP<sub>INOL</sub></b> , <b>38–41</b> und zum Vergleich <b>33</b> .....	138
<i>Tabelle 14:</i> <sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C- und <sup>31</sup> P-Signale von <b>HP<sub>INOL</sub></b> und der Komplexe <b>38–41</b> .....	139

## Abkürzungen und Vereinbarungen

Abb.	Abbildung	L	Ligand
acac	Acetylacetonat	M	Metall
ber.	berechnet	M	molare Konzentration
binap	2,2'-Bis(diphenylphosphino)1,1'-binaphthyl	m-	meta
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl-	Me	Methyl
Bu	Butyl	MeOH	Methanol
cod	1,5-Cyclooctadien	NaOMe	Natriummethanolat
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>	NBA	m-Nitrobenzylalkohol
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethyl-cyclopentadienyl ( $\eta^5$ -)	NMR	Kernresonanzspektroskopie
C <sub>q</sub>	quartäres Kohlenstoffatom	o-	ortho
d	Tage	ORTEP	Oakridge Thermal Ellipsoid Plot
$\sigma_{90}(n)$	gemittelte Winkelabweichung von 90° bezogen auf <i>n</i> Winkel. Mathematisch: $(\Sigma(x_i - 90^\circ)/n)^{1/2}$	OTf	Trifluormethansulfonat
DC	Dünnschichtchromatographie	p-	para
DEI	Elektronenstoß-Ionisation, direkter Einlaß	PE	Polyethylen
dest.	destilliert	Ph	Phenyl
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	phen	1,10-Phenanthrolin
en	Ethylendiamin	PPA	Polyphosphorsäure
Et	Ethyl	ppm	<i>parts per million</i>
EtOH	Ethanol	py	Pyridin
FAB	<i>fast atom bombardement</i>	RT	Raumtemperatur
gef.	gefunden	Smp.	Schmelzpunkt
h	Stunden	t-	tertiär
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>	Tab.	Tabelle
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>	THF	Tetrahydrofuran
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante zwischen den Elementen A und B über <i>n</i> Bindungen	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin

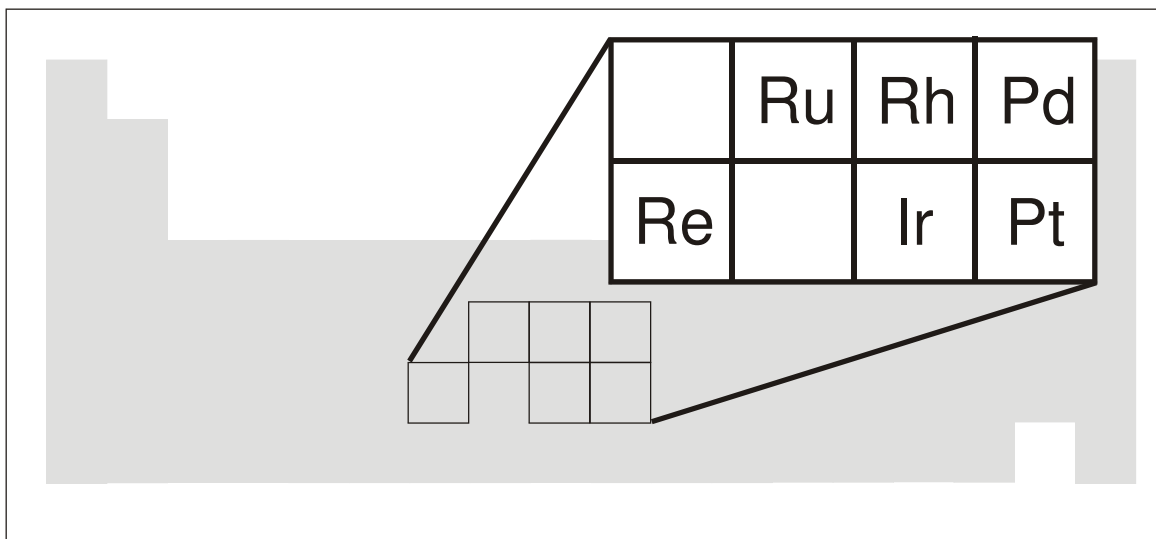
Im Experimentellen Teil werden weitere gebräuchliche Abkürzungen (d für Dublett, t für Triplet etc.) verwendet. Die für die kristallographischen Tabellen im Anhang verwendeten Abkürzungen sind dort kurz erläutert.





# 1 Einleitung

Die Metalle der Platin-Gruppe<sup>[1]</sup> (PGM) Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin kommen in der Natur miteinander vergesellschaftet vor. Sie werden technisch aus den Anodenschlämmen der Kupferraffination gewonnen und durch ein mehrstufiges Verfahren<sup>[2]</sup> voneinander getrennt. Die einzelnen Platin-Metalle finden Verwendung in KFZ-Katalysatoren, der Schmuckindustrie und in technischen chemischen Prozessen. In der chemischen Forschung und Entwicklung sind sie als reine Metalle, in Legierungen, als einfache Salze und als Komplexverbindungen *die Katalysmetalle* sowohl in heterogener als auch homogener Katalyse. In dieser Arbeit wird die Komplexchemie dieser Metalle (mit Ausnahme von Osmium) in ihren bevorzugten Oxidationszahlen (I)–(III) untersucht; es handelt sich dabei ausschließlich um  $d^6$ - bzw.  $d^8$ -Systeme. Anstelle von Osmium(II) wird Rhenium(I) als weiteres  $d^6$ -System einbezogen.



**Abbildung 1:** Verwendete Metalle der "Platingruppe" und Rhenium

Das Interesse an Re-Komplexen in Form von klassischen<sup>[3]</sup> und metallorganischen<sup>[4]</sup> Vertretern ist gerade in letzter Zeit gestiegen. Dies liegt nicht nur an Einsatzmöglichkeiten in der homogenen Katalyse, wie sie aktuell *Takai*<sup>[5,6]</sup> mit einfachen niedervalenten Rhenium-Komplexen wie  $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})_2$  untersucht. Der interessantere und wichtigere Einsatzzweck liegt an der Ähnlichkeit von Rhenium zum Radionuklid  $^{99}\text{Tc}$ . Die Strukturen<sup>[7]</sup> und Eigenschaften von Technetium-Komplexen entsprechen weitgehend denen von Rhenium, weshalb sowohl  $^{99}\text{Tc}$ - als auch  $^{188}\text{Re}$ -Komplexe als Radiopharmarmazeutika<sup>[8,9,10]</sup> in Diagnose und

Therapie breite Anwendung finden.

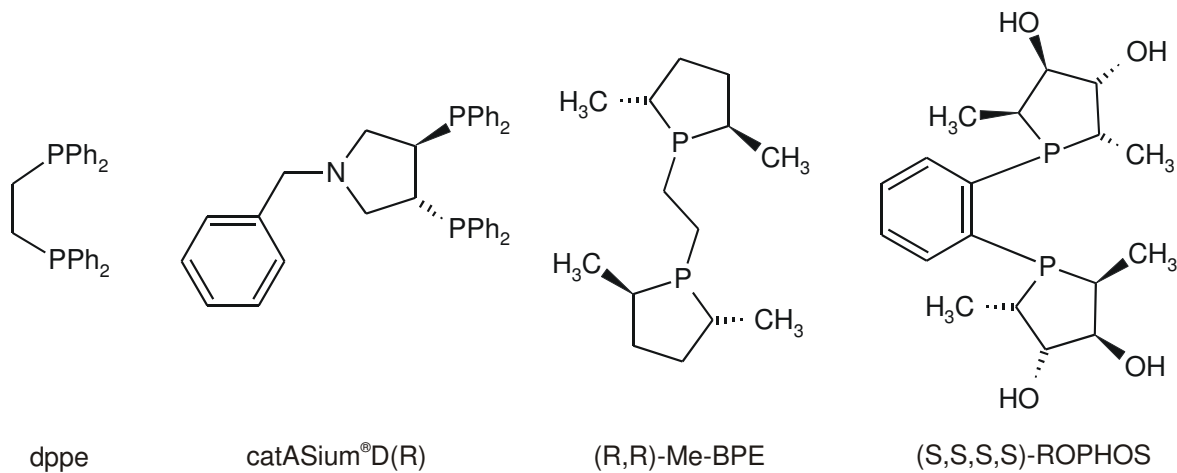
Homogene und heterogene Ruthenium-Katalysatoren werden seit den Arbeiten von *Noyori*<sup>[11,12]</sup> und *Grubbs*<sup>[13,14]</sup> von einer Vielzahl von Arbeitsgruppen erforscht und eingesetzt. Es sind bisher über zweihundert Sammelartikel zum katalytischen Einsatz von Ruthenium-Komplexen erschienen. Das Design neuer Komplexe mit ausgefeilten chiralen Liganden wird dabei schwerpunktmäßig behandelt. Aktuelle Trends sind die Verwendung bimetallischer Systeme,<sup>[15]</sup> die verbesserte Rückgewinnbarkeit<sup>[16,17]</sup> homogener Katalysatoren und der Einsatz auf polymeren Trägermaterialien.<sup>[18,19]</sup>

Rhodium stellt mit dem *Wilkinson*-Katalysator<sup>[20]</sup>  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  einen der prominentesten Katalysatoren überhaupt. Inzwischen ist eine große Anzahl metallorganischer<sup>[21]</sup> Komplexe bekannt, für deren routinemäßigen Einsatz in der Katalyse speziell entwickelte chirale Liganden, auch *N,P*-Liganden,<sup>[22]</sup> kommerziell verfügbar sind. Bei Iridium-Komplexen genießt neben dem Einsatz in der Katalyse<sup>[23,24,25]</sup> jüngst auch die Nutzung deren Lumineszenz-Eigenschaften<sup>[26]</sup> verstärktes Interesse.

Für die drei letztgenannten Metallzentren ist allerdings die Zahl der Publikationen so riesig angewachsen, dass die mehreren hundert *review*-Artikel wiederum in laufend neu aufgelegten Büchern<sup>[27,28,29,30,31]</sup> gesammelt werden müssen, um auch nur einen annähernden Überblick zu erhalten.

Ähnlich stellt sich die Situation bei den Komplexen von Palladium und Platin dar. Bei Palladium führt die Suche nach bekannteren Reaktionstypen wie der *Heck*-Reaktion, *Stille*-Kupplung, *Suzuki*-Reaktion, etc. inzwischen zu einer derartigen Flut von Artikeln, dass man bestimmte Varianten gewünschter Reaktionen spezifizieren muss um fündig zu werden. Bei Platin ist die Zahl der allein auf Anti-Tumor-Wirkung hin untersuchten Komplexe sogar noch größer.

Einzähnige Liganden und Chelat-Liganden mit identischen Donor-Atomen sind für all diese Zentralatome deutlich besser untersucht als solche Chelat-Liganden mit unterschiedlichen Donor-Atomen. Die erprobten Werkzeuge der organischen Chemie erlauben den Bruch von Symmetrie durch Einführung weiterer Gruppen in Nachbarschaft zum eigentlichen Donor-Atom und damit enantioselektive metall-katalysierte Synthesen. Einige Beispiele für *P,P*-Chelatliganden ("Diphosphane") sind in *Schema 1* gezeigt. Bei diesen Liganden werden allerdings meist zwei identische Donor-Atome eingesetzt.

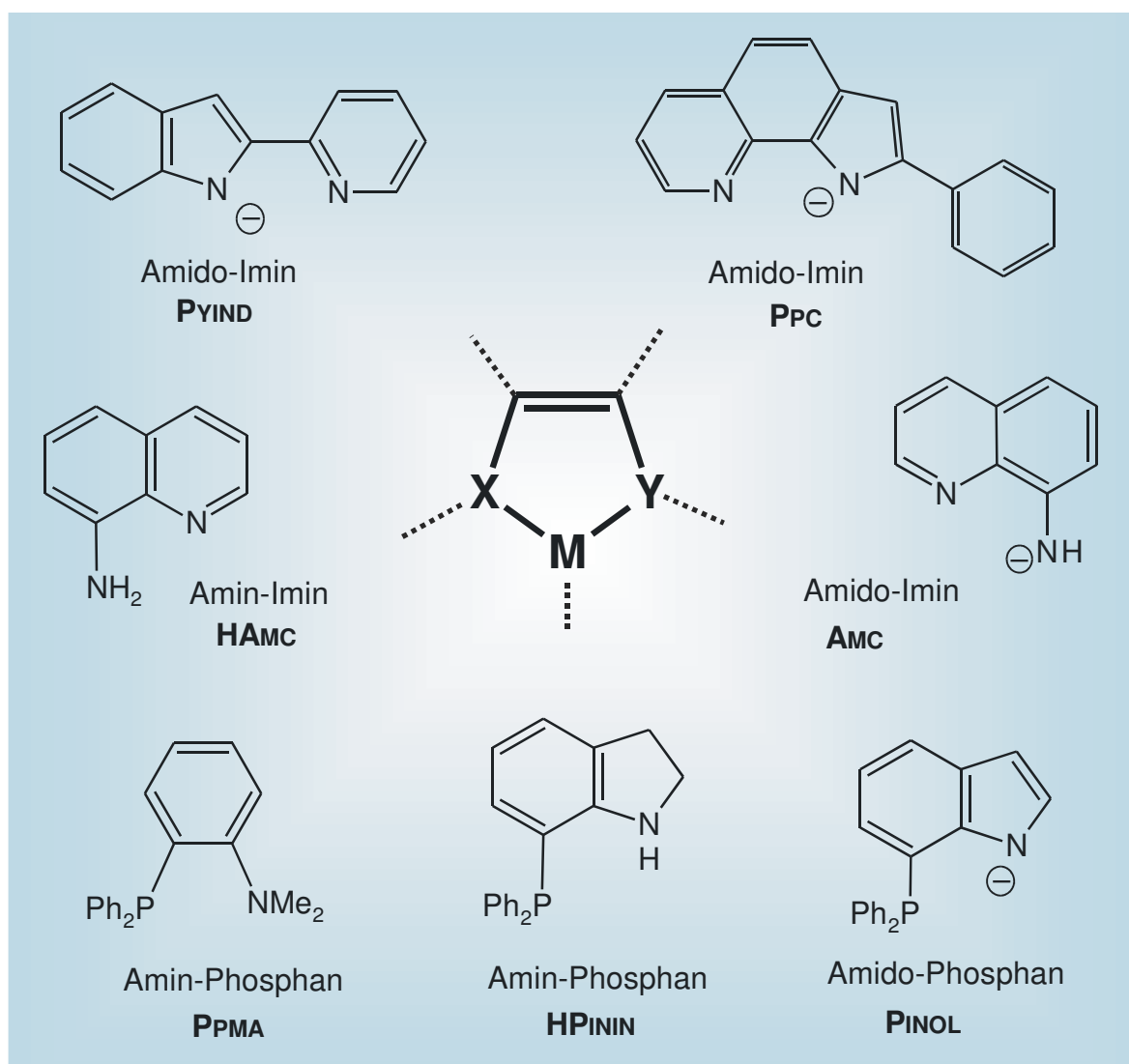


**Schema 1:** Typische Beispiele kommerziell erhältlicher *P,P*-Liganden steigender Komplexität.

Die Kombination von zwei verschiedenartigen Donor-Atomen führt gemäß HSAB-Konzept zu zwei verschieden *hart* bzw. *weich* koordinierten Stellen am Komplex. Von *hemilabilen* Liganden<sup>[32]</sup> spricht man dann, wenn der eine fester koordinierte Donor dem schwächer gebundenen erlaubt, seine Koordinationsstelle durch einen anderen Liganden zu ersetzen ("Scheibenwischer-Effekt"). Dieses Motiv erlaubt katalytische Reaktionen<sup>[33,34,35,36,37,38]</sup> ohne vollständige Abspaltung von Liganden. Dies kann zu einer längeren Einsatzdauer von katalytisch aktiven Komplexen beitragen. Im *Shell higher olefin process*<sup>[39]</sup> (SHOP) z.B. wird mit dem Liganden Diphenylphosphanyl-essigsäure ein solcher hemilabiler Ligand verwendet. Das interessante Forschungsgebiet der hemilabilen Liganden ist derzeit trotz wachsendem Interesse noch deutlich weniger untersucht als Liganden mit identischen Donor-Atomen.

In dieser Arbeit werden neue Komplexe der d<sup>6</sup>-Systeme Rhenium(I), Ruthenium(II), Rhodium(II) und Iridium(III), sowie der d<sup>8</sup>-Systeme Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II) und Platin(II) synthetisiert. Ziel der Arbeit ist es, allgemeine Trends, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von Komplexen dieser d<sup>6</sup>- und d<sup>8</sup>-konfigurierten Zentralatome zu untersuchen. Weiterhin sollen möglichst viele stabile Komplex-Beispiele kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden, um Übereinstimmungen zwischen Strukturmerkmalen und spektroskopischen Befunden zu dokumentieren und ihre Eignung als Katalysatoren abzuschätzen. Um eine solche Gegenüberstellung möglichst vollständig zu erhalten, werden auch einige wenige, bereits bekannte Komplexe erstmals mit modernen Standard-Methoden spektroskopisch analysiert und strukturell charakterisiert. Die Fülle möglicher Liganden zwingt zu einigen Einschränkungen, ohne die im zeitlich begrenzten Rahmen einer Doktorarbeit eine

auch nur annähernde Vollständigkeit des behandelten Themas nicht zu erreichen ist. Nur solche Liganden werden untersucht, in denen zwei Donor-Atome über ein aromatisches System verbrückt werden. Die Brücke stellt hierbei die Donor-Atome in eine 1,4-Relation zueinander und verfügt über keine weiteren Heteroatome. Bei den Donor-Atomen handelt es sich um Amin-, Imin-, Amido-, und Phosphan-Liganden, von denen je zwei unterschiedliche Motive miteinander in einem Chelat-Liganden verbunden werden. *Schema 2* zeigt eine Übersicht der eingesetzten Liganden und verdeutlicht die beabsichtigte Komplexbildung. Es wurde auf weitere funktionelle Gruppen an den Liganden verzichtet, aber auf die Möglichkeit geachtet, die Derivatisierung dieser Liganden prinzipiell zu ermöglichen.



**Schema 2:** In dieser Arbeit verwendete neutrale und monoanionische Chelatliganden. (M = Re<sup>I</sup>, Ru<sup>II</sup>, Rh<sup>III</sup>, Ir<sup>III</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ir<sup>I</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>; X = N, Y = N oder P).



Die in *Schema 2* gezeigten Liganden besitzen jeweils verschiedene Positionen, an denen durch geeignete Substituenten Einfluß auf das Komplexverhalten der Donoren Stickstoff oder Phosphor genommen werden kann.

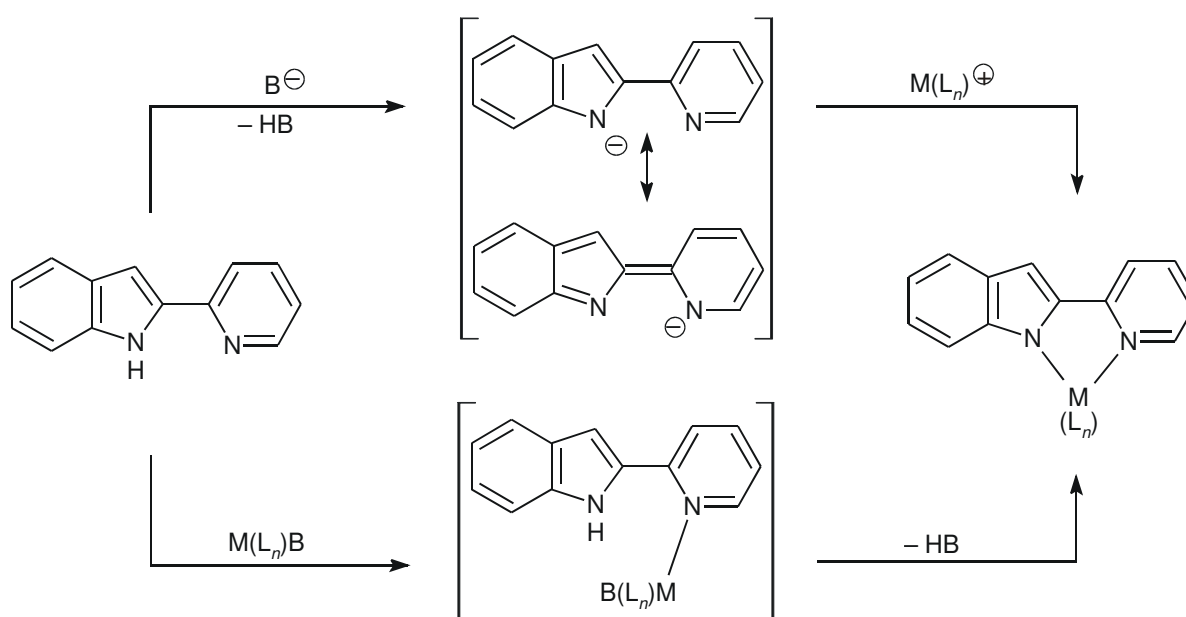
In dieser Arbeit steht die Synthese und Strukturaufklärung von stabilen Komplexen im Vordergrund; ihr Potenzial auf eine spätere Verwendung in Bezug auf eine spezifische katalytische Reaktion oder ein anderes Einsatzgebiet wird nicht verfolgt. Mit den systematischen Untersuchungen zur Komplexchemie von *N,N'*- und *N,P*-Liganden sollen Prototypen von interessanten Komplexen zur Verfügung gestellt werden. Zukünftige Untersuchungen zu möglichen Einsätzen oder Verwendung können darauf aufbauen und notwendige Modifizierungen dann vorgenommen werden. Insbesondere Liganden mit Amido-Funktionen sind in Komplexen mit den o.g.  $d^6$ - und  $d^8$ -Metallen praktisch nicht erforscht. Es ist demzufolge keine Einschränkung der hier behandelten Komplexe, dass sie z.T. sehr stabile  $\pi$ -gebundene Co-Liganden wie  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl ( $Cp^*$ ) oder  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol tragen; deren Ersatz gegen labilere Liganden wie  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl, und  $\eta^6$ -Benzol oder gegen labile Solvensmoleküle wie Acetonitril etc. kann zu deutlich "aktivierten" Komplexen führen. Simultan wird sich allerdings die Bandbreite an analytischen Methoden zur Ermittlung der wirklichen *katalytisch aktiven Spezies* einschränken.



## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 2-(2'-Pyridyl)indol (HPYIND) und dessen Komplexe

Der erste in dieser Arbeit untersuchte Ligand ist 2-(2'-Pyridyl)-1*H*-indol (**HPYIND**), der gemäß *Schema 3* über die beiden unterschiedlichen Stickstoffatome als zweizähliger *N,N'*-Chelatligand koordinieren kann; beim deprotonierten **PYIND** handelt es sich um einen Amido-Imin-Liganden.



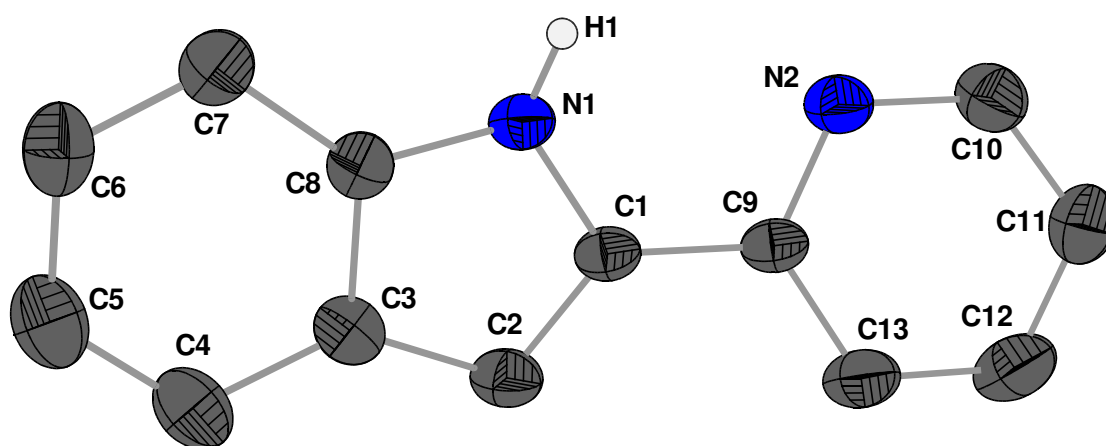
**Schema 3:** Koordination eines Übergangsmetallfragments  $-M(L_n)$  an **PYIND** nach Deprotonierung von **HPYIND** mit einer starken Base **B** (oben), oder Abspaltung des H-Atoms gemeinsam mit einer Abgangsgruppe im Metallfragment (unten).

Nach dem HSAB-Konzept<sup>[40,41]</sup> sind sowohl der Imin-Stickstoff des Pyridin-Rings als auch die Amido-Funktion des deprotonierten Indolsystems relativ harte Lewis-Basen. Durch verschiedene Faktoren wird jedoch die Härte dieser Stickstoffatome herabgesetzt, so dass auch "weiche" Zentralatome komplexiert werden können. Hierbei ist vor allem die Einbindung der Stickstoffatome in das heteroaromatische  $\pi$ -System zu nennen, das eine Verteilung auftretender Partialladungen erlaubt. Für die Bindungssituation der eingesetzten Übergangsmetalle ist nicht nur die  $\sigma$ -Bindung zwischen Metall und dem  $sp^2$ -Orbital am Stickstoff entscheidend, welches durch den geringeren p-Anteil sogar weniger polarisierbar, also "härter" sein sollte als bei einem

Amin, sondern auch die  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen Metall und dem p-Orbital am Stickstoff. Da Letzteres zum jeweiligen aromatischen  $\pi$ -System gehört, resultiert eine "weiche" Möglichkeit der Komplexbildung. Ein weiterer entscheidender Faktor ist die negative Ladung von deprotoniertem **PYIND**, die im unkomplexierten Zustand praktisch fixiert ist, da das freie  $sp^2$ -Elektronenpaar nicht am aromatischen System beteiligt ist. Es resultiert somit ein Anion mit negativer Ladung am Pyrrol-Stickstoff und ein eher elektronenarmer Pyridin-Ring. Ein weiterer möglicher Faktor kann die Interaktion zwischen den beiden aromatischen Ringen sein, welche deren Koplanarität beeinflusst. Hierdurch resultiert ein Ausgleich zwischen dem elektronenreichen Pyrrolring und dem elektronenarmen Pyridinring, falls die Interaktion über das  $\pi$ -System nicht durch zu starke Verdrehung der beiden Aromaten oder durch einen zu großen Bindungsabstand gestört wird.

Aufgrund der o.g. besonderen elektronischen Situation wurde über **HPYIND** als Komplexligand bereits berichtet; einige Arbeiten sollen kurz angesprochen werden sollen, um die Vielseitigkeit des Liganden zu unterstreichen. Großes Interesse besteht an der möglichen Nutzung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzeigenschaften von Verbindungen, in denen **PYIND** mit verschiedenen Hauptgruppenelementen wie Beryllium und Bor<sup>[42,43,44]</sup>, bis hin zu Zinn und Blei<sup>[45]</sup> vorliegt. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Platin<sup>[46]</sup> oder Zink<sup>[42]</sup> zeigen solche Fluoreszenzeigenschaften, die in mehreren Patentschriften<sup>[47]</sup> festgehalten sind. Ein Rhodium(I)-Komplex von **PYIND** wurde schon früh strukturell charakterisiert<sup>[48]</sup>, noch bevor sich *Tumme*<sup>[49,61]</sup> sowie *Crabtree*, *Pregosin* und *Rheingold*<sup>[50]</sup> detaillierter mit der Verwendung von Amido-Liganden inklusive **PYIND** an späten Übergangsmetallen beschäftigten. Seitdem wurden mehrere Arbeiten über **PYIND**-Komplexe von Übergangmetallen der dritten Periode<sup>[51]</sup> sowie der schwereren Homologen<sup>[52,53,54,55]</sup> publiziert; sie werden z.T. als Katalysatoren für Hydroarylierungen sowie in der *Heck*-Reaktion verwendet. Eine völlig neue Idee, welche kürzlich zur Modellierung eines Proteinkinase-Hemmers, nämlich des Naturstoffs *Staurosporin* durch *Meggers*<sup>[56]</sup> vorgestellt wurde, verbindet die organische Naturstoffsynthese mit Werkzeugen der Komplexchemie. Ein substituiertes **PYIND** wird hierbei an ein Ruthenium(II)-Komplexfragment gekoppelt, um die rein strukturellen Eigenschaften des Naturstoffes nachzuahmen und zu optimieren. Hierbei steht der Ruthenium-Teil nicht im aktiven Zentrum des Enzyms, sondern soll vielmehr möglichst inert sein, um durch Ligandenvariationen in einfacher Weise die Kinase zu modifizieren. Durch diese Manipulationen wurden mittlerweile höhere Aktivitäten und Selektivitäten als im *Staurosporin* selbst erreicht.<sup>[57,58,59,60]</sup>

Bei diesem relativ großen Interesse an **HPYIND** und seinen Komplexen verwundert es, dass seine Molekülstruktur nicht bekannt ist. Die Molekülstruktur des freien Liganden ist in *Abbildung 2* dargestellt. Die hierfür geeigneten Kristalle können aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan durch einfaches Umkristallisieren des nach der Methode von *Thummel*<sup>[61]</sup> erhaltenen Rohmaterials erhalten werden.



**Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung von **HPYIND** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.372(3), C1-C9 1.458(3), N2-C9 1.342(3); N1-C1-C9 121.28(17), N2-C9-C1 117.18(17). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 -13.8(3). Wasserstoffbrücke: H1-N1 0.82(2), H1-N2# 2.18(2), N1-N2# 2.988(3), N1-H1-N2# 170(2).

Man erkennt die *cisoid*e Anordnung der beiden Stickstoffatome, die beiden aromatischen Ringsysteme sind nicht völlig koplanar, der Torsionswinkel von  $13.8^\circ$  unterscheidet **HPYIND** von anderen nicht *ortho*-substituierten 1,4-Biarylsystemen wie Biphenyl ( $0.1$ – $0.9^\circ$ ) oder Bipyridin ( $179.8^\circ$ , *trans*-Anordnung), sowie von substituierten Systemen mit großen Winkeln wie

1,1'-Binaphthyl (66°). Dies ist insofern bemerkenswert, als sich einige Arbeiten mit der *cis-trans*-Isomerie von **HPYIND** und daraus abgeleiteten tautomeren Formen, z.B. bei *N*-Methylierung beschäftigen.<sup>[62]</sup> Auch sind einige Kristallstrukturen von Platin-Carben-Komplexen des *N*-methylierten **PYIND** bekannt,<sup>[52]</sup> bei denen eine Koordination über N2 sowie über das deprotonierte C2 (Carben-artig) erfolgt. Die Kristallstruktur von **HPYIND** weist dagegen eher Ähnlichkeiten zu Verbindungen auf, bei denen H1 gegen Beryllium, Bor oder Zink ersetzt ist. In *Tabelle 1* wird diese Ähnlichkeit zwischen freiem **HPYIND** und dem von *S. Wang*<sup>[42]</sup> kristallisierten **(PYIND)<sub>2</sub>Be** deutlich. In beiden Strukturen werden zwei **PYIND**-Einheiten so miteinander verbunden, dass die vier Stickstoffatome ein verzerrtes Tetraeder bilden. Dieses wird im Falle von **HPYIND** durch zwei Wasserstoffbrücken zwischen N1 und dem N2# des anderen Moleküls stabilisiert, bei **(PYIND)<sub>2</sub>Be** sitzt Be im Zentrum. Durch das harte Be<sup>2+</sup> werden im Gegensatz zu Komplexen mit weichen Metallen die Bindungswinkel im Metallacyclus stark verkleinert, der Winkel am Beryllium N1–Be–N2 ist mit 93.3° sehr groß.

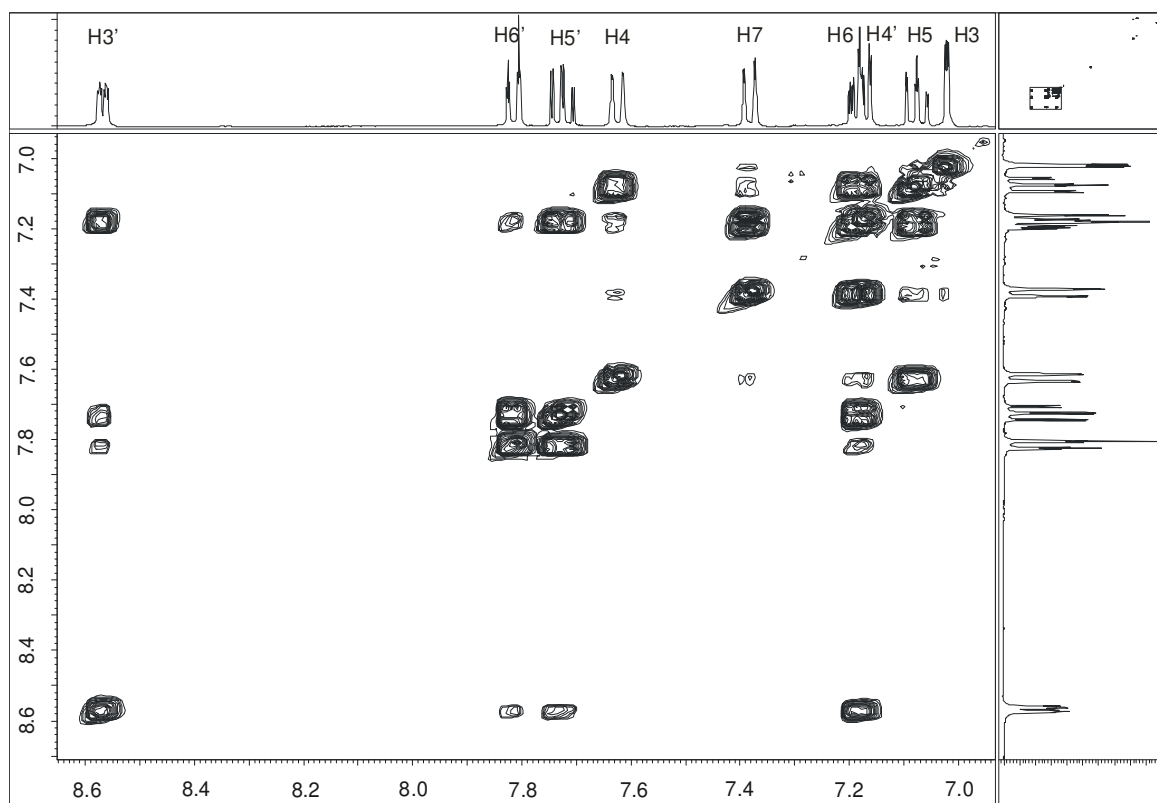
*Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **HPYIND** und **(PYIND)<sub>2</sub>Be**.*<sup>[42]</sup>

	<b>HPYIND</b>	<b>(PYIND)<sub>2</sub>Be</b>
N1–C1	1.372	1.388
C1–C9	1.458	1.463
N2–C9	1.342	1.342
N1–N2#	2.988	2.975
N1–C1–C9	121.28	111.56
N2–C9–C1	117.18	112.25
N1–C1–C9–N2	–13.8	–8.5

Bei der spektroskopischen Charakterisierung von **HPYIND** wurde besonders darauf Wert gelegt, ein möglichst breites Spektrum von Analysemethoden anzuwenden. Zwar ist dies für den Beweis der Identität des literaturbekannten **HPYIND** nicht mehr notwendig, und viele Aussagen lassen sich auch allein auf Kristallstrukturen stützen. Wie bereits einleitend ausgeführt, entspricht dies nicht der tatsächlichen Vorgehensweise, da bei den späteren Komplezierungen Entscheidungen über veränderte Reaktionsführung, Anpassung der Stöchiometrie etc. meist darauf beruhen, was

mit "schnellen" Standard-Analysemethoden wie NMR- und IR-Spektroskopie, möglichst direkt aus der Reaktionslösung, an Informationen erhalten werden kann. Zum Verständnis der Spektren eines koordinierten Liganden ist selbstverständlich das Spektrum des freien Liganden notwendig. Deshalb wird anfangs etwas detaillierter auf die NMR-Spektren eingegangen, welche sehr nützlich und schnell zur Strukturaufklärung der dargestellten Übergangsmetallkomplexe beitragen. Später werden dann zur besseren Anschaulichkeit ausgewählte Spektren abgebildet oder besonders "schöne" Einzelheiten hervorgehoben.

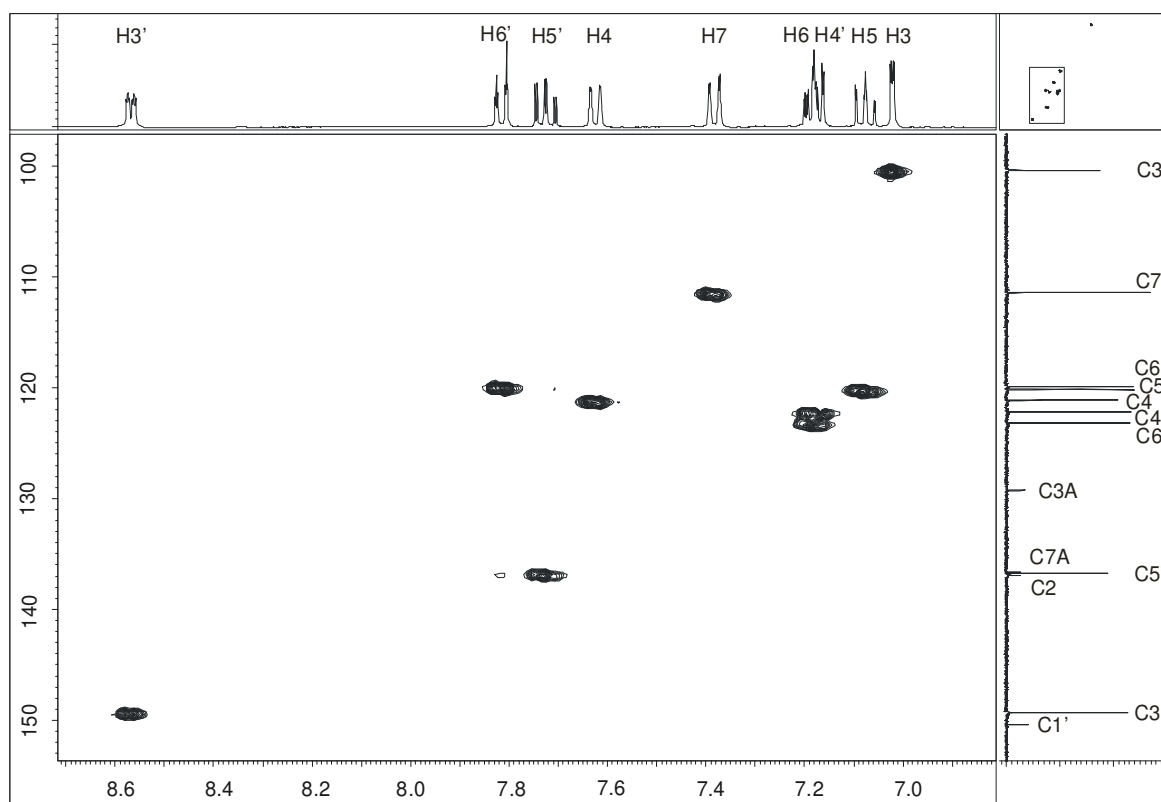
Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **HPYIND** zeigt bei 400 MHz gut getrennte Einzelsignale für die neun Protonen im Aromatenbereich. In den eindimensionalen Spektren sind die  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen regelmäßig zu beobachten, durch die H,H-COSY-Messung (*Abbildung 3*) können die Signale ohne größere Schwierigkeiten zugeordnet werden.



**Abbildung 3:** H,H-COSY Spektrum von **HPYIND** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 400 MHz).

Im Pyridin-Ring von **HPYIND** ist insbesondere das direkt neben dem Stickstoffatom gelegene  $\text{H}3'$  stark entschirmt, die relativ kleine  $^3J$ -Kopplung von 5.2 Hz zu  $\text{H}4'$  ist typisch für ein heteroaromatisches System. Das in *Abbildung 3* nicht dargestellte Proton am Pyrrol-Stickstoff

wird erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld (9.79 ppm) detektiert, das einzige Proton H3 an diesem elektronenreichen Ring ist nur leicht Hochfeld-verschoben.



**Abbildung 4:** HMBC Spektrum von **HPYND**.

In *Abbildung 4* ist die Zuordnung der Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zu den  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen mit Hilfe eines HMBC-Spektrums gezeigt. Durch dieses werden  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Kopplungen in der Größenordnung detektiert, wie sie für  $^1J$ -Kopplungen typisch sind. Man erhält somit eine direkte Relation zwischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signal. Die Zuordnung der quartären C-Atome kann hiermit jedoch nicht erfolgen, dazu ist z.B. ein HMBC-Spektrum geeignet, wie später in *Abbildung 14* für den Komplex **7** gezeigt wird. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen ergeben sich durch Hochfeld-verschobene Signale derjenigen Atome, die in einer 1,3-Relation zum elektronenreichen Pyrrol-Stickstoff stehen, während der Pyridin-Stickstoff in 1,2- und 1,4-Position zum tiefen Feld verschiebt. Die Korrelation zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen erlaubt auch die Zuordnung von eng nebeneinander liegenden Signalen wie hier bei ca. 120 ppm, bei entsprechender Auflösung des 2D-Spektrums können noch  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen mit weniger als 0.5 ppm Signalunterschied zugeordnet werden.



In den IR-Spektren von **HPYIND** kann die vergleichsweise scharfe  $\nu(\text{N-H})$  Valenzschwingung bei etwa  $3450\text{ cm}^{-1}$  als Indikator verwendet werden, dessen Verschwinden eine erfolgreiche Koordination anzeigt. Weniger deutlich, aber ebenfalls verwendbar ist die Veränderung von  $\nu(\text{N=C})$  bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , welche bei Komplexbildung um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie verschoben wird.

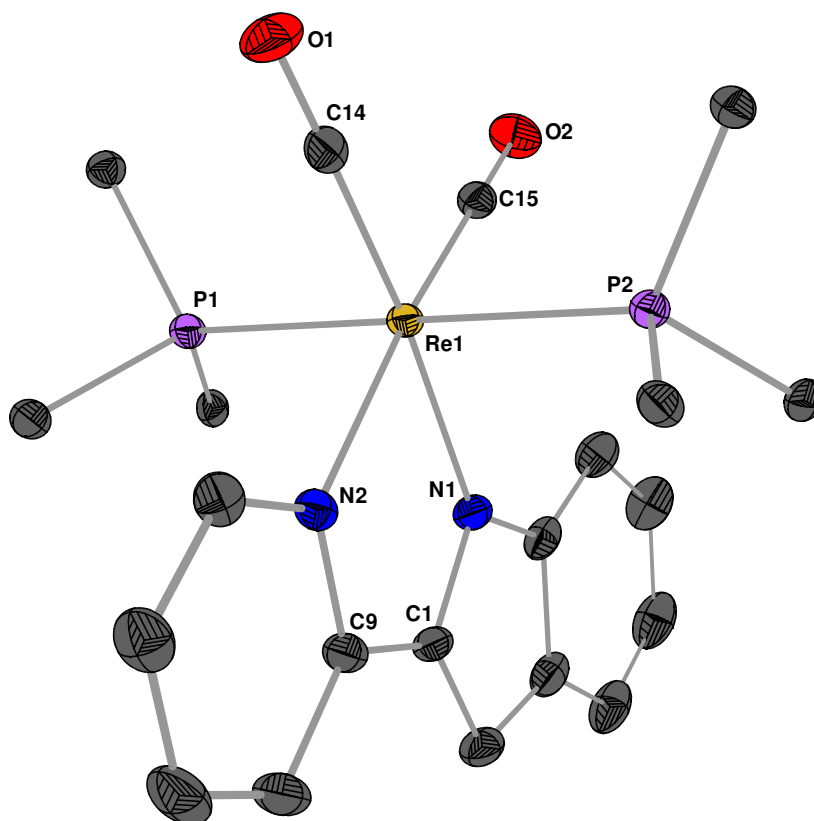
### 2.1.1 PYIND-Komplexe mit $d^6$ -Metallen

Für die Reaktion mit  $d^6$ -Komplexfragmenten wurde zunächst versucht, **HPYIND** mit einer starken Base wie  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu deprotonieren, um zur resultierenden Lösung geeignete Komplexfragmente zuzugeben. Ein solches Verfahren wird in verschiedenen Abwandlungen in der Literatur verwendet,<sup>[53]</sup> bringt jedoch einige Probleme mit sich. Die stöchiometrische Menge an Base darf hier nicht überschritten werden, da sonst verstärkt Nebenreaktionen auftreten; zudem muss die Abtrennung des gebildeten  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  sehr sorgfältig erfolgen. Im Verlauf der Arbeit wurde deshalb etwas modifiziert und meist  $\text{NEt}_3$  als Base eingesetzt, das nach vorhergehender Koordination des Metallfragmentes an **HPYIND** in der Lage ist, die Reaktion vollständig auf die Seite des **PYIND**-Chelatkomplexes und  $\text{HNEt}_3\text{X}$  zu verschieben, wenn ein entsprechendes Halogenid ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) im Komplexfragment zur Verfügung steht. Dementsprechend wurden  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ,  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  als Komplexfragmente ausgewählt. Da zu den **PYIND**-Komplexen jedes der Übergangsmetalle Kristallstrukturen erhalten werden konnten, wird ihr Vergleich untereinander und mit **HPYIND** unter Kapitel 2.1.3 gemeinsam mit denen der  $d^8$ -Komplexfragmente abgehandelt.

#### 2.1.1.1 Rhenium(I)

Bei der Reaktion von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit **HPYIND** in Anwesenheit von  $\text{NEt}_3$  wird zwar eine Komplexbildung beobachtet, die sich IR-spektroskopisch auch verfolgen lässt. Auch im Massenspektrometer ist das gewünschte Produkt  $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PYIND})$  neben anderen detektierbar, allerdings zersetzt sich der erhaltene Feststoff schnell zu einem schwarzen Öl und kann nicht getrennt und isoliert werden. Aus diesem Grund wird in einem weiteren Ansatz durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  der Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PYIND})$  (**1**) erhalten. Überraschenderweise wird hier nicht das stabile  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragment gebildet, sondern ein *cis*- $(\text{CO})_2$ -Komplex mit zwei axialen

PPh<sub>3</sub>-Liganden. Dieses Produkt konnte mit 38% Ausbeute isoliert werden, die röntgenographische Untersuchung von Einkristallen von **1** lieferte die in *Abbildung 5* gezeigte Molekülstruktur.

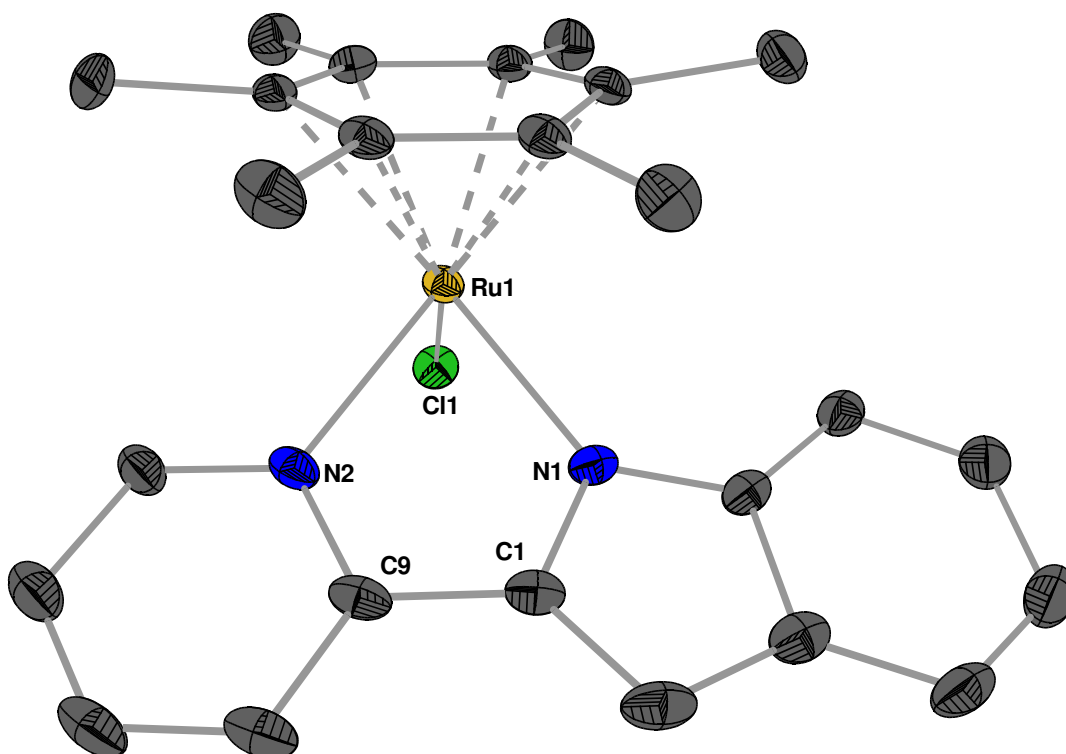


**Abbildung 5:** ORTEP-Darstellung von **1** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-N1 2.153(2), Re1-N2 2.202(2), N1-C1 1.382(4), C1-C9 1.427(4), N2-C9 1.368(4), Re1-C14 1.899(3), Re1-C15 1.888(3), C14-O1 1.166(3), C15-O2 1.171(3), Re1-P1 2.4273(9), Re1-P2 2.4324(9), P1-C16 1.833(3), P1-C22 1.834(3), P1-C28 1.837(3), P2-C34 1.834(3), P2-C40 1.836(3), P2-C46 1.832(3); N1-Re1-N2 74.73(9), Re1-N1-C1 116.20(19), Re1-N2-C9 116.49(19), N1-C1-C9 117.6(2), N2-C9-C1 114.9(2), Re1-C14-O1 178.5(3), Re1-C15-O2 179.1(3), P1-Re1-P2 178.26(2), N1-Re1-C14 171.27(10), N2-Re-C15 171.89(10), C14-Re1-C15 91.35(12), N1-Re1-C15 97.37(11), N2-Re1-C14 96.56(11), P1-Re1-N1 90.77(7), P1-Re1-N2 88.04(6), P1-Re1-C14 89.44(9), P1-Re1-C15 90.28(9), P2-Re1-N1 90.13(7), P2-Re1-N2 90.76(6), P2-Re1-C14 89.44(9), P2-Re1-C15 91.09(9). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 -2.0(4). Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die terminalen Kohlenstoffatome C16, C22, C28, C34, C40 und C46 der beiden Triphenylphosphan-Liganden dargestellt. Ein fehlgeordnetes, in den Kristall mit eingebautes Lösemittelmolekül (Toluol) ist ebenfalls nicht dargestellt.

Man erkennt eine nur wenig verzerrt oktaedrische Struktur, von der einzig der kleine Winkel N1–Re–N2 mit 74.7° deutlich abweicht ( $\sigma_{90}(12) = 5.31^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 0.98^\circ$ ).<sup>[63]</sup> Der von **PyIND** gebildete fünfgliedrige Metallacyclus ist planar, die beiden aromatischen Ringe liegen jetzt, anders als bei **HPyIND**, in einer Ebene. Die beiden PPh<sub>3</sub>-Gruppen stehen sich axial gegenüber, die durch **PyIND** und die beiden CO-Liganden gebildete äquatoriale Ebene wird durch die sechs Phenylgruppen der PPh<sub>3</sub> nach aussen abgeschirmt, was dem gesamten Komplex eine kugelförmige Gestalt mit einer unpolaren Hülle verleiht. Dementsprechend ist **1** auch in warmem Toluol gut löslich. Im Gegensatz zu vielen folgenden Komplexen ist **1** deutlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich, schon nach wenigen Sekunden ist eine farbliche Veränderung zu bemerken. Auch die spektroskopischen Daten sind aussergewöhnlich. Im IR-Spektrum werden zwei  $\nu(\text{CO})$  bei 1905 cm<sup>-1</sup> und 1823 cm<sup>-1</sup> beobachtet, wie für eine C<sub>2v</sub>-Anordnung zu erwarten ist (A<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>). Letztere ist für Rhenium-Carbonyle in einem sehr niedrigen Energiebereich. Die starke  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zu den Carbonylen ist durch die niedrige Oxidationsstufe von Re<sup>I</sup> und die vier guten Donor-Liganden bedingt und schwächt die (C=O)-Bindung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind insbesondere die Signale des Pyridin-Rings stark Hochfeld-verschoben. Am stärksten trifft dies für das Proton H5' in *para*-Position zum Pyridin-Stickstoff zu, welches von 7.7 auf 6.0 ppm verschoben wird. Dieser Effekt ist aber nicht allein auf die Komplexierung zurückzuführen – es gibt keine entsprechende Tendenz bei den anderen Komplexen – sondern auf die Anwesenheit der beiden PPh<sub>3</sub>-Gruppen. Die Wasserstoffatome von **PyIND** liegen im Ringstrom der beiden PPh<sub>3</sub>-Gruppen und werden somit abgeschirmt.

### 2.1.1.2 Ruthenium(II)

Der in *Abbildung 6* gezeigte Komplex RuCl(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)(**PyIND**) (**3**) wird direkt aus **HPyIND**, NEt<sub>3</sub> und [Ru(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Rühren bei RT erhalten. Zur Reinigung wird mit wenig trockenem Ethanol digeriert, wodurch sich das gebildete Salz HNEt<sub>3</sub>Cl abtrennen lässt. Diese Vorgehensweise ist auf alle **PyIND**-Komplexe übertragbar und auch bei anderen Liganden anwendbar, solange sich die Komplexe nicht zu gut in Ethanol lösen. Eine Zersetzung der Komplexe wurde in der kurzen Zeit des Kontaktes mit dem Alkohol nicht beobachtet.



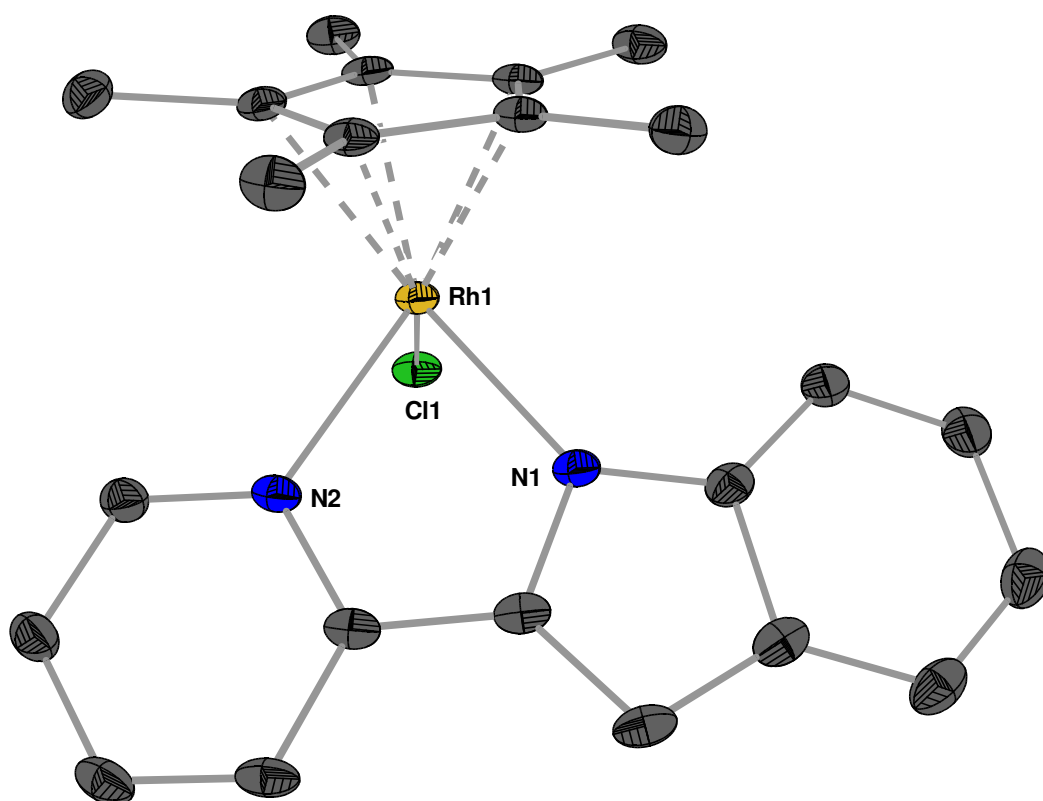
**Abbildung 6:** ORTEP-Darstellung von **3** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1-N1 2.082(3), Ru1-N2 2.108(3), Ru1-Cl1 2.4142(10), N1-C1 1.382(4), C1-C9 1.446(6), N2-C9 1.366(5); Cl1-Ru1-N1 87.72(9), Cl1-Ru1-N2 88.70(9), N1-Ru1-N2 76.08(12), Ru1-N1-C1 114.3(3), Ru1-N2-C9 115.3(3), N1-C1-C9 114.9(3) N2-C9-C1 113.8(3). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 -4.1(5). Ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je Formeleinheit des Komplexes ist nicht dargestellt.

Die Kristallstruktur von **3** enthält neben dem in *Abbildung 6* dargestellten Komplex noch ein Lösemittelmolekül. Das Koordinationspolyeder um das zentrale Ru1 leitet sich von einem Oktaeder ab, bei dem drei Koordinationsstellen durch Hexamethylbenzol besetzt werden. Die Bindung Ru1-Cl1 steht senkrecht zum planaren Metallacyclus, welcher von Ru1 mit **P<sub>YIND</sub>** gebildet wird. Die Bindungen Ru1-N1 (2.08 Å) und Ru1-N2 (2.11 Å) sind merklich kürzer als die entsprechenden Bindungen in **1**, N2-C9 ist wie in **1** gegenüber **HP<sub>YIND</sub>** verlängert. **3** zeigt keine Verkürzung der Bindung C1-C9 in **P<sub>YIND</sub>** durch die Komplexierung. Die Winkel Ru1-N1-C1 (114.3°) und Ru1-N2-C2 (115.3°) und N1-Ru1-N2 ergeben gemeinsam mit den kürzeren Bindungen in **3** ein näher an **P<sub>YIND</sub>** positioniertes Zentralatom Ru<sup>II</sup> als in **1**. Die

spektroskopischen Daten von **3** werden in Kapitel 2.1.3 im Vergleich mit den anderen Komplexen diskutiert.

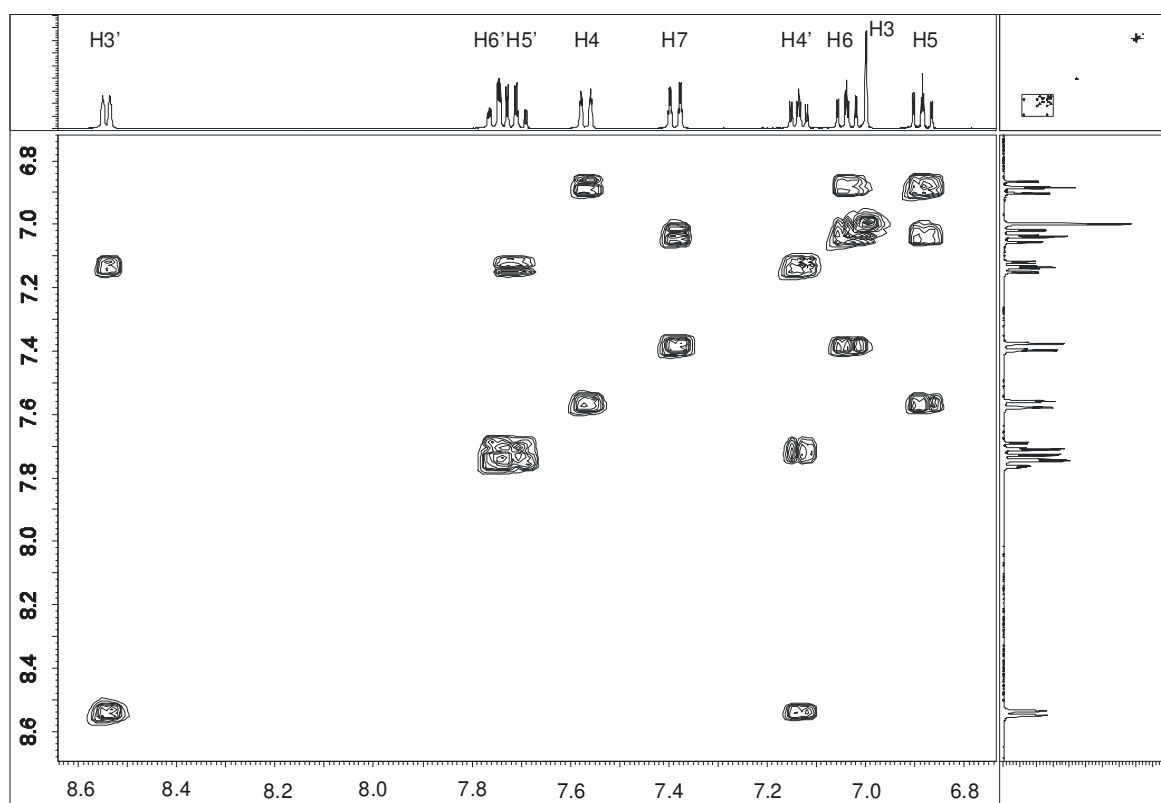
### 2.1.1.3 Rhodium(III)

Beim Komplex  $\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{PYIND})$  (**4**) wurde gezeigt, dass sowohl die zuvor beschriebene simultane Komplexierung und Deprotonierung mithilfe von  $\text{NEt}_3$  als auch eine Reaktionsführung in zwei Schritten mit Deprotonierung von  $\text{HPYIND}$  und anschließender Komplexierung erfolgen kann. Letztere bietet für einzeln durchgeführte Reaktionen keine Verbesserungen, man kann aber hier durch Variation von Gegenion, Lösemittel etc. weitere Steuerungsmöglichkeiten anwenden. Ein isoliertes Kalium-Salz  $\text{K}^+[\text{PYIND}^-]$  ist in der Literatur<sup>[53]</sup> beschrieben.



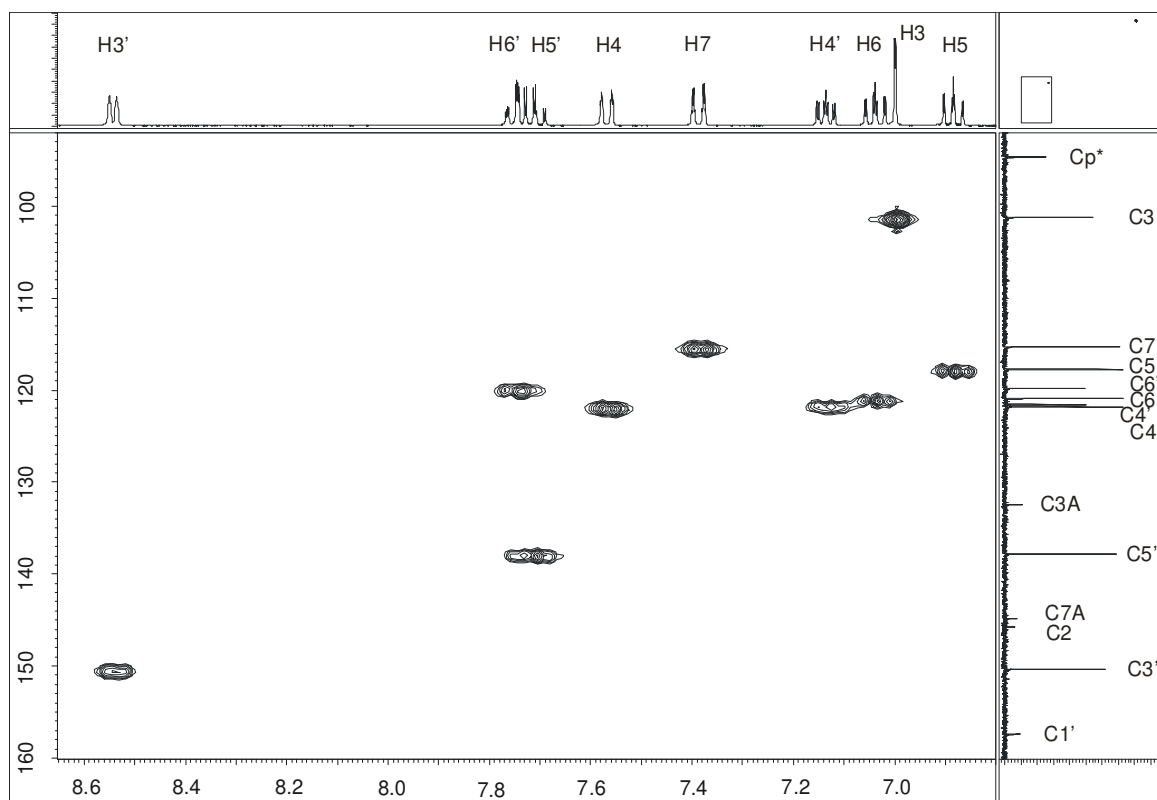
**Abbildung 7:** ORTEP-Darstellung von **4** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.073(2), Rh1-N2 2.1343(19), Rh1-Cl1 2.3987(8), N1-C1 1.375(3), C1-C9 1.440(4), N2-C9 1.355(3); Cl1-Rh1-N1 88.55(6), Cl1-Rh1-N2 87.45(5), N1-Rh1-N2 76.79(8), Rh1-N1-C1 116.6(3), Rh1-N2-C9 117.1(3), N1-C1-C9 115.9(2) N2-C9-N1 115.0(2). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2  $-3.7(3)$ .

In der Kristallstruktur von **4** besetzt der Ligand Cp\* drei Koordinationsstellen des Oktaeders, wie Hexamethylbenzol in **3**. Der isolobale Ersatz des 15 e<sup>-</sup>-Fragmentes Ru(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cl gegen RhCp\*Cl liefert hier ein schönes Beispiel für ähnliche Komplexe.



**Abbildung 8:** H,H-COSY-Spektrum von **4** mit Zuordnung der <sup>1</sup>H-Signale im **P<sub>YIND</sub>**.

Zur spektroskopischen Charakterisierung von **4** wurde ein detaillierter Vergleich der NMR-Spektren durchgeführt. Wie in *Abbildung 8* zu erkennen ist, werden auch im Komplex die <sup>1</sup>H-Signale gut getrennt beobachtet. Die Zuordnung kann nicht nur aufgrund der bei 400 MHz sauber aufgelösten <sup>3</sup>J- und <sup>4</sup>J-Kopplungen der Protonen in den aromatischen Ringen problemlos erfolgen, es fällt auch die überraschende Übereinstimmung der Signallagen auf. Einzig für zwei Protonen des Indolrings, H5 und H6, wird eine geringfügige Hochfeld-Verschiebung um 0.20 ppm bzw. 0.14 ppm beobachtet, alle anderen Signale werden um weniger als 0.1 ppm bei höherem Feld als **HP<sub>YIND</sub>** detektiert. Das in *Abbildung 8* dargestellte H,H-COSY-Spektrum von **4** unterstreicht diesen Befund.

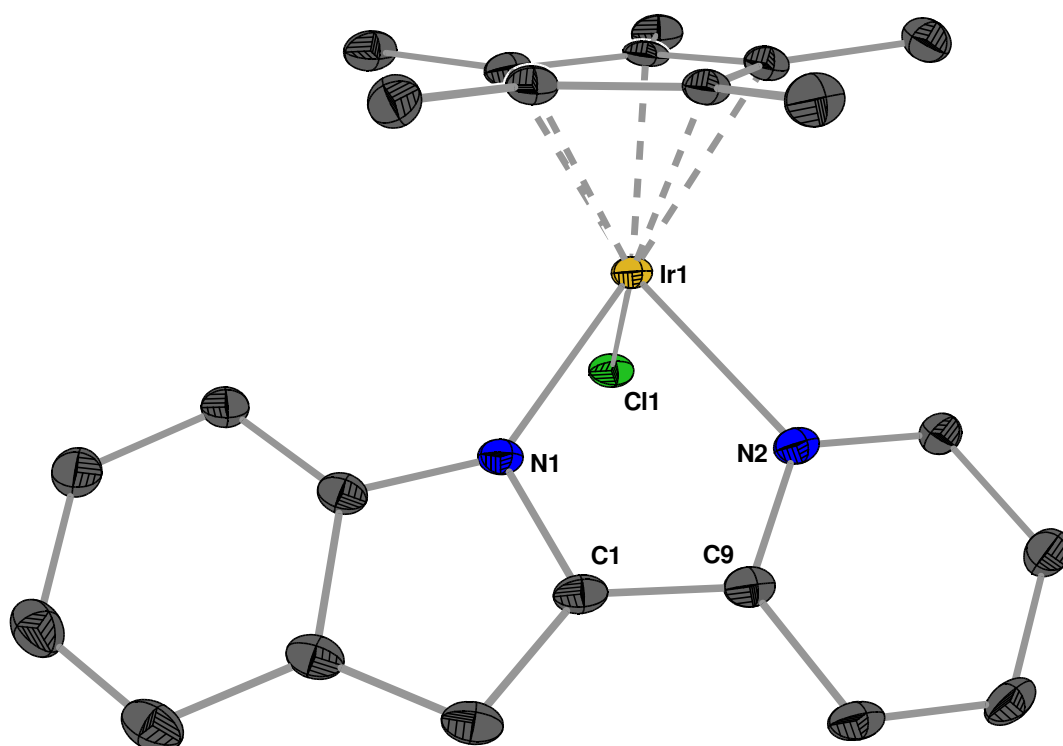


**Abbildung 9:** HMBC-Spektrum von Komplex **4** bei 400 MHz bzw. 100.5 MHz Resonanzfrequenz.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum fällt ebenfalls die kaum veränderte Signallage der C–H im Vergleich zu **HPYND** auf. C5 und C6 sind leicht entschirmt, während C7 eine geringfügige Tieffeld-Verschiebung um 4 ppm erfährt. Eine deutlichere Veränderung tritt für die vier quartären Kohlenstoffatome zutage. Die beiden Atome im Metallacyclus C1' und C2 werden um etwa 8 ppm Tieffeld-verschoben, auch die neben dem Indol-Stickstoff gelegenen Atome C7A sowie C3A werden um 8 ppm bzw. 3 ppm entschirmt. Das in *Abbildung 9* dargestellte HMBC-Spektrum von **4** korreliert die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -Signale und erlaubt eine sichere Zuordnung. Als Resultat dieser NMR-Experimente ist festzustellen, dass einzig die vier erwähnten Kohlenstoffatome merklich entschirmt werden. Ein Teil dieser Elektronendichte wird in den Benzolring des Indols verschoben, jedoch nicht zum eigentlich elektronenärmeren Pyridinring.

## 2.1.1.4 Iridium(III)

Der Iridium(III)-Komplex **5** ist naturgemäß dem von Rhodium(III) ähnlich. In der Kristallstruktur fallen die kurzen Bindungsabstände Ir–N1 (2.05 Å) und Ir–N2 (2.10 Å) ins Auge. Die Ähnlichkeit beider Strukturen kommt schon bei der Betrachtung der jeweiligen Kristallparameter zum Vorschein; nicht nur die Raumgruppe  $P2_1/n$ , sondern auch Zellparameter, Zellvolumen etc. stimmen nahezu überein.

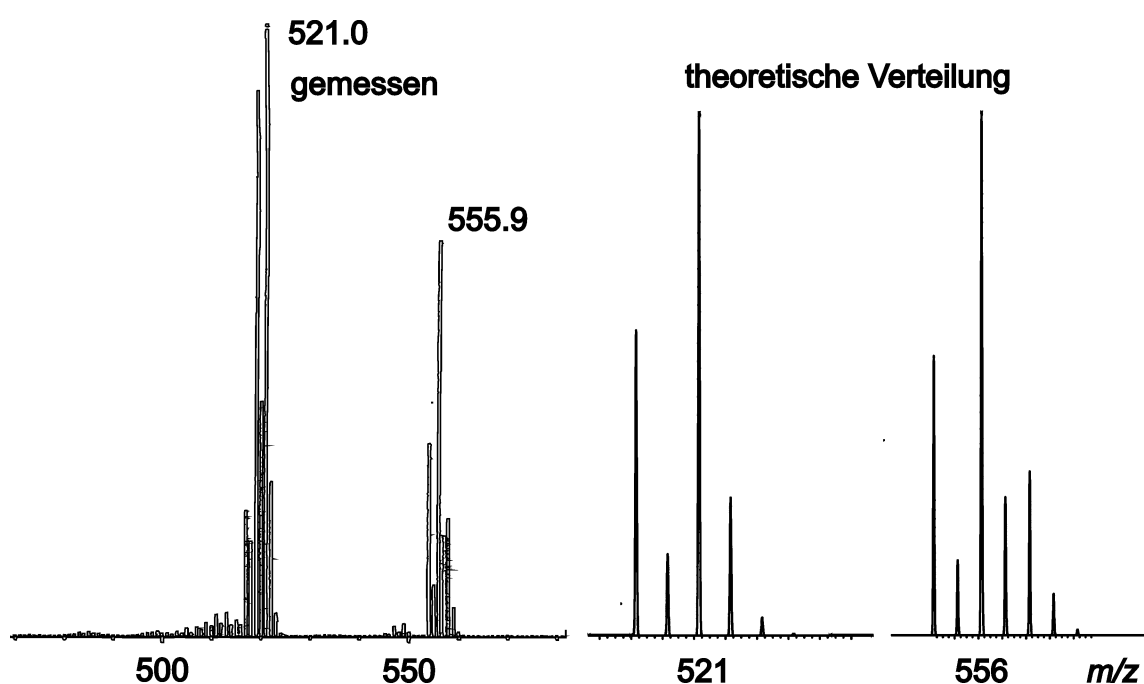


**Abbildung 10:** ORTEP-Darstellung von **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1–N1 2.050(3), Ir1–N2 2.103(3), Ir1–Cl1 2.3860(12), N1–C1 1.378(5), C1–C9 1.421(6), N2–C9 1.342(5); Cl1–Ir1–N1 86.69(10), Cl1–Ir1–N2 85.62(10), N1–Ir1–N2 76.12(14), Ir1–N1–C1 116.07(16), Ir1–N2–C9 115.47(16), N1–C1–C9 115.4(4) N2–C9–N1 114.1(4). Torsionswinkel (°): N1–C1–C9–N2 3.3(5).

Die Diskussion der spektroskopischen Daten erfolgt unter Punkt 2.1.3, hier soll exemplarisch nur auf die Massenspektrometrie von **5** eingegangen werden. Der in *Abbildung 11* gezeigte Ausschnitt aus dem Massenspektrum von **5** zeigt den Molekülpeak bei  $m/z = 556$  sowie das sich



bei Verlust eines Cl-Atoms ergebende Signal bei  $m/z = 551$ . Man erkennt durch Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster, dass im Komplex selbst kein **HPYIND** mehr vorliegt, der Molekülpeak von **5** entspricht in seiner Isotopenverteilung sehr genau dem berechneten Wert. Beim Signal des Zerfallsproduktes erkennt man, dass keine Eliminierung von HCl aus dem Komplex in größerem Maße stattfinden kann, bei einem solchen dasselbe Isotopenmuster um  $(m/z - 1)$  versetzt nochmals auftreten müsste, dass aber neben der Abspaltung von Cl noch in geringerem Maße eine Abspaltung von "H<sub>2</sub>+Cl" zu beobachten ist. Letzteres deutet auf eine entsprechende Eliminierung aus dem Cp\*-Ringsystem hin.



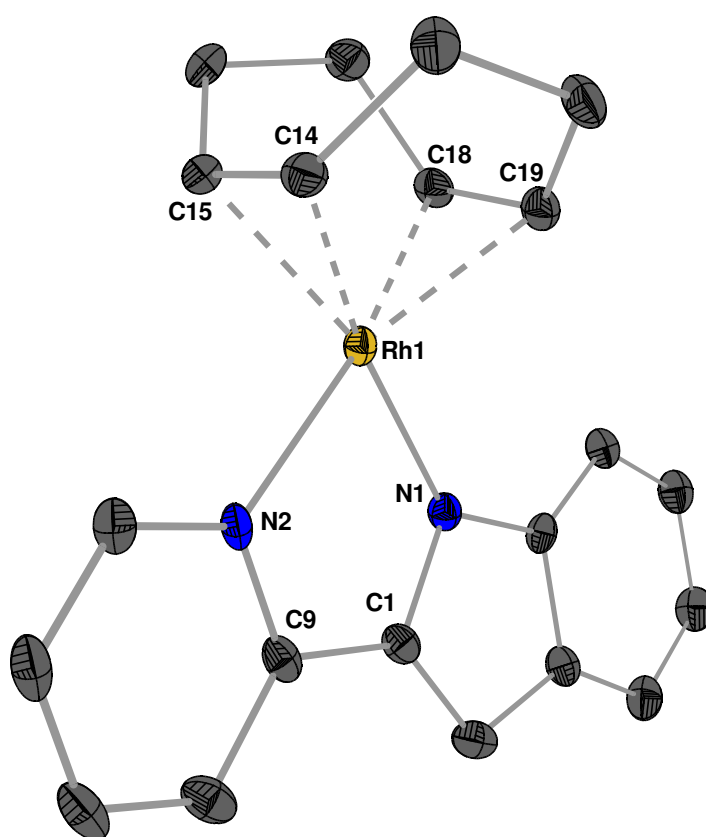
**Abbildung 11:** DEI-MS (70 eV) des Iridium-Komplexes **5**. Gezeigt ist die gefundene (links) sowie die berechnete Verteilung (rechts) der Signale für  $M^+$  sowie  $[M^+ - Cl]$ .

### 2.1.2 *PYIND-Komplexe mit d<sup>8</sup> Metallen*

Auch an Metallzentren mit d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration komplexiert **HPYIND** nach Deprotonierung als monoanionischer Chelat-Ligand **PYIND**. Es treten quadratisch planar koordinierte Zentralatome auf. Die d<sup>8</sup>-Komplexe weisen im Vergleich zu den o.g. "härteren" d<sup>6</sup>-Komplexen mit denselben Zentralatomen eine stärkere Bindung zum "weichen" **PYIND** auf. Dies äussert sich in Bindungsabständen der Metalle zu den Donoratomen sowie in den spektroskopischen Befunden.

### 2.1.2.1 Rhodium(I)

Durch Spaltung des dimeren Eduktes  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  wird eine erste Koordinationsstelle geschaffen, durch Abspaltung von Cl als HCl eine zweite, sodass **PyIND** als Chelatligand koordinieren kann. Nach Abschluß der praktischen Arbeit zu dieser Dissertation wurde Komplex **6** durch *Bell* und *Tilley*<sup>[64]</sup> nach einer alternativen Syntheseroute dargestellt, und eine Kristallstrukturanalyse von **6** publiziert.



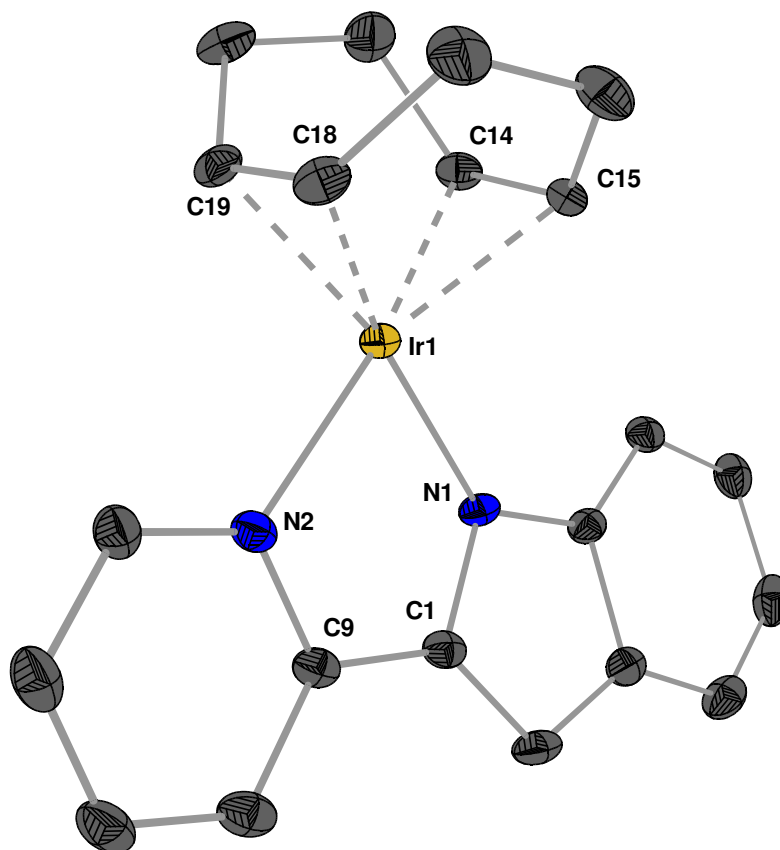
**Abbildung 12:** ORTEP-Darstellung von **6** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.059(4), Rh1-N2 2.107(4), N1-C1 1.384(6), C1-C9 1.456(7), N2-C9 1.360(6), Rh1-C14 2.142(4), Rh1-C15 2.124(4), Rh1-C18 2.140(5), Rh1-C19 2.118(5), C14-C15 1.396(7), C18-C19 1.405(7); N1-Rh1-N2 79.40(15), Rh1-N1-C1 114.0(3), Rh1-N2-C9 114.2(3), N1-C1-C9 116.5(4), N2-C9-C1 115.4(4). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 -6.4(6). In der Abbildung ist lediglich eines der beiden unabhängigen Moleküle gezeigt.

Die in *Abbildung 12* gezeigte Kristallstruktur von **6** weist einen planaren Metallacyclus –Rh–N–C–C–N– auf, in dem die Bindungsabstände Rh1–N1 und Rh1–N2 im Vergleich zu denen in **4** merklich verkürzt sind. Der koordinierte **PyIND**-Ligand ist zwar weniger verdrillt als im freien Liganden, jedoch immer noch merklich aus der Ebene herausgedreht wie der Torsionswinkel N1–C1–C9–N2 von  $-6.4^\circ$  verdeutlicht. Dies erlaubt eine Vergrößerung des Winkels N1–Rh1–N2 auf  $79.4^\circ$  und bewirkt zudem unterschiedliche Abstände zwischen Rh1 und den vier C-Atomen des  $\eta^4$ -Diens. Hierbei sind die Abstände zu C14 und C18 geringfügig länger als zu C15 und C19.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Komplex **6** zeigt bei 5.4 ppm und 4.0 ppm zwei unterschiedliche Signale für je zwei der vier olefinischen Protonen, die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind mit 79.5 ppm und 78.9 ppm weniger voneinander verschieden. Die Kopplungen von Rhodium zu den vier olefinischen Kohlenstoffatomen sind mit etwa 12 Hz auch deutlich stärker als die zu  $\text{Cp}^*$  in Komplex **4**. Im Komplex **6** werden deutliche Veränderungen gegenüber den  $^1\text{H}$ -Signalen von **HPyIND** beobachtet. Zur Verschiebung aller Protonen um durchschnittlich 0.3 ppm zu hohem Feld trägt besonders H3' bei, welches sich von 8.57 ppm in **HPyIND** auf 7.46 ppm in Komplex **6** zu hohem Feld verschiebt. Auch H7 erfährt eine deutliche Abschirmung ( $-0.47$  ppm). In den  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der C–H sind C7 (+4.4 ppm) und C3' ( $-4.5$  ppm) am stärksten betroffen. Bei den quartären Kohlenstoffatomen ist analog zu den  $d^6$ -Komplexen eine Tieffeldverschiebung zu beobachten. Diese fällt hier noch stärker aus, nämlich im Schnitt +10 ppm für C1', C2 und C7A.

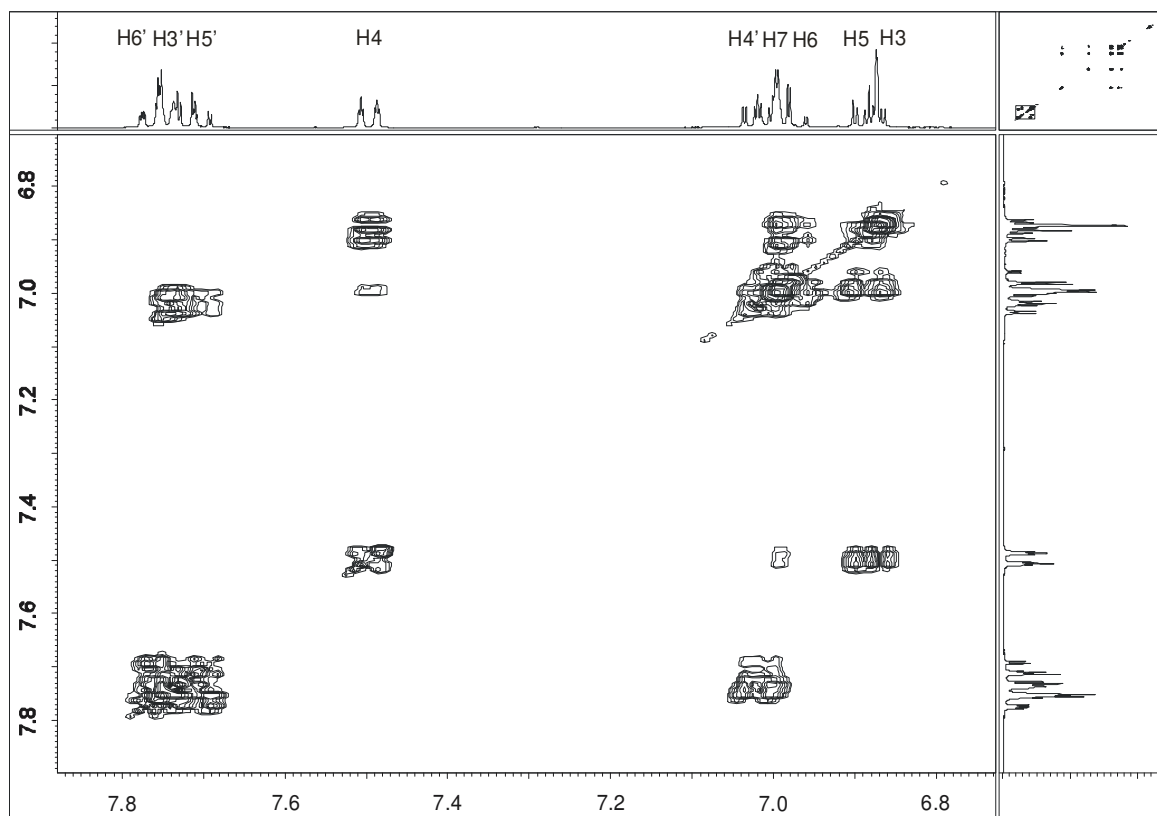
### 2.1.2.2 Iridium(I)

Die in *Abbildung 13* dargestellte Kristallstruktur von  $\text{Ir}(\text{cod})(\text{PyIND})$  (**7**) ist wiederum der des o.g. Komplexes **6** sehr ähnlich. Bemerkenswert sind hier die Winkel Ir1–N1–C1 und Ir1–N2–C9 von nur  $113^\circ$  sowie die unterschiedlichen Abstände von Iridium zu den vier Kohlenstoffatomen im  $\eta^4$ -cod. Die Doppelbindungen C14–C15 und C18–C19 sind mit 1.41 Å deutlich aufgeweitet. Nach Abschluß der praktischen Arbeit zu dieser Dissertation wurde Komplex **7** durch *Bell* und *Tilley*<sup>[65]</sup> in einer alternativen Syntheseroute dargestellt und bereits publiziert.



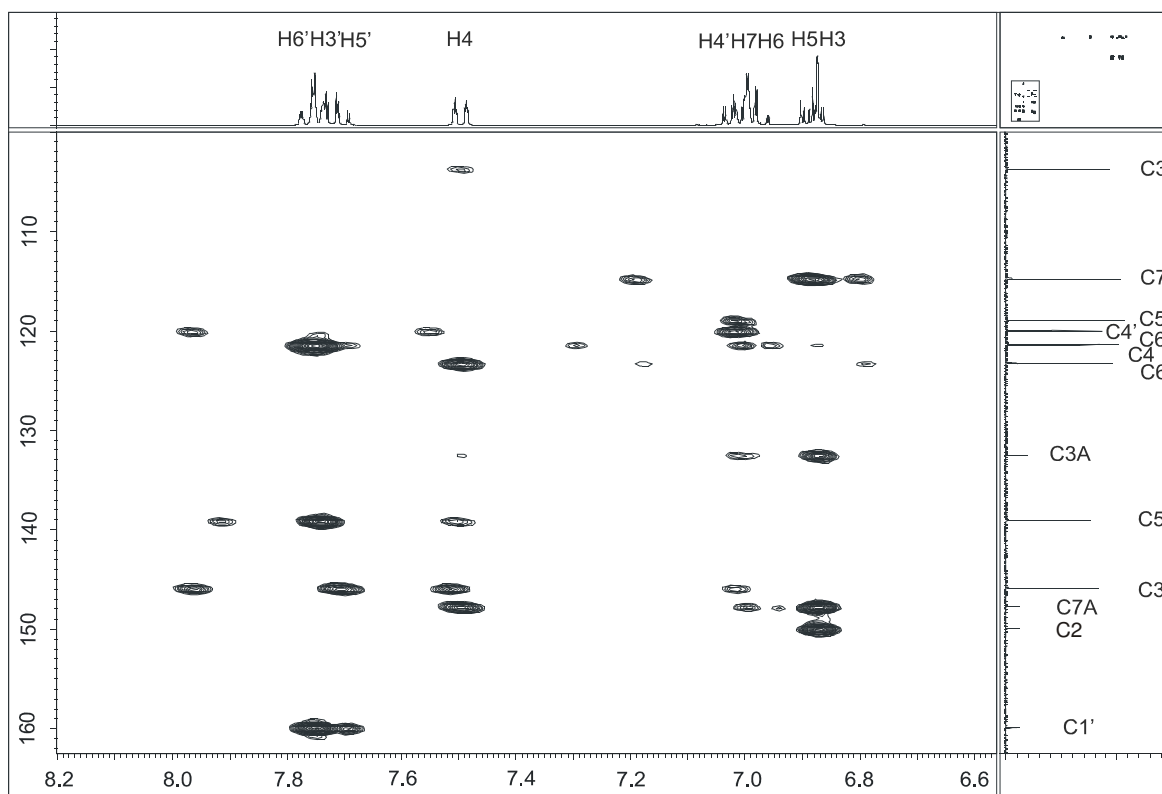
**Abbildung 13:** ORTEP-Darstellung von **7** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.059(3), Ir1-N2 2.111(3), N1-C1 1.390(5), C1-C9 1.434(6), N2-C9 1.359(5), Ir1-C14 2.139(4), Ir1-C15 2.123(4), Ir1-C18 2.111(4), Ir1-C19 2.125(4), C14-C15 1.411(6), C18-C19 1.412(7); N1-Ir1-N2 79.03(13), Ir1-N1-C1 113.1(2), Ir1-N2-C9 113.7(3), N1-C1-C9 116.8(3), N2-C9-C1 115.6(3). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 -7.7(5). In der Abbildung ist lediglich eines der beiden unabhängigen Moleküle gezeigt.

Die spektroskopische Charakterisierung von **7** wird dadurch etwas erschwert, dass die Signale der neun Protonen von **PyIND** in vier Gruppen zum Teil übereinander liegen. *Abbildung 14* zeigt den aromatischen Bereich des H,H-COSY Spektrums von Komplex **7** und die Zuordnung der einzelnen Protonen.



**Abbildung 14:** H,H-COSY Spektrum des Komplexes Ir(cod)(P<sub>VIND</sub>) (**7**) bei 400 MHz.

Die Signale für den Pyridin-Ring in **7** werden bei höherem Feld beobachtet als im freien Liganden HP<sub>VIND</sub>. Besonders stark ist die Verschiebung für das Proton H3' (−0.8 ppm), welches wie H7 (−0.4 ppm) im Indolring eine deutliche Abschirmung erfährt. Die Änderungen an den C-Atomen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind ausgeprägter als in den Komplexen der d<sup>6</sup>-Metalle. C3, C7, C5' und C6' werden leicht zu tieferem Feld verschoben, während für C5, C3' und C4' der umgekehrte Effekt zu beobachten ist. Für die quartären C-Atome zeigt *Abbildung 15* eine ausgeprägte Entschirmung bei C1' (+9.5 ppm), C2 (+13 ppm), C7A (+10.6 ppm) sowie geringere Effekte bei C3A (+2.4 ppm). Die metallnahen Atome des Pyridinrings sowie die metallfernen Atome im Indolring werden abgeschirmt, während die metallfernen Atome im Pyridinring und die metallnahen Atome im Indolring entschirmt werden. Insgesamt findet also in gewissem Maße ein Ausgleich der Ladungsverteilung innerhalb von P<sub>VIND</sub> statt.

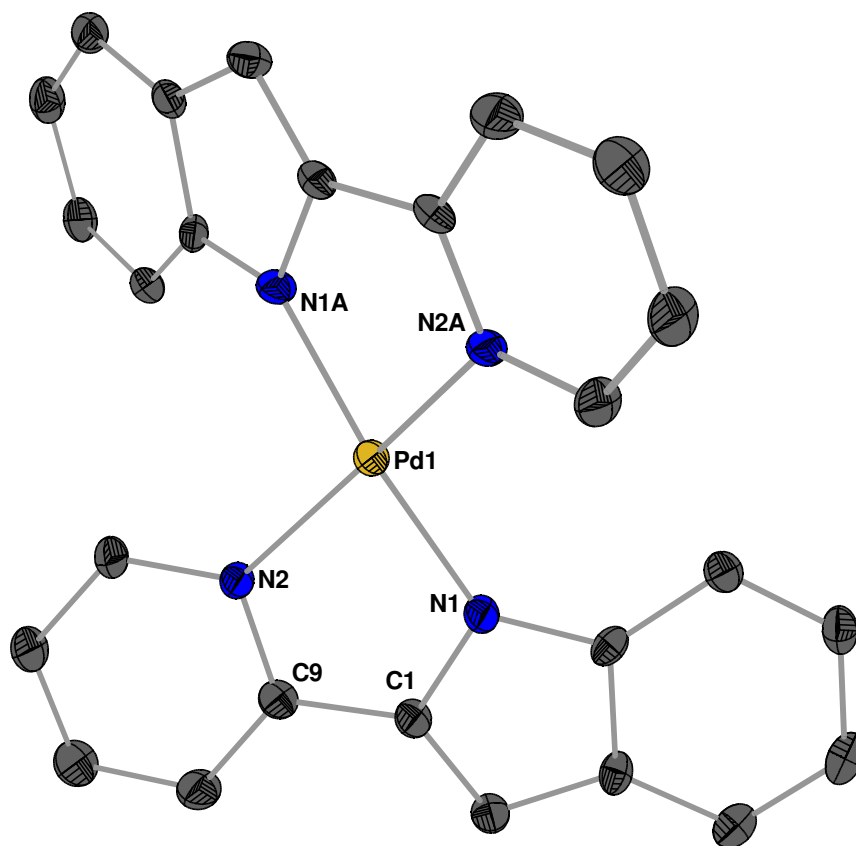


**Abbildung 15:** HMBC-Spektrum von Komplex **7**. Teilweise sichtbar sind die nicht vollständig unterdrückten  $^1J$ -Kopplungen von  $^1\text{H}$  zu  $^{13}\text{C}$  an "Satelliten" um die jeweilige Position des Protons, etwa bei H5' oder bei H7. Die  $^2J$ - und  $^3J$ -Kopplungen erscheinen in unterschiedlicher Stärke an den Kreuzungspunkten.

Für **7** wurde mittels eines HMBC-Spektrums besonderer Wert auf die Zuordnung der vier quartären Kohlenstoffatome gelegt. Man erkennt die starken Kopplungen von C3A zu H3 ( $^2J$ ); C7A zu H3 ( $^3J$ ) sowie zu H4 ( $^3J$ ), schwächer zu H7 ( $^2J$ ); von C2 zu H3 ( $^2J$ ) und von C1' zu H6' ( $^2J$ ) und H5' ( $^3J$ ).

### 2.1.2.3 Palladium(II)

Die Reaktion von  $\text{PdCl}_2$  mit **HPYIND** führt nicht wie im Falle von  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  zu einem Komplex, in dem lediglich ein **PYIND**-Ligand an Palladium gebunden ist (**8**), sondern zu  $\text{Pd}(\text{PYIND})_2$  (**9**) mit zwei chelatisierenden **PYIND**-Liganden. Bei entsprechender Stöchiometrie wird dieser in ordentlicher Ausbeute erhalten. Auch hier ist wieder sowohl die Reaktionsführung mit  $\text{NEt}_3$  als auch vorhergehende Deprotonierung mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  möglich.



**Abbildung 16:** ORTEP-Darstellung von **9** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das dargestellte Molekül besteht aus zwei symmetrischen Einheiten, die obere **PYIND**-Einheit ist daher zur unteren identisch. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-N1 1.994(4), Pd1-N2 2.048(4), N1-C1 1.398(6), C1-C9 1.456(6), N2-C9 1.361(6); N1-Pd1-N2 80.44(15), Pd1-N1-C1 114.8(3), Pd1-N2-C9 114.8(3), N1-C1-C9 115.2(4), N2-C9-C1 114.2(4), N1-Pd1-N1A 168.5(3), N1-Pd1-N2A 101.87(15), N2-Pd1-N2A 157.1(2). Torsionswinkel (°): N1-C1-C9-N2 5.0(7). Die durch die beiden 5-Ring-Metallacyklen gegebenen Ebenen schneiden sich unter 30.58° Ein fehlgeordnetes Lösemolekül ist nicht dargestellt; es handelt sich um das zur Kristallisation eingesetzte *n*-Pentan.

Die in *Abbildung 16* gezeigte Kristallstruktur von **9** zeigt die Anordnung der beiden **PYIND**. Diese stellt einen Kompromiss zwischen der von Pd<sup>II</sup> bevorzugten quadratisch planaren Umgebung und der Ligand-bedingten Verdrehung in Richtung Tetraeder (wie in **HPYIND**) dar. Am Metallzentrum werden mit 80.4° die größten N1–M–N2 Winkel aller beobachteten Komplexe erreicht, allerdings werden hierfür die beiden Metallacyklen schon deutlich (30.6°) aus der ebenen Position herausgedreht. Der Kristall selbst bildet wabenartige Strukturen aus Pd(**PYIND**)<sub>2</sub>-Plättchen, deren Zwischenräume mit Lösemittelmolekülen gefüllt werden.

Die NMR-Daten von Komplex **9** sind eher denen der  $d^6$ -Komplexe ähnlich; auch im Vergleich zu  $\text{Pd}(\text{acac})(\text{PYIND})$  (**8**) wird klar, dass es sich hierbei nicht um Effekte handelt, die primär durch Palladium(II) bewirkt werden, sondern um solche einer nicht-idealen Koordination aufgrund sterischer Probleme in der Anordnung der beiden **PYIND**-Liganden um das Zentralatom. So ist das Proton  $\text{H}3'$  in **9** gegenüber dem von **HPYIND** merklich Tieffeld-verschoben, der Vergleich mit dem nur leicht zu hohem Feld verschobenen  $\text{H}3'$  in Komplex **8** zeigt hier das Zusammenwirken von metallbedingtem und sterischem Effekt. Dieser zeigt sich auch bei  $\text{C}3'$ , welches keinen Hochfeld-Shift im Vergleich zu **HPYIND** aufweist, sondern eine leichte Tieffeld-Verschiebung wie in einigen der  $d^6$ -Komplexe.

### 2.1.3 Vergleich der **PYIND**-Komplexe

Durch die vorteilhafte Situation, Kristallstrukturen von **PYIND**-Komplexen aller untersuchten Übergangsmetalle erhalten zu haben und diskutieren zu können, bietet sich eine vergleichende gemeinsame Diskussion, wie in *Tabelle 2* gezeigt, von Bindungslängen und Winkeln der Komplexe **1–9** an. Hierbei fallen zunächst die relativ großen Unterschiede in den Abständen der Metalle zu den Stickstoffatomen auf. Selbst wenn man die besondere Situation in Komplex **1** aussen vor lässt, bleiben doch beachtliche Differenzen. Besonders auffällig sind die Unterschiede in Komplex **4** und **5**: Rhodium(III) weist hier generell größere Bindungslängen auf als das Iridium(III) in derselben Umgebung. Die Einflüsse auf die Bindungslängen innerhalb des **PYIND**-Liganden sind dagegen eher gering, wobei die Bindung zwischen Pyridinring und Indol,  $\text{C}1\text{–}\text{C}9$ , am ehesten für eine Anpassung des Liganden an die unterschiedliche Metallionen geeignet ist. Bei den Bindungswinkeln  $\text{N}1\text{–}\text{M}\text{–}\text{N}2$  neigen die  $d^8$ -Komplexe zu größeren Winkeln, dies wird z.T. durch eine stärkere Verdrillung der beiden Ringe in **PYIND** erreicht.



**Tabelle 2:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **HP<sub>YIND</sub>** und der **P<sub>YIND</sub>**-Komplexe **1–9**.

	<b>HP<sub>YIND</sub></b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>9</b>
M–N1		2.15	2.08	2.07	2.05	2.06	2.06	1.99
M–N2		2.20	2.11	2.13	2.10	2.11	2.11	2.05
N1–C1	1.37	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.39	1.40
C1–C9	1.46	1.43	1.45	1.44	1.42	1.46	1.43	1.46
N2–C9	1.34	1.37	1.37	1.36	1.34	1.36	1.36	1.36
N1–M–N2		74.7	76.1	76.8	76.1	79.4	79.0	80.4
M–N1–C1		116.2	114.3	116.6	116.1	114.0	113.1	114.8
M–N2–C2		116.5	115.3	117.1	115.5	114.2	113.7	114.8

Die Daten der UV/Vis-Spektroskopie sind in *Tabelle 3* zum Vergleich zueinander aufgelistet. In allen IR-Spektren kann ein Verschwinden des Indol- $\nu(\text{N–H})$  sowie eine Verschiebung der (C=N)-Valenzschwingung ( $1600\text{cm}^{-1}$ ) um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie beobachtet werden.

In *Tabelle 4* sind die wichtigsten Signale der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren knapp gegenüber gestellt. Bei allen  $\text{d}^6$ -Komplexen werden nur geringe Veränderungen der chemischen Verschiebungen von Protonen und *H*-gebundenen C-Atomen beobachtet.

**Tabelle 3:** UV-Vis-Spektroskopie von **HP<sub>YIND</sub>** und der **P<sub>YIND</sub>**-Komplexe **1–9**,  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$  und  $(\log \epsilon)$ .

	<b>HP<sub>YIND</sub></b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>9</b>
$\epsilon_1$	325 <sup>[53]</sup>	367 (4.05)	374 (4.07)	363 (4.20)	377 (4.16)	400 (3.99)	402+399 (4.12)	367 (4.32)
$\epsilon_2$		323 (4.06)	331 (3.99)	314 (3.95)	326 (4.03)	313 (4.15)	306 (4.23)	
$\epsilon_3$			248 (4.17)	260 (4.22)	260 (4.18)	254 (4.11)	251 (4.30)	256 (4.38)
$\epsilon_4$			229 (4.30)		226 (4.39)	226 (4.27)		

Die d<sup>8</sup>-Komplexe von Rh<sup>I</sup> und Ir<sup>I</sup> (**6** und **7**) zeigen dagegen eine starke Hochfeld-Verschiebung für H3', sie wird in den Pd<sup>II</sup>-Komplexen nicht beobachtet. Die besondere Situation, die zur starken Hochfeld-Verschiebung bei den Pyridin-Protonen von Komplex **1** führt, ist bei dessen Diskussion schon erläutert. Alle untersuchten Komplexe weisen einen *coordination-induced-shift* der quartären Kohlenstoffatome im Metallacyclus auf, der in der Größenordnung von +10 ppm liegt. Ein solcher wird ebenfalls für das neben N1 gelegene quartäre C7A beobachtet.

**Tabelle 4:** Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale [ppm] von HPyIND, sowie der Komplexe **1** und **3–9**.

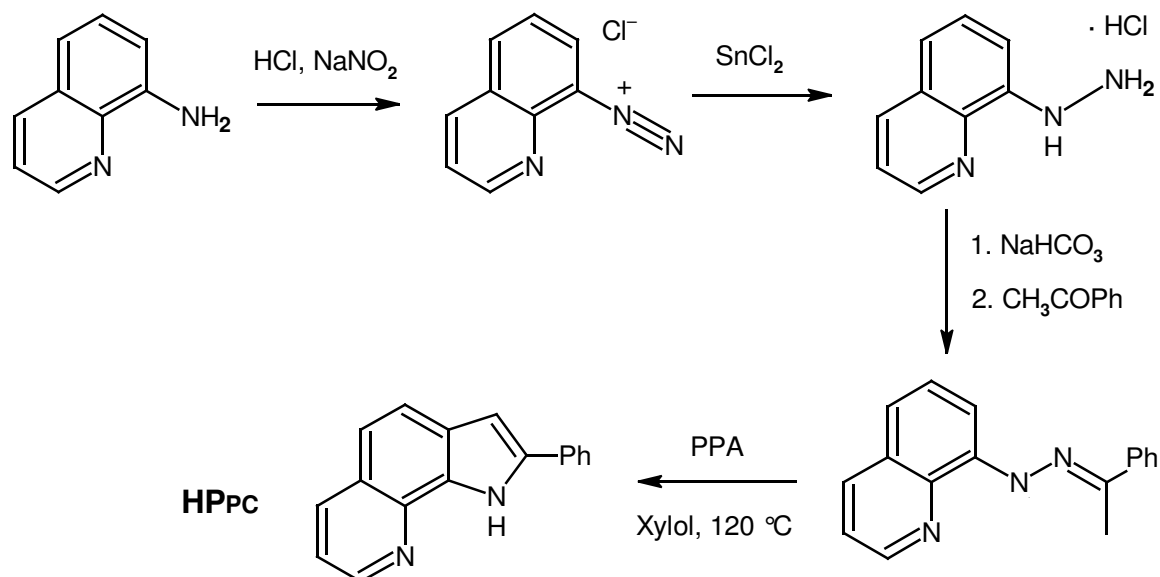
	<i>HPyind</i>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
C2	136.9	147.8	146.6	145.8	145.3	147.8	149.9	146.6	146.1
H3	7.02	6.85	6.94	7.00	6.91	6.85	6.87	6.93	7.09
C3	100.3	101.4	101.2	101.2	101.8	101.9	103.7	101.3	102.1
C3A	129.2	132.2	132.3	132.5	131.5	131.6	132.4	129.5	130.7
H4	7.62	7.65	7.53	7.57	7.54	7.46	7.50	7.91	7.62
C4	121.1	120.5	121.6	121.8	122.1	121.0	121.4	122.2	122.2
H5	7.08	6.98	6.87	6.88	6.90	6.82	6.88	7.01	7.04
C5	120.1	117.8	117.6	117.7	118.1	118.1	118.9	118.5	118.5
H6	7.18	7.12	7.00	7.04	7.01	6.91	6.99	6.88	6.94
C6	123.1	120.0	120.1	120.9	121.7	122.2	123.2	119.9	120.6
H7	7.38	7.15	7.30	7.39	7.37	6.91	7.01	7.30	7.33
C7	111.4	117.1	116.0	115.3	115.2	114.5	114.7	114.1	114.4
C7A	136.6	146.0	144.3	144.9	144.9	147.2	147.7	144.7	144.1
C1'	150.3	156.9	157.5	157.4	158.1	158.9	159.8	158.1	158.5
H3'	8.57	7.46	8.49	8.54	8.55	7.46	7.75	8.31	8.75
C3'	149.2	151.6	151.9	150.3	150.4	145.7	145.8	145.4	152.6
H4'	7.18	6.63	7.06	7.14	7.09	6.97	7.02	7.06	7.03
C4'	122.1	120.5	120.7	121.6	122.1	120.0	120.0	119.3	122.0
H5'	7.73	6.00	7.62	7.71	7.70	7.71	7.77	7.66	7.82
C5'	136.7	135.3	137.0	137.8	138.1	138.3	139.1	138.9	139.0
H6'	7.82	6.63	7.65	7.76	7.81	7.65	7.71	7.75	7.82
C6'	119.9	118.6	118.9	119.8	119.6	120.8	121.3	120.9	120.2

Alle dargestellten Komplexe weisen eine bemerkenswerte thermische Stabilität auf, sind in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut löslich und, mit Ausnahme von **1**, an Luft in trockenem Zustand für kurze Zeit handhabbar. Unter Argon wird bei RT keine Zersetzung der isolierten Komplexe beobachtet.

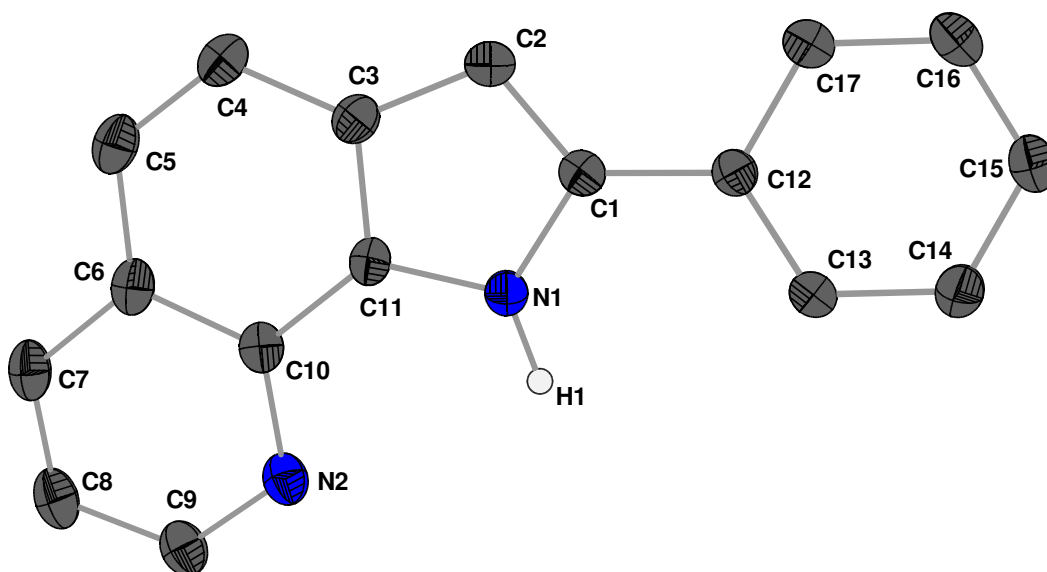
## 2.2 Komplexe mit Phenylpyrrolochinolin (HP<sub>PC</sub>)

Das zweite als Ligand eingesetzte Molekül, 2-Phenylpyrrolo[3,2-*h*]chinolin (**HP<sub>PC</sub>**), ist wie **HP<sub>YIND</sub>** in der Lage, nach Deprotonierung als Amido-Imin-Ligand zu koordinieren. Anders als in **P<sub>YIND</sub>**-Komplexen wird in **P<sub>PC</sub>**-Komplexen der 5-Ring-Metallacyclus durch die annelierten Aromaten in eine planare *cis*-Konformation gezwungen. Durch den Phenyl-Substituenten am Pyrrol-Ring wird der sterische Anspruch von **P<sub>PC</sub>** gegenüber **P<sub>YIND</sub>** allerdings vergrößert. In der Diskussion der NMR-Signale wird **HP<sub>PC</sub>** für eine einfachere Vergleichbarkeit mit den anderen Indol-Komplexen als ein Indolderivat, nämlich als "2-Phenylpyridinyl[3,2-*g*]indol" nummeriert (siehe Kapitel 4.2.2), wobei die einfach gestrichenen (*X'*) Zahlen den Phenyl-Substituenten und die doppelt gestrichenen (*X''*) Zahlen den annelierten Pyridin-Ring bezeichnen.

Die Synthese von **HP<sub>PC</sub>** erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift,<sup>[49]</sup> in welcher auch über den kationischen Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P}_{\text{PC}})]^+\text{PF}_6^-$  berichtet wird. **HP<sub>PC</sub>** wird aus 8-Aminochinolin durch Diazotierung, Reduktion zum Hydrazin, Bildung des Hydrazons mit Acetophenon und Cyclisierung mit Polyphosphorsäure gemäß *Schema 4* in einer *Fischer-Indolsynthese* erhalten.



**Schema 4:** Darstellung von **HP<sub>PC</sub>** aus 8-Aminochinolin (**HA<sub>MC</sub>**).



**Abbildung 17:** ORTEP-Darstellung von **HP<sub>PC</sub>** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.387(2), N1-C11 1.375(3), C10-C11 1.407(3), N2-C10 1.366(3), C1-C2 1.373(3), C1-C12 1.459(3), C4-C5 1.358(3), N1-H1 0.93(2); N1-C1-C2 107.60(18), N1-C1-C12 122.40(18), N1-C11-C10 129.25(19), N2-C10-C11 119.57(18); Torsionswinkel (°): N1-C11-C10-N2 -3.0(3), N1-C1-C12-C13 -3.0(3). Das gesamte Molekül ist planar, es ist keine Wasserstoffbrücke erkennbar.

Kürzlich wurde über die Kristallstruktur des Hydrats von **HP<sub>PC</sub>** berichtet.<sup>[66]</sup> Für den Vergleich mit den Komplexen aus nichtwässrigem Medium erscheint jedoch die Struktur von wasserfreiem **HP<sub>PC</sub>** wünschenswert. In *Abbildung 17* ist die Kristallstruktur von lösemittelfreiem **HP<sub>PC</sub>** dargestellt. Im Gegensatz zum o.g. Hydrat mit einem Winkel N1-C1-C12-C13 von 18° ist hier der Phenylring coplanar mit der Pyrrolochinolin-Einheit. Es sind im Unterschied zur Struktur von **HP<sub>YND</sub>** keine Wasserstoffbrücken des N-H-Protons H1 zu erkennen.

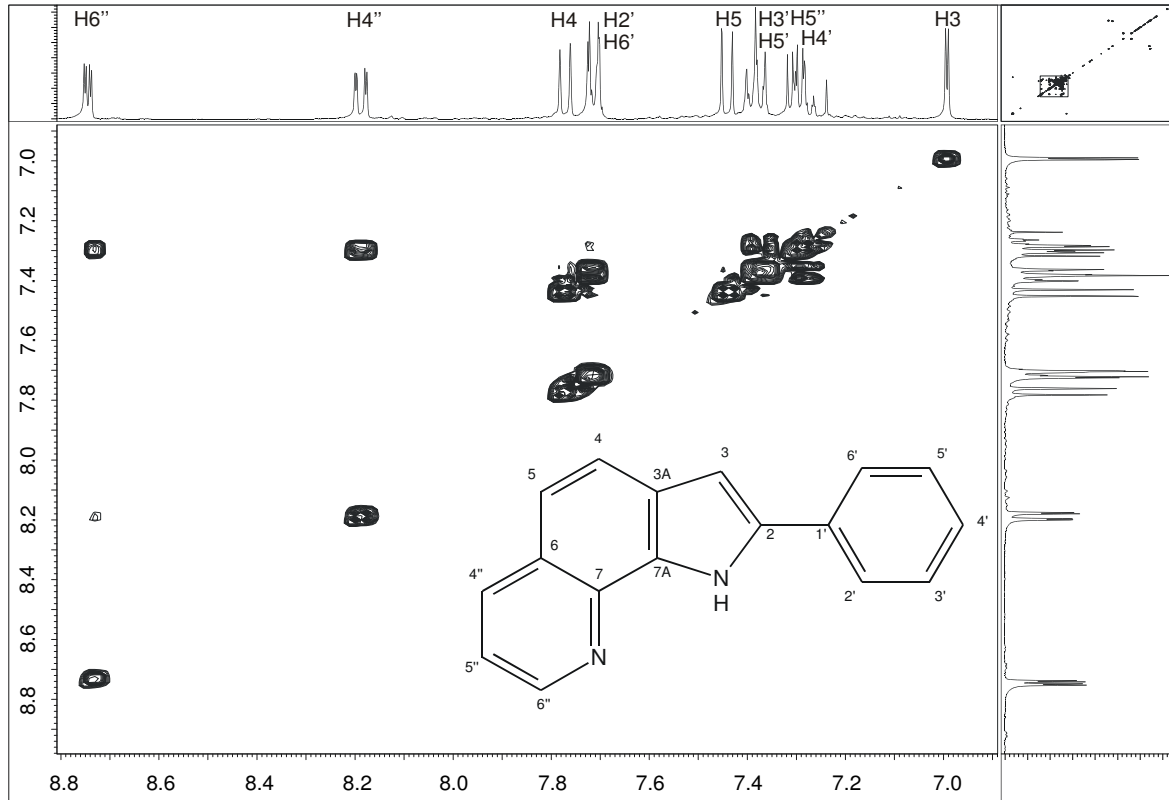


Abbildung 18: H,H-COSY Spektrum von **HPc** mit Nummerierungsschema.

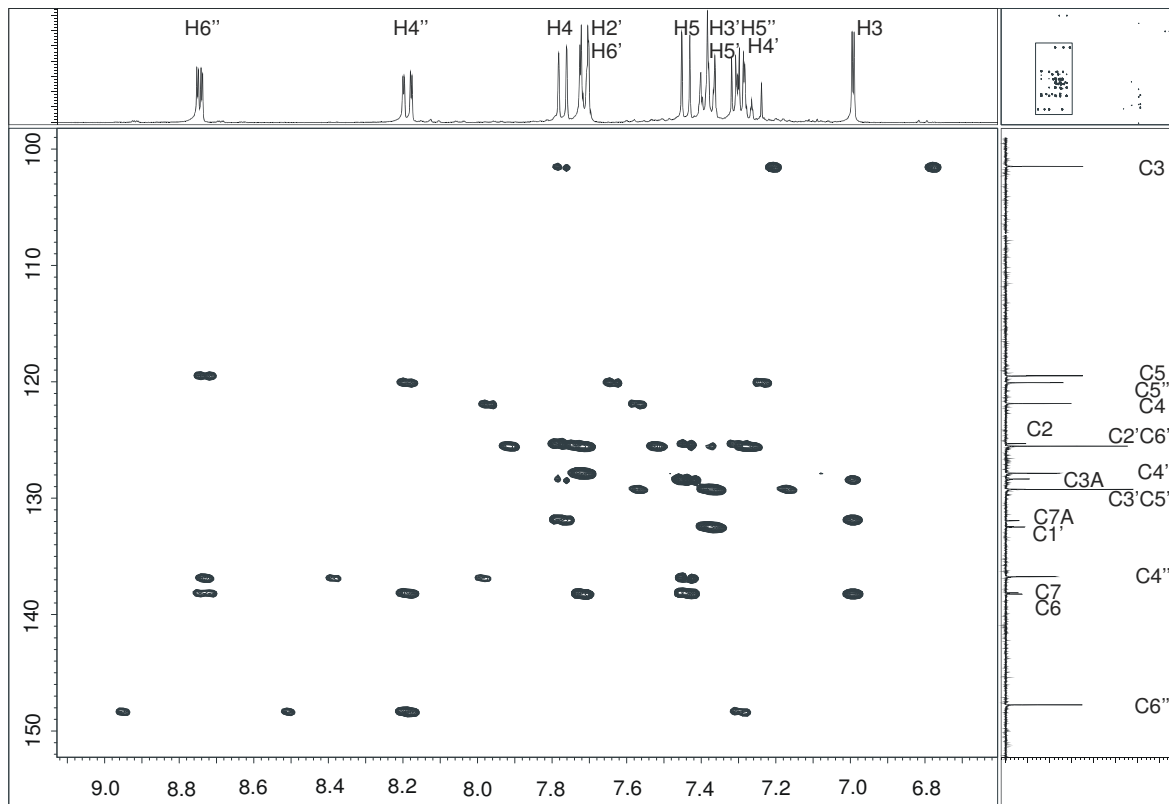


Abbildung 19: HMBC-Spektrum von **HPc**.

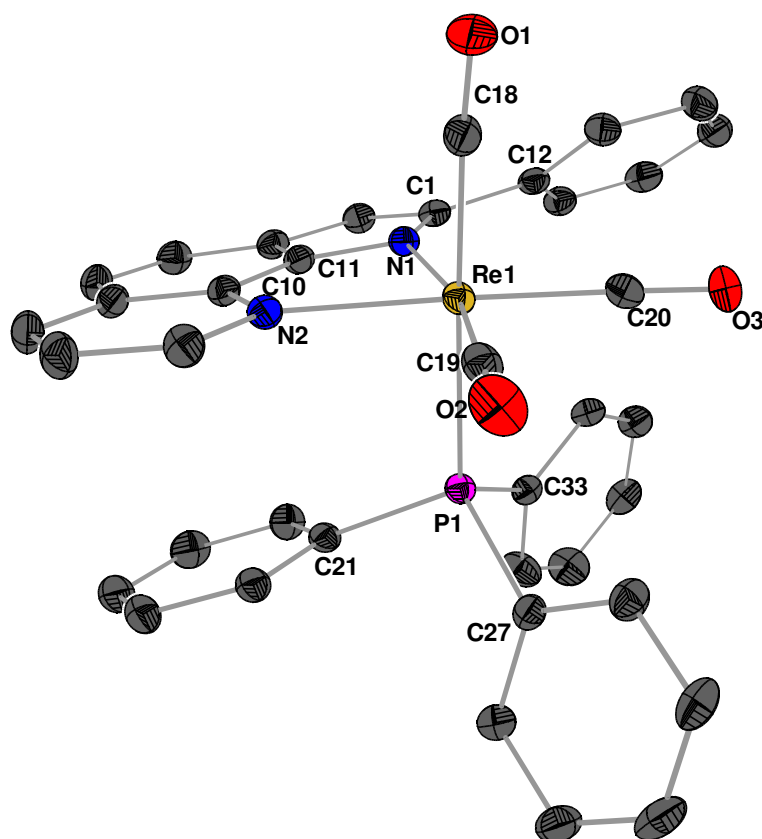
Um die Effekte der Koordination genau beschreiben zu können, wurden für **HP<sub>PC</sub>** die in *Abbildung 18* und *Abbildung 19* gezeigten 2D-NMR-Spektren aufgenommen.

### 2.2.1 *P<sub>PC</sub>-Komplexe mit d<sup>6</sup>-Metallen*

Wie bei **HP<sub>YIND</sub>** wurden für alle **P<sub>PC</sub>**-Komplexe der betrachteten d<sup>6</sup>-Übergangsmetalle geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Dies gelingt durch Reaktion von **HP<sub>PC</sub>** mit NEt<sub>3</sub> und dem entsprechenden Komplexfragment, wie unter 2.1.1 beschrieben. Strukturell weisen sie jedoch z.T. bemerkenswerte Unterschiede zu den **P<sub>YIND</sub>**-Komplexen auf. Ein Vergleich der Strukturen untereinander und mit den **P<sub>YIND</sub>**-Komplexen wird unter Punkt 2.2.3 vorgenommen.

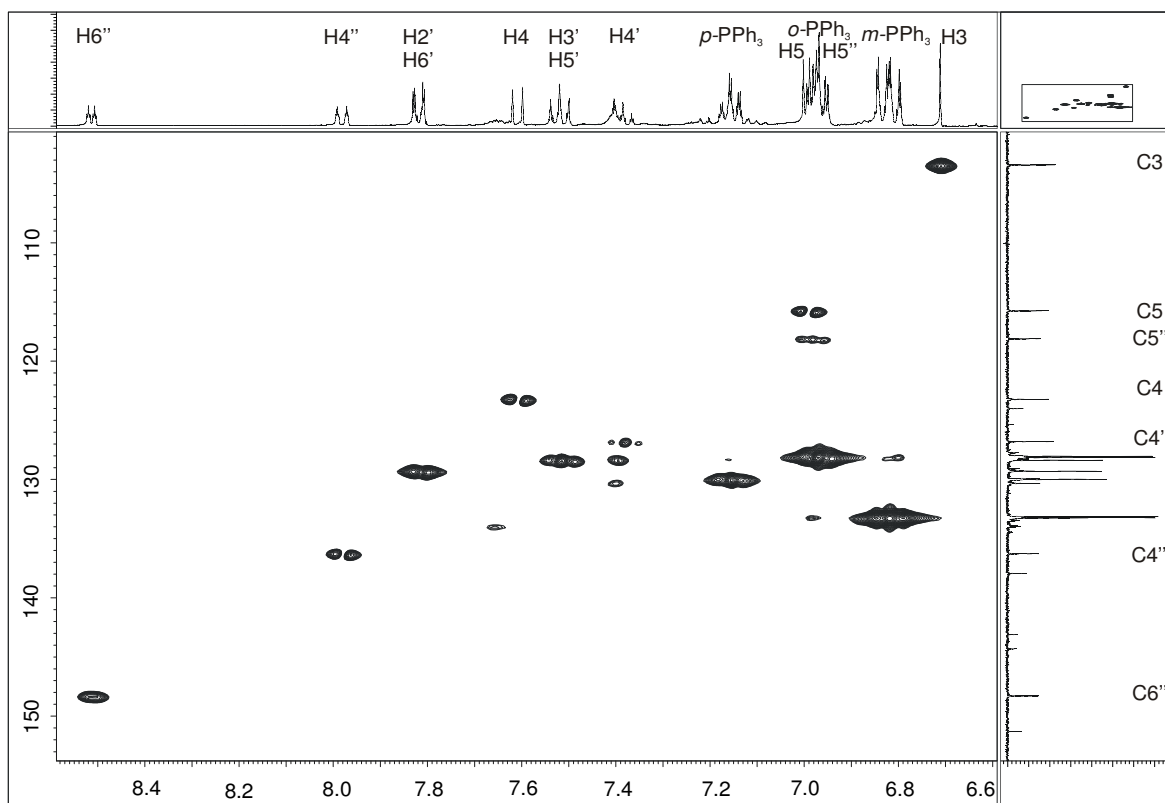
#### 2.2.1.1 Rhenium(I)

Durch Reaktion von Re(CO)<sub>5</sub>Br mit **HP<sub>PC</sub>** und NEt<sub>3</sub> wird in Toluol nach Zugabe von 2 eq PPh<sub>3</sub> das zur **P<sub>YIND</sub>**-Verbindung **1** analoge Re(CO)<sub>2</sub>(**P<sub>PC</sub>**)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nur in geringen Mengen gebildet. Stattdessen wird der Tricarbonyl-Komplex Re(CO)<sub>3</sub>(**P<sub>PC</sub>**)(PPh<sub>3</sub>) (**10**) isoliert und charakterisiert. Die in *Abbildung 20* gezeigte Molekülstruktur von **10** verdeutlicht den Platzbedarf der Phenylgruppe an C1, welcher die Bildung von **10** begünstigt. Beim Austausch der CO-Gruppe C18–O1 durch ein zweites PPh<sub>3</sub> wäre diese Phenylgruppe zu starker sterischer Interaktion mit dessen Phenylgruppen gezwungen. In Komplex **10** ist die Beibehaltung einer oktaedrischen Umgebung von Rhenium(I) noch gewährleistet ( $\sigma_{90}(12) = 5.66^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 2.39^\circ$ ),<sup>[63]</sup> die Bindungsabstände Re1–N1 und Re1–N2 sind deutlich länger als in Komplex **1**, aber beide nahezu gleich lang. Die ebenfalls großen Abstände Re1–P1 = 2.51 Å und langen Metall-Kohlenstoff-Abstände Re1–C18 = 1.94 Å, Re1–C19 = 1.91 Å und Re1–C20 = 1.91 Å erlauben eine gewisse Verkürzung der C–O-Bindungslängen sowie eine Ausrichtung einer Phenylgruppe am Phosphor (C21) parallel zum Pyrrolochinolin-Ring. Dies wird durch den Winkel Re1–P1–C21 von lediglich 112.4° deutlich.



**Abbildung 20:** ORTEP-Darstellung von **10** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-N1 2.221(2), Re1-N2 2.214(2), N1-C11 1.363(3), C10-C11 1.392(4), N2-C10 1.366(4), Re1-P1 2.5067(8), Re1-C18 1.939(3), Re1-C19 1.909(3), Re1-C20 1.914(3), C18-O1 1.145(4), C19-O2 1.150(4), C20-O3 1.152(4), C1-C12 1.474(4), P1-C21 1.816(3), P1-C27 1.835(3), P1-C33 1.830(3) C4-C5 1.360(4); N1-Re1-N2 77.30(8), Re1-N1-C11 108.59(17), Re1-N2-C10 112.39(17), N1-C11-C10 123.8(2), N2-C10-C11 116.9(2), P1-Re1-C18 178.26(9), N1-Re1-C19 169.48(11), N2-Re1-C20 178.26(9), N1-Re1-P1 87.07(6), N1-Re1-C18 93.31(11), N1-Re1-C20 102.93(11), N2-Re1-P1 88.46(6), N2-Re1-C18 93.29(11), N2-Re1-C19 92.20(11), P1-Re1-C19 92.25(9), P1-Re1-C20 89.86(9), C18-Re1-C19 87.69(13), C18-Re1-C20 88.40(13), C19-Re1-C20 87.56(13), Re1-P1-C21 112.38(9), Re1-P1-C27 116.76(9), Re1-P1-C33 116.94(9). Torsionswinkel (°): N1-C11-C10-N2 3.4(4), N1-C1-C12-C13 152.0(3). Der Phenylring an C21 steht parallel zum Pyridinring des Liganden (10.35°), Abstand der Ringmitten 3.44 Å.

Für die spektroskopischen Untersuchungen an Komplex **10** erwartet man demzufolge ein "normaleres" Verhalten als für **1** beobachtet wird.

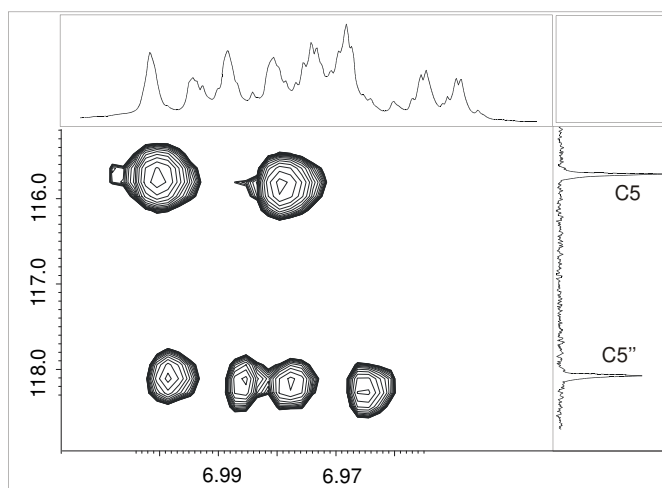


**Abbildung 21:** HMBC-Spektrum von Komplex **10**. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Zuordnung einiger  $^{13}\text{C}$ -Signale nicht dargestellt (Experimenteller Teil).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfahren die sechs Protonen des Pyrrollo-chinolin-Systems eine deutliche Hochfeld-Verschiebung um durchschnittlich 0.3 ppm, während im Phenylring eine Entschirmung um etwa 0.1 ppm beobachtet wird. Aufgrund des einen unter dem Prc-Liganden positionierten Phenyl-Rings der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe erkennt man somit eine etwas schwächere Hochfeld-Verschiebung als sie durch die zwei  $\text{PPh}_3$ -Gruppen in Komplex **1** induziert wird.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist bei den C–H eine Verschiebung der *ortho*-Phenyl-C-Atome um +5 ppm festzustellen. Diese kann durch die Drehung des Phenylrings aus der Ligandenebene heraus erklärt werden. Die Atome C4 und C5 gegenüber der Basis des Metallacyclus zeigen in **10** deutlich unterschiedliche Signale. C4 wird um 2.3 ppm auf 123.2 ppm entschirmt, während C5 um 2.9 ppm auf 115.7 ppm abgeschirmt wird.





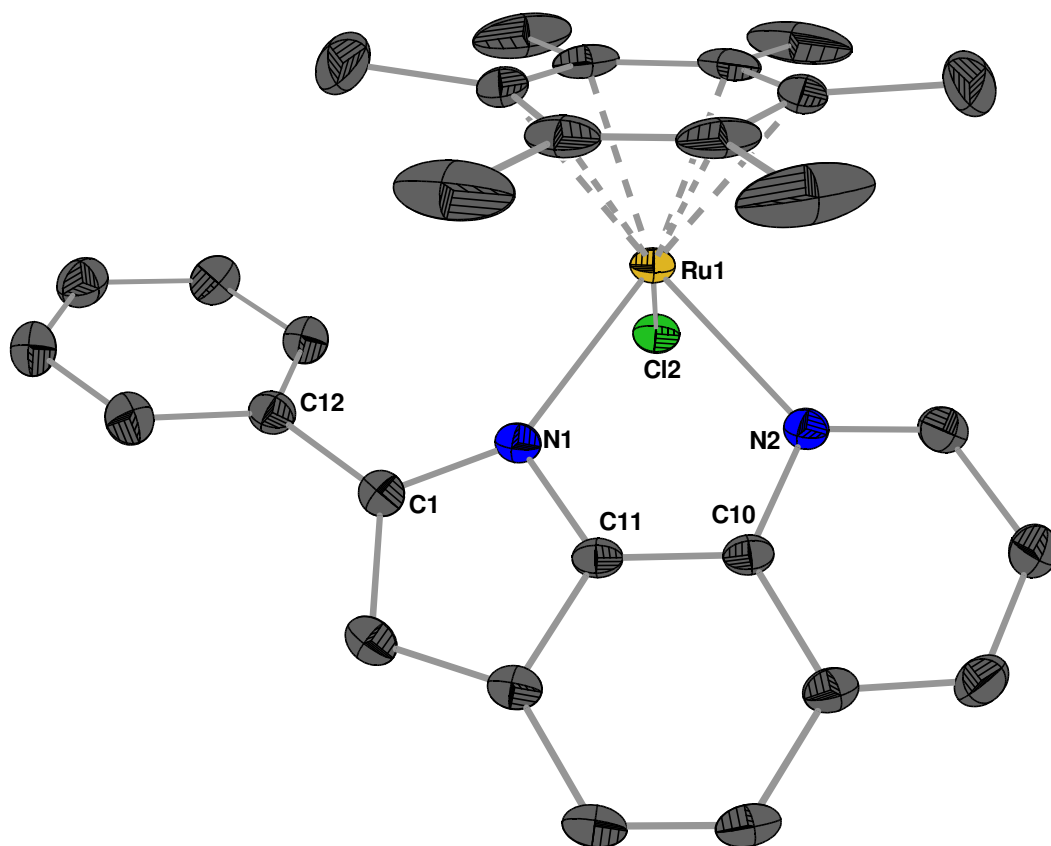
**Abbildung 22:** Detail aus dem HMQC-Spektrum von **10**. Zuordnung von überlagerten  $^1\text{H}$ -Signalen aufgrund des 2D-Spektrums.

*Abbildung 22* verdeutlicht die Möglichkeit, aus dem  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -korrelierten Spektrum Informationen über  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zu erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von H5 und H5'' vollständig von den sechs *ortho*-Protonen der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe überlagert. Aus dem 2D-Spektrum können die Kopplungskonstanten für H5 ( $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$ ) und H5'' ( $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ ) graphisch ausgemessen werden. Die bei H4, H4'' und H6'' klar erkennbaren Werte dieser Kopplungen betragen 8.44, 8.04 und 5.24 Hz.

Komplex **10** weist nur noch eine  $C_s$ -Symmetrie auf, was sich im Auftreten von drei unterschiedlichen  $\nu(\text{CO})$  äussert. Dies sind zwei  $A'$ -Schwingungen bei  $2021 \text{ cm}^{-1}$  und  $1920 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine  $A''$ -Schwingung bei  $1896 \text{ cm}^{-1}$ . Die schmale Bande bei  $2021 \text{ cm}^{-1}$  ist auf C18–O1 gegenüber der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe zurückzuführen, während die beiden noch intensiveren Banden bei  $1920 \text{ cm}^{-1}$  und  $1896 \text{ cm}^{-1}$  durch die gestörte lokale Symmetrie – die beiden verschiedenartigen N-Atome erzeugen diese Störung – merklich verbreitert sind.

### 2.2.1.2 Ruthenium(II)

Der durch Reaktion von  $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Cl}_4$ , **HPc** und  $\text{NEt}_3$  erhaltene Komplex **11** ist in *Abbildung 23* dargestellt. Man erkennt die um  $39^\circ$  aus der Ligandenebene herausgedrehte Phenylgruppe an C11 und die oktaedrische Koordination des Ruthenium-Zentrums.

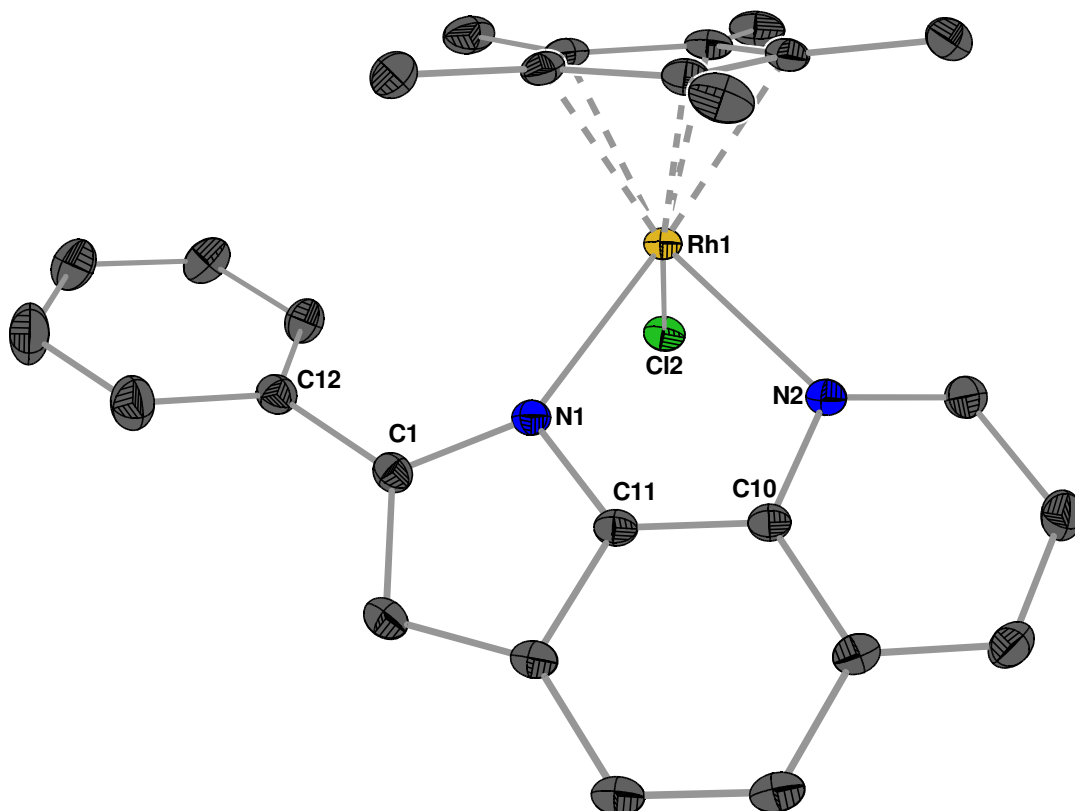


**Abbildung 23:** ORTEP-Darstellung von **11** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1-N1 2.145(2), Ru1-N2 2.138(2), Ru1-Cl2 2.4030(8), N1-C11 1.360(4), C11-C10 1.387(4), N2-C10 1.358(4), N1-C1 1.373(4), C1-C12 1.470(4); Cl2-Ru1-N1 87.90(7), Cl2-Ru1-N2 84.82(7), N1-Ru1-N2 78.83(9), Ru1-N1-C11 108.73(18), Ru1-N2-C10 111.91(18), N1-C11-C10 122.1(3), N2-C10-C11 116.6(2), N1-C1-C12 123.0(3). Torsionswinkel (°): N1-C11-C10-N2 -2.4(4), N1-C1-C12-C13 39.6(4). Die durch den Phenylring und die Pyrrolocinolin-Einheit beschriebenen Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von 39.18°.

Bei den NMR-Daten von **11** bemerkt man im  $^1\text{H}$ -Spektrum eine leichte Tieffeld-Verschiebung der Phenylgruppe, während die übrigen Protonen eine Hochfeld-Verschiebung erfahren. Während der elektronenarme Pyridin-Ring nur leicht abgeschirmt wird, nämlich durchschnittlich um  $-0.06$  ppm für H4", H5" und H6", ist die Abschirmung für H5 deutlich stärker ( $-0.32$  ppm). Die dem Metallacyclus gegenüberliegende "Brücke" C4–C5 erfährt nicht nur Änderungen, welche die Protonen beeinflussen. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11** wird ein deutlicher, aber gegenläufiger Effekt für C4 ( $+2.3$  ppm) und C5 ( $-3.8$  ppm) beobachtet. Dieser verläuft analog zu **10** und ist auch bei den folgenden Komplexen **12–14** zu beobachten.

## 2.2.1.3 Rhodium(III)

Die roten Kristalle von  $\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{PPC})$  (**12**) weisen eine beachtliche thermische Stabilität auf, ihr Zersetzungspunkt liegt an Luft bei 322 °C.

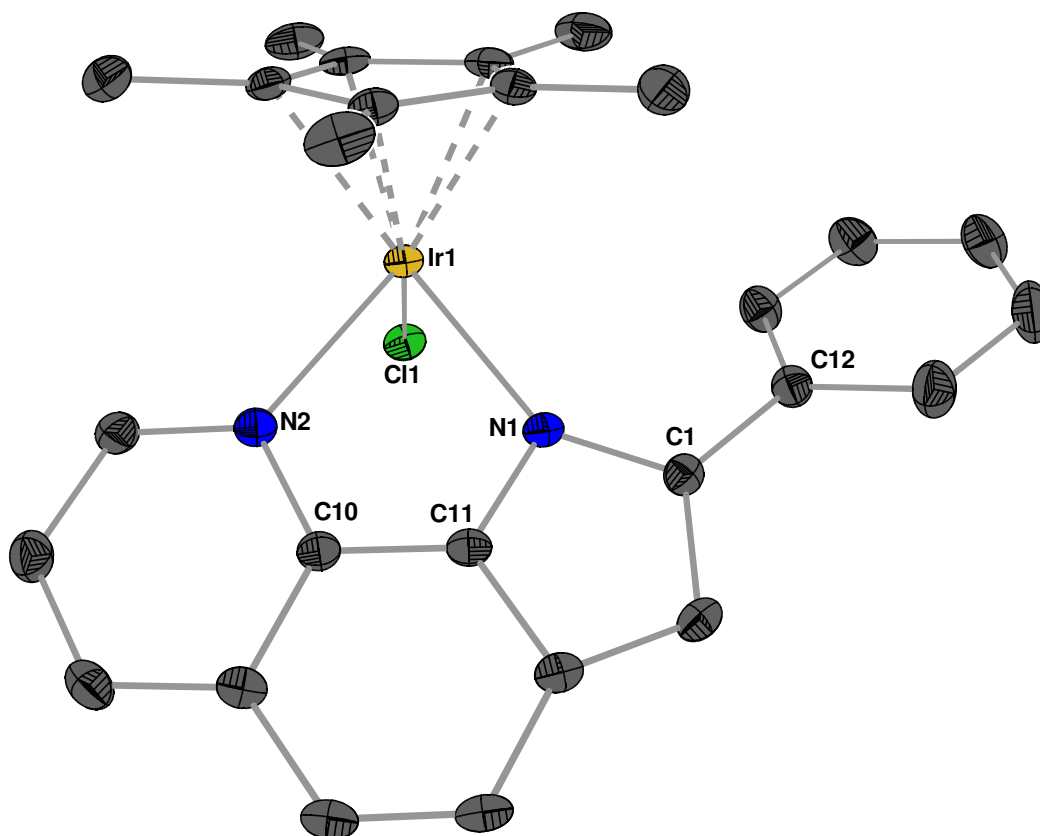


**Abbildung 24:** ORTEP-Darstellung von **12** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.143(2), Rh1-N2 2.162(2), Rh1-Cl2 2.3987(7), N1-C11 1.356(3), C11-C10 1.391(3), N2-C10 1.369(3) N1-C1 1.382(3) C1-C12 1.468(4); Cl2-Rh1-N1 89.38(6), Cl2-Rh1-N2 87.54(6), N1-Rh1-N2 79.57(8), Rh1-N1-C11 108.63(15), Rh1-N2-C10 110.98(15), N1-C11-C10 123.4(2) N2-C10-C11 116.7(2) N1-C1-C12 122.9(2). Torsionswinkel N1-C11-C10-N2  $-1.5(3)$ , N1-C1-C12-C17  $38.3(4)$ . Die durch den Phenylring und die Pyrrolochinolin-Einheit beschriebenen Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von  $35.57^\circ$ , der Pyrrolring schließt mit dem Chinolinring einen Winkel von  $7.78^\circ$  ein.

Die in *Abbildung 24* dargestellte Molekülstruktur von **12** ist nach aussen hin sehr unpolar, eine Abspaltung von HCl wird im Massenspektrum beobachtet, sie muss aber aus dem Cp\*-Liganden erfolgen, da sich keine weiteren Protonen in der Nähe von Cl1 befinden. **12** zeigt einen merklichen Unterschied in den Bindungslängen Rh1–N1 (2.14 Å) und Rh1–N2 (2.16 Å) und daraus resultierend einen recht großen Winkel N1–Rh1–N2 von 79.6°. Bemerkenswert ist, dass in **12**, anders als in **10** und **11**, die Bindung Rh1–N2 geringfügig länger ist als Rh1–N1. Bei den NMR-Daten sind die generellen Tendenzen schon in der Diskussion von **10** und **11** genannt worden. In **12** werden die Protonen H4'' und H5'' leicht zu tiefem Feld verschoben, für die Protonen H3 und H5 wird eine mäßig große Hochfeld-Verschiebung beobachtet.

#### 2.2.1.4 Iridium(III)

Die gelben Kristalle des zu **12** analogen Iridium-Komplexes IrCp\*Cl(**Ppc**) (**13**) liefern nicht nur eine vergleichbare Molekülstruktur (*Abbildung 25*), sondern auch für die anderen angewandten Analysemethoden fast identische Ergebnisse.



**Abbildung 25:** ORTEP-Darstellung von **13** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.136(3), Ir1-N2 2.148(3), Ir1-Cl1 2.3990(10), N1-C11 1.355(4), C11-C10 1.383(5), N2-C10 1.365(5), N1-C1 1.390(5), C1-C12 1.462(5); Cl1-Ir1-N1 87.63(8), Cl1-Ir1-N2 85.70(9), N1-Ir1-N2 78.75(11), Ir1-N1-C11 109.6(2), Ir1-N2-C10 112.1(2), N1-C11-C10 122.5(3), N2-C10-C11 116.4(3), N1-C1-C12 123.0(3). Torsionswinkel N1-C11-C10-N2 1.8(5), N1-C1-C12-C13 -39.8(5). Die durch den Phenylring und die Pyrrolocinolin-Einheit beschriebenen Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von 36.59°, die Pyrrolring schließt mit dem Chinolinring einen Winkel von 7.51° ein.

Ein für alle Ppc-Komplexe typisches Massenspektrum der ist am Beispiel von **13** in *Abbildung 26* dargestellt. Man erkennt den Molekülpeak bei  $m/z = 606$  und das durch Abspaltung von Cl (nur in geringem Maße HCl, vgl. mit **12**) resultierende Signal bei  $m/z = 571$ . Das beobachtete Isotopenmuster von  $[M^+]$  stimmt mit der theoretischen Isotopenverteilung überein. Durch alternative Zerfälle des Komplexes ergeben sich regelmäßig verschiedene kleine Signale, wie hier bei  $m/z = 553-569$ , auch wenn einzelne Kristalle verwendet werden. Die Peaks um  $m/z = 555$  stammen hier möglicherweise aus einem Zerfall, bei der aus der Phenylgruppe von **13** ein  $C_4H_3$ -Fragment abgespalten wird.

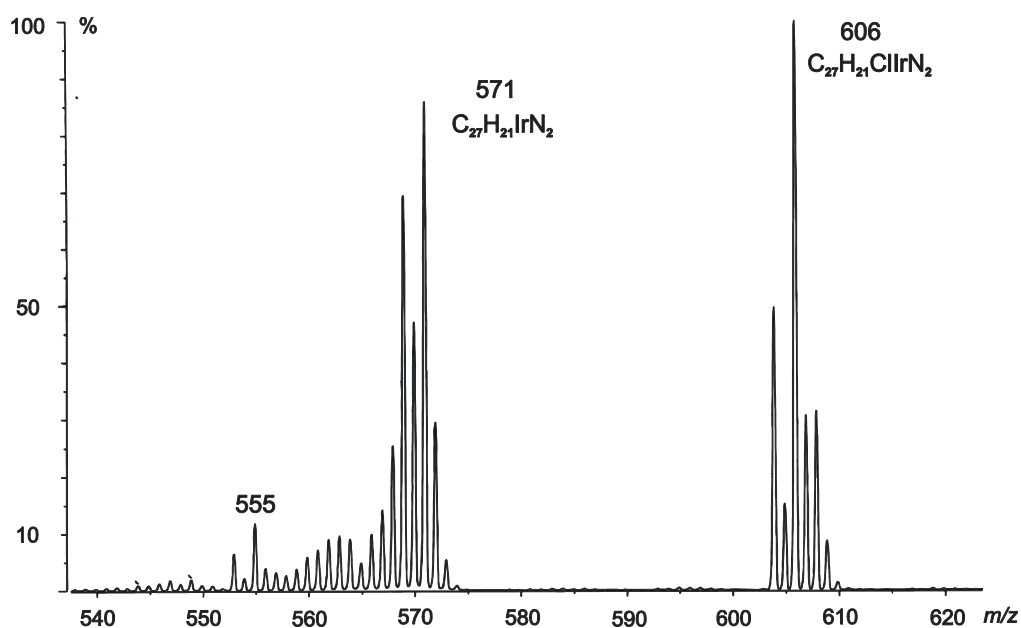


Abbildung 26: DEI-MS-Spektrum von Komplex **13**.

### 2.2.2 Reaktionen von **HP<sub>Pc</sub>** mit $d^8$ -Zentralatomen

Bei der Koordination von **HP<sub>Pc</sub>** an die jeweiligen Übergangsmetalle mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration wird nicht wie bei **HP<sub>YIND</sub>** ein einheitliches Reaktionsverhalten beobachtet. Es tritt sowohl die beabsichtigte Bildung von  $N,N'$ -Chelatkomplexen mit einem monoanionischen **P<sub>Pc</sub>**-Liganden als auch einfache Komplexbildung nur über den Imin-Stickstoff auf. Zum Teil kann aber über die Produktbildung keine eindeutige Aussage gemacht werden.

#### 2.2.2.1 Rhodium(I)

Die Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  mit **HP<sub>Pc</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  liefert ein Produktgemisch, aus dem das gewünschte  $\text{Rh}(\text{cod})\text{P}_{\text{Pc}}$  (**14**) durch Säulenchromatographie in mäßiger Ausbeute erhalten wird. Die spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS, IR) sprechen für die Bildung von **14**. So werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum  $^1J_{\text{CRh}}$ -Kopplungen von 12 Hz zum noch  $\eta^4$ -gebundenen cod-Liganden beobachtet. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen im **P<sub>Pc</sub>**-Liganden sprechen ebenso für einen chelatisierenden  $N,N'$ -Liganden wie das Massenspektrum

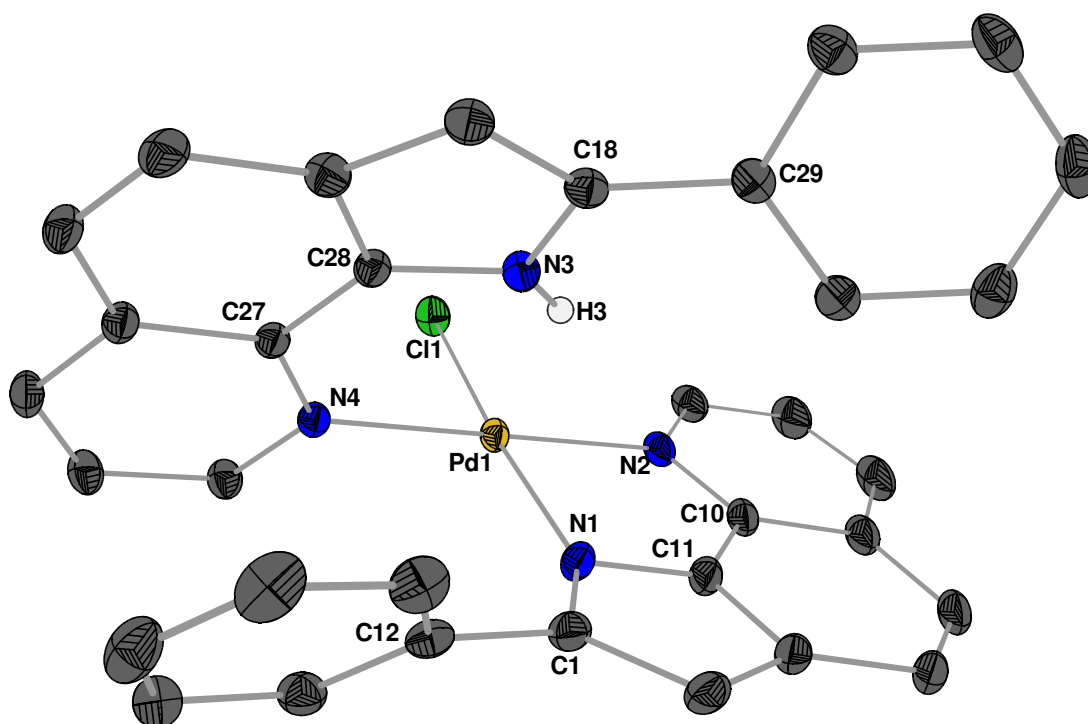
mit dem korrekten Molekülpeak für **14** sowie mehreren daraus resultierenden Fragmenten. Ein alternativ denkbarer einfach gebundener **HP<sub>PC</sub>**-Ligand in **14** wird weder durch IR-, noch durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unterstützt. Da braunes **14** allerdings schon beim Entfernen des Lösemittels aus der Reaktionsmischung bzw. aus dem Eluat der Chromatographiesäule dazu neigt, sich als glänzender Spiegel am Glasrand abzuscheiden, ist es nicht gelungen, Einkristalle von **14** oder ein lösemittelfreies Produkt für die Elementaranalyse zu erhalten. Beim Löseversuch von einmal getrocknetem **14** blieb stets ein schwerlöslicher Rückstand zurück.

### 2.2.2.2 Iridium(I)

Zum Kapitel 2.2.2.1 (Rh<sup>I</sup>) analoge Reaktionen von [IrCl(cod)]<sub>2</sub> mit **HP<sub>PC</sub>** lieferten keine verwertbaren Ergebnisse, da stets ein nicht trennbares Gemisch verschiedenster Reaktionsprodukte erhalten wurde. Unter anderem wurde hier auch die Abspaltung von cod beobachtet, künftige Versuche, Komplexe von Iridium(I) mit **P<sub>PC</sub>** zu erhalten, sollten folglich andere "weiche" Co-Liganden wie dppe verwenden.

### 2.2.2.3 Palladium(II)

Die Reaktion von wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten **HP<sub>PC</sub>** und NEt<sub>3</sub> führt nicht wie bei **HP<sub>YIND</sub>** zum Komplex der Form Pd(**P<sub>PC</sub>**)<sub>2</sub> mit zwei Chelat-Liganden, stattdessen bildet sich der Neutralkomplex Pd(**P<sub>PC</sub>**)(**HP<sub>PC</sub>**)Cl (**15**). Beim Betrachten der Kristallstruktur (*Abbildung 27*) wird klar, warum auch bei einem Überschuß von Base kein weiteres HCl aus **15** eliminiert wird. Nur ein Ligand bindet chelatisierend über beide N-Atome an das Palladium-Zentrum, während der zweite nur über den Imin-Stickstoff koordiniert. Zusammen mit dem verbleibenden Cl1 weist das Pd<sup>II</sup>-Zentrum eine quadratisch planare Umgebung auf, die deutlich weniger verzerrt ist als die von **P<sub>YIND</sub>**-Komplex **9**. Das Zentralatom bildet einen planaren Metallacyclus mit **P<sub>PC</sub>**, in dem die beiden Abstände N1–Pd1 und N2–Pd2 mit 2.04 Å und 2.06 Å sich deutlich ähnlicher sind als in **9**. Der Winkel N1–Pd1–N2 von 83.2° ist deutlich größer als in **9**, aber kleiner als die übrigen cisoiden Winkel, die wegen der beiden einzahnigen Liganden Cl1 und N4 um den idealen Winkel von 90° liegen. Der Abstand Pd1–N4 ist mit 2.02 Å deutlich kürzer als der zu den beiden anderen Stickstoffatomen (N1, N2), erreicht aber nicht die Werte des gespannten **P<sub>YIND</sub>**-Komplexes **9**.

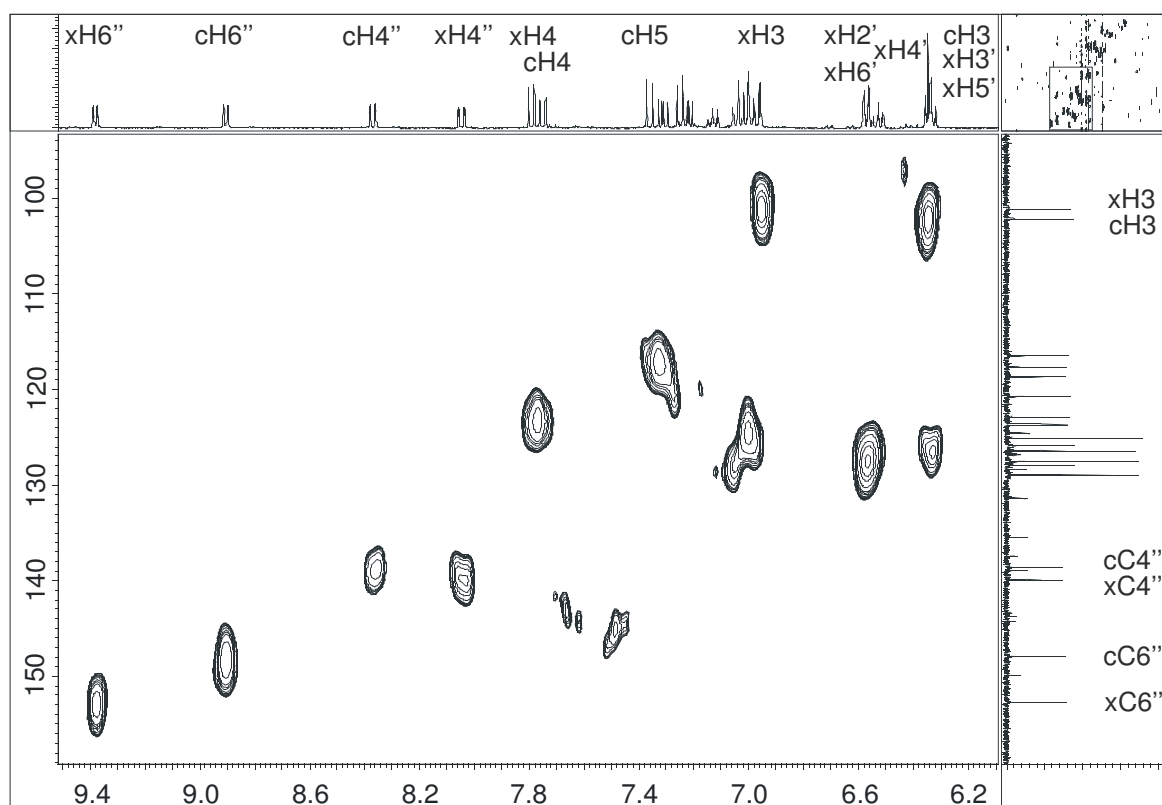


**Abbildung 27:** ORTEP-Darstellung von **15** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-Cl1 2.2888(7), Pd1-N1 2.0475(18), Pd1-N2 2.0616(17), Pd1-N4 2.0232(16), N1-C11 1.362(3), C11-C10 1.387(3), N2-C10 1.356(3), N4-C27 1.377(2), C27-C28 1.414(3), N3-C28 1.365(3), N1-C1 1.385(3), N3-C18 1.375(3), C1-C12 1.468(3), C18-C29 1.465(3); N1-Pd1-Cl1 175.53(5), N2-Pd1-N4 179.44(7), Cl1-Pd1-N2 92.39(6), Cl1-Pd1-N4 88.15(5), N1-Pd1-N4 96.31(7), N1-Pd1-N2 83.15(7), Pd1-N1-C11 107.40(14), Pd1-N2-C10 110.10(14), N1-C11-C10 122.4(2), N2-C10-C11 116.67(19), Pd1-N4-C27 126.11(13), N4-C27-C28 123.85(17), C27-C28-N3 131.01(18), N1-C1-C12 122.39(19), N3-C18-C29 121.15(18). Torsionswinkel (°): N1-C11-C10-N2  $-0.8(3)$ , N3-C28-C27-N4  $3.1(3)$ , N1-C1-C12-C13  $55.5(3)$ , N3-C18-C29-C34  $-25.5(3)$ . Die beiden Pyrrolochinolin-Einheiten schließen einen Winkel von  $64.68^\circ$  ein. Der Phenylring C29...C34 steht senkrecht ( $84.52^\circ$ ) auf dem unteren Pyrrolochinolin-Ring. Für das Proton an N3 sind keine Wasserstoffbrücken erkennbar.

Der **HP<sub>PC</sub>**-Ligand ist aus der durch Palladium, Chlor und die erste Pyrrolochinolin-Einheit von **PC** beschriebenen Ebene um  $65^\circ$  herausgedreht. Dies führt dazu, dass die Phenylgruppe des ersten **PC** relativ parallel ( $13.4^\circ$ ) zum mittleren Benzolring (C27, C28) in einem Abstand von



3.61 Å zu liegen kommt. Die Phenylgruppe von **HP<sub>Pc</sub>** steht senkrecht über dem Pyroll-Ring von **P<sub>Pc</sub>**, das *ortho*-ständige H-Atom am Phenylring kommt diesem mit 2.66 Å Distanz am nächsten. Das Proton H3 von **HP<sub>Pc</sub>** bildet mit Pd1 und N1 ein gleichschenkliges Dreieck; der Abstand zu Pd1 bzw. N1 beträgt 2.56 Å, der Winkel Pd1–N1–H3 bzw. N1–Pd1–H3 ist 66.4°. Dieses Proton liegt also von Cl1 aus betrachtet auf der "falschen" Seite, die für eine intramolekulare Eliminierung von HCl nötige Drehung von **HP<sub>Pc</sub>** ist durch die Phenylgruppe von **P<sub>Pc</sub>** blockiert. Die in der Kristallstruktur aufgefundene Geometrie liegt offensichtlich auch in Lösung vor, wie nachfolgend durch Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum gezeigt wird: In *Abbildung 28* sind alle 22 <sup>1</sup>H-Signale der beiden **P<sub>Pc</sub>**-Liganden getrennt erkennbar. Das Signal für das *N*-ständige H3 wird stark entschirmt bei 12.58 ppm beobachtet.



**Abbildung 28:** HMBC-Spektrum von Komplex **15**. Auf die Zuordnung aller <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale ist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Diese befindet sich im Experimentellen Teil.

Die Signale des chelatisierenden **P<sub>Pc</sub>**-Liganden sind durch ein vorgestelltes "c", die des einzähnig gebundenen **HP<sub>Pc</sub>** durch ein vorgestelltes "x" gekennzeichnet. Am auffälligsten ist die starke

Abschirmung der Protonen im  $\alpha$ -Phenylring durch den Ringstrom des senkrecht darunter liegenden **P<sub>PC</sub>**. Sie werden alle bei 6.3–6.6 ppm detektiert. Die Signale des parallel stehenden  $\alpha$ -Phenylrings werden schwächer abgeschirmt. Das  $\alpha$ -H<sub>3</sub> am Pyrrolring wird wie in Komplex **14** deutlich abgeschirmt, ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden **P<sub>PC</sub>**-Liganden zeigt sich auch im Pyridin-Ring. Hier ist insbesondere die starke Entschirmung von  $\alpha$ -H<sub>6</sub> bemerkenswert, die einer merklichen Abschirmung von  $\alpha$ -H<sub>4</sub> entgegengesetzt ist. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einige Besonderheiten, die sich nicht auf die schlichte Unterscheidung zwischen einem chelatisierenden **P<sub>PC</sub>**-Liganden und einem einfach koordinierten **HP<sub>PC</sub>** zurückführen lassen. Hier sollen beispielhaft die Tieffeld-Verschiebungen von  $\alpha$ -C<sub>6</sub> sowie  $\alpha$ -C<sub>5</sub> erwähnt werden. Die zum nachfolgenden Vergleich aller **P<sub>PC</sub>**-Komplexe erstellte *Tabelle 6* dient zur besseren Übersicht.

Im IR-Spektrum von **15** ist deutlich eine  $\nu(\text{N-H})$  bei 3368  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten; das starke Signal des **P<sub>PC</sub>**-Liganden bei ca. 1380  $\text{cm}^{-1}$  wird für **HP<sub>PC</sub>-N** und **PP<sub>C</sub>-N,N'**, also doppelt beobachtet (1382 und 1373), während nur eine  $\nu(\text{C=N})$  bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  detektiert wird. Das Massenspektrum von **15** zeigt neben dem Molekülpeak bei  $m/z = 628$  auch eine Abspaltung von HCl ( $m/z = 592$ ) aus dem Molekül; ob hier das Proton von N<sub>3</sub>-H<sub>3</sub> stammt, ist aber unbestimmt.

### 2.2.3 Vergleich der **P<sub>PC</sub>**-Komplexe

Es ist gelungen, mit allen d<sup>6</sup>-Metallfragmenten die beabsichtigte *N,N'*-Koordination des Liganden **P<sub>PC</sub>** zu erreichen. Hierbei werden wie bei **P<sub>YIND</sub>** planare Amido-Imin-Metallacyklen ausgebildet. Stets wird die im freien **HP<sub>PC</sub>** coplanar zum restlichen Liganden angeordnete Phenylgruppe so verdrillt, dass eine pseudo-oktaedrische Koordination des Zentralatoms erreicht werden kann. Das Reaktionsverhalten von **HP<sub>PC</sub>** gegenüber den eingesetzten d<sup>8</sup>-Metallen unterscheidet sich von **HP<sub>YIND</sub>**. Mit den *cod*-Komplexen von Rh<sup>I</sup> und Ir<sup>I</sup> treten in verstärktem Maße Nebenreaktionen auf. Bei Pd<sup>II</sup> wird nicht der mit **P<sub>YIND</sub>** analoge verzernte Bis-**P<sub>PC</sub>**-Komplex gebildet, sondern PdCl(**P<sub>PC</sub>**)(**HP<sub>PC</sub>**) (**15**), dessen Stabilisierung vermutlich durch Wechselwirkungen der sperrigen Phenylgruppen mit dem jeweils anderen **P<sub>PC</sub>** erreicht wird. In *Tabelle 5* sind einige ausgewählte Struktur-Parameter der **P<sub>PC</sub>**-Komplexe einander gegenübergestellt.

**Tabelle 5:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **HP<sub>PC</sub>**, der Komplexe **10–13**, **15** und zum Vergleich **3**.

	<b>HP<sub>PC</sub></b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>15</b> <i>chelat./monod.</i>	<b>3</b>
M–N1		2.22	2.15	2.14	2.14	2.05 / 2.02	2.08
M–N2		2.21	2.14	2.16	2.15	2.06 / -	2.11
N1–C11	1.38	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36 / 1.38	1.38
C10–C11	1.41	1.39	1.39	1.39	1.38	1.39 / 1.41	1.45
N2–C10	1.37	1.37	1.36	1.37	1.37	1.36 / 1.37	1.37
N1–M–N2		77.3	78.8	79.6	78.8	83.2 / -	76.1
M–N1–C11		108.6	108.7	108.6	109.6	107.4 / 126.1	114.3
M–N2–C10		112.4	111.9	111.0	112.1	110.1 / -	115.3
N1–C11–C10	129.3	123.8	122.1	123.4	122.5	122.4 / 131.0	114.9
N2–C10–C11	119.6	116.9	116.6	116.7	116.4	116.7 / 123.9	113.8
Phenyl-Torsion N1–C1–C12–C13	–3.0	–28.0	39.6	38.3	–39.8	55.5 / –25.5	-

Die Geometrie von **P<sub>PC</sub>** ist stärker fixiert als die von **P<sub>YND</sub>**. Insbesondere der relativ rigide Abstand zwischen dem Pyridin-Ring und dem Pyrrol-Ring C10–C11 bewirkt zusammen mit den deutlich größeren Winkeln N1–C11–C10 und N2–C10–C11 im Liganden einen größeren Abstand der beiden Stickstoffatome voneinander. Dieser beträgt z.B. 2.70 Å in **11**, in **3** lediglich 2.58 Å. Trotz der kürzeren Bindungslängen innerhalb des Liganden bildet **P<sub>PC</sub>** also Komplexe, in denen das Zentralatom einen größeren Winkel N1–M–N1 ausbilden kann. Dass die Bindungen der Metallatome zum Stickstoff trotzdem größer sind als in **P<sub>YND</sub>** liegt daran, dass diese sonst der Basis des 5-Ecks, C10–C11, zu nahe kämen. Die d<sup>6</sup>-Komplexe sind untereinander sehr ähnlich, der Rhenium(III)-Komplex nimmt aufgrund des PPh<sub>3</sub>-Liganden wiederum eine Sonderstellung ein. Die geometrischen Veränderungen von **HP<sub>PC</sub>** durch Deprotonierung und Komplexierung sind viel einheitlicher als die im **P<sub>YND</sub>**. Die Abstände zwischen Pyrrol-Stickstoff und C11 sowie C10–C11 werden geringfügig verkürzt, die Winkel des Metallacyclus deutlich verkleinert. Das koordinierende **P<sub>PC</sub>** verhält sich also weder wie ein Chinolin mit anneliertem Pyrrol, noch wie ein Indol mit anneliertem Pyridin-Ring, sondern wie ein 2-(2'-Pyrrolyl)pyridin

mit einer olefinischen Brücke C4=C5. Diese Brücke kann durch entsprechende Winkeldeformationen im zentralen Ring so verändert werden, dass die Bindung von C4=C5 selbst in den Komplexen nicht verändert werden muss, sondern lediglich die Winkel zum Ring. Dies kann nicht nur in der Richtung einer Verkleinerung des Chelat-1,4-Systems wie in den d<sup>6</sup>-Komplexen, sondern auch in umgekehrter Weise geschehen, wie die Vergrößerung dieser Winkel im monodentaten **HPpC** des Komplexes **15** zeigt.

**Tabelle 6:** Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale [ppm] von **HPpC** sowie der Komplexe **10–15**.

	<b>HPpC</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b> <i>chelat./monod.</i>
C2	124.4	124.0	123.5	123.9	122.8	-	124.6 / 126.7
H3	6.99	6.71	6.77	6.82	6.76	6.38	6.35 / 6.96
C3	100.7	103.4	103.2	102.7	101.2	103.5	102.1 / 101.1
C3A	127.4	130.3	128.5	128.7	127.6	-	127.5 / 126.9
H4	7.77	7.61	7.71	7.77	7.77	7.66	7.75 / 7.79
C4	120.9	123.2	123.2	123.6	122.7	123.1	123.7 / 122.9
H5	7.44	6.99	7.12	7.18	7.18	7.13	7.25 / 7.36
C5	118.6	115.7	114.8	115.0	114.7	115.3	116.5 / 120.8
C6	137.2	143.1	138.8	138.3	137.0	-	143.7 / 135.4
C7	137.3	151.3	151.3	-	148.0	-	149.9 / 139.0
C7A	131.0	144.4	143.3	-	-	-	144.3 / 131.4
C1'	131.5	137.9	138.8	138.3	-	-	137.5 / 128.3
H2' und H6'	7.71	7.82	8.01	8.06	7.96	7.48	6.99 / 6.57
C2' und C6'	124.6	129.3	128.9	128.8	128.4	127.6	*
H3' und H5'	7.38	7.52	7.44	7.45	7.43	ca. 7.33	7.05 / 6.34
C3' und C5'	128.8	128.4	128.4	128.4	127.4	129.3	*
H4'	7.28	7.38	7.29	7.30	7.30	ca. 7.33	7.13 / 6.53
C4'	126.9	126.8	126.4	126.4	125.7	127.0	125.9 und 128.0
H4''	8.19	7.99	8.12	8.21	8.14	8.16	8.37 / 8.04
C4''	135.8	136.3	135.8	136.4	135.9	138.0	138.6 / 139.9
H5''	7.30	6.99	7.28	7.34	7.31	7.14	7.31 / 7.22
C5''	119.1	118.1	117.7	118.3	117.4	117.0	117.7 / 118.7
H6''	8.74	8.50	8.64	8.63	8.56	7.72	8.91 / 9.38
C6''	147.5	148.3	147.8	147.0	145.6	143.5	147.9 / 152.8

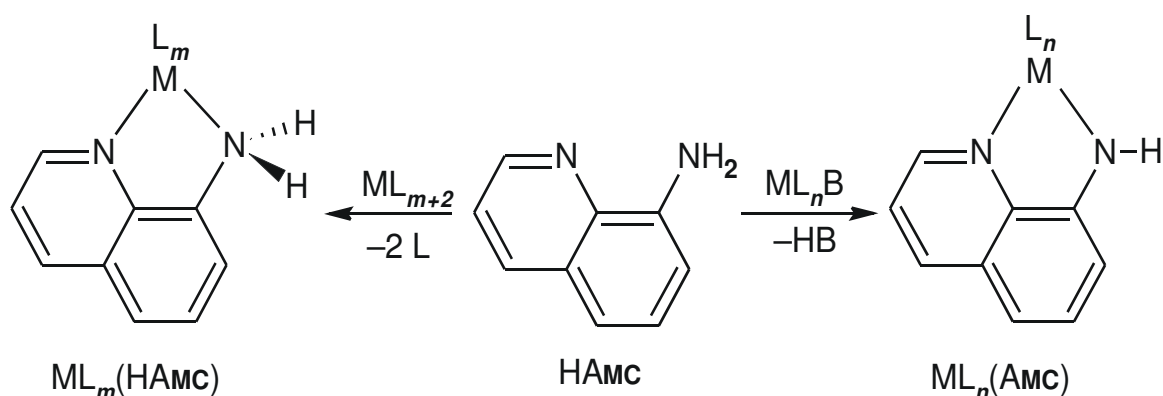
\*) Die Signale der *ortho*- und *meta*-Ph liegen bei  $\delta = 129.0, 127.6, 126.4, 125.1$  ppm. Eine genaue Zuordnung war aus den Daten nicht möglich.

Die NMR-Daten vervollständigen das einheitliche Bild der  $d^6$ -**P<sub>PC</sub>**-Komplexe **10–13**. Interessanterweise wird durch die Übergangsmetalle in keinem der  $d^6$ -Komplexe ein Ausgleich zwischen dem elektronenarmen Pyridin-Ring und dem elektronenreichen Pyrrol-System induziert. Eine generelle deutliche Abschirmung wird hier nur für die "Brücke", nämlich bei H5 beobachtet, auch die abschirmenden Effekte einer Komplexierung mit  $d^8$ -Fragmenten bewirken in erster Linie eine Hochfeld-Verschiebung an H3, H4 und H5. Die Auswirkungen auf den Pyridin-Ring sind deutlich von der weiteren Umgebung beeinflusst, wie der Vergleich des H6"-Signals des Rh<sup>I</sup>-Komplexes **13** mit 7.72 ppm gegenüber dem isoelektronischen Pd<sup>II</sup>-Komplex **15** mit 8.91 ppm bzw. 9.38 ppm zeigt.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, dass die geometrischen Unterschiede zwischen den beiden ersten betrachteten Amido-Imin-Liganden **P<sub>YIND</sub>** und **P<sub>PC</sub>** mehr zur Unterschiedlichkeit der erhaltenen Komplexe beitragen als dies die Variation der Metallzentren vermag. Während alle  $d^6$ -Komplexfragmente wie beabsichtigt mit beiden *N*-Donatoren in einer 1,4-Relation verknüpft werden, macht sich bei den  $d^8$ -Fragmenten mit **P<sub>PC</sub>** schon dessen größerer sterischer Anspruch im Vergleich zu **P<sub>YIND</sub>** bemerkbar.

## 2.3 Komplexe mit 8-Aminochinolin (HAMC)

Der Ligand 8-Aminochinolin ist kommerziell erhältlich, eine mögliche Laborsynthese verläuft ausgehend von 2-Nitroanilin mit Glycerin über eine *Skraup*-Chinolinsynthese zum 8-Nitrochinolin, bei dem anschließend die Nitro-Gruppe reduziert wird.<sup>[67]</sup> Anders als die beiden zuvor dargestellten Liganden hat **HAMC** die Möglichkeit, in zwei unterschiedlichen Formen als 1,4-Chelatligand zu koordinieren. Wie in *Schema 5* dargestellt kann es sowohl als neutraler Amin-Imin-Ligand an ein Metallzentrum binden als auch nach Deprotonierung des Amin-Stickstoffs als monoanionischer Amido-Imin-Ligand.



**Schema 5:** Reaktion von 8-Aminochinolin zu Amin-Imin-Komplexen  $ML_m(\text{HAMC})$  und Amido-Imin-Komplexen  $ML_n(\text{AMC})$ .

### 2.3.1 Bekannte Komplexe von **HAMC** und **AMC**

In der Literatur sind Komplexe des einfach zugänglichen 8-Aminochinolins in verschiedenen Zusammenhängen beschrieben worden. Auf diese soll kurz eingegangen werden, um die Bandbreite eines so einfachen wie interessanten Liganden wie **AMC** zu verdeutlichen. Eine Kristallstruktur von **HAMC** ist bekannt,<sup>[68]</sup> und es wurden schon früh Versuche unternommen, mit späten Übergangsmetallen **HAMC**-Komplexe zu erhalten. Schon 1963 stellten *Gustin* und *Sweet*<sup>[69]</sup> eine Methode zur Bestimmung geringer Palladium-Konzentrationen in wässriger Lösung vor, bei der die Komplexe  $[\text{Pd}(\text{HAMC})_2]\text{Cl}_2$  und  $\text{Pd}(\text{AMC})_2$  UV-spektroskopisch detektiert werden. Zu Komplexen der 3d-Übergangsmetalle Eisen bis Zink mit einem oder mehreren **HAMC**-Liganden sind spektroskopische Daten verfügbar.<sup>[70,71]</sup> Deren schwerere Homologe

wurden punktuell mit unterschiedlicher Zielsetzung untersucht, wie nachfolgend dargestellt wird. Komplexe von Rhenium(I) sind völlig unbekannt, lediglich zu Rhenium(III) und -(V) liegt eine Untersuchung<sup>[72]</sup> mit kristallographischen Daten dreier **AMC**-Komplexe vor. Ruthenium(II)-Komplexe mit **HAMC** werden in insgesamt drei Berichten<sup>[73,74,75]</sup> diskutiert, in letzterer werden zwei Kristallstrukturen mit chelatisierendem **HAMC**- neben Cl-, CO-, PPh<sub>3</sub>- und einem Silyl-Liganden an Ruthenium(II) diskutiert. Sowohl einfache<sup>[73]</sup> Rhodium(III)-Komplexe mit **HAMC** sind vorgestellt worden als auch in neuerer Zeit solche Rh<sup>III</sup>-Acyl-Komplexe mit **HAMC** als Hilfsliganden, die aus der Reaktion von Rhodium(I)-Edukten durch oxidative Addition eines Aldehyds hervorgehen.<sup>[76,77]</sup> Es ist allerdings noch kein Rh<sup>III</sup>-(H)**AMC**-Komplex strukturell charakterisiert worden. Zwei Kristallstrukturen von Iridium(III)-Komplexen mit *N*-substituiertem **HAMC** sind literaturbekannt,<sup>[50]</sup> die Untersuchungen an Rhodium und Iridium konzentrieren sich aber auf die d<sup>8</sup>-Systeme. So sind Reaktionen von **HAMC** mit cod-Komplexen<sup>[78]</sup> und CO-Komplexen<sup>[79]</sup> von Rh<sup>I</sup> und Ir<sup>I</sup> schon länger bekannt. Auch zu diesen Komplexen existieren aber keine Kristallstrukturen und auch von den Palladium(II)-Komplexen ist nur eine einzige Röntgenstrukturanalyse mit (Me)PhCH-**AMC** als Ligand bekannt.<sup>[80]</sup>

Trotz dieser Zahl an Arbeiten mit den Liganden **HAMC** und **AMC** bleiben doch Lücken, wenn man die schwereren d<sup>6</sup>- und d<sup>8</sup>-Übergangsmetalle betrachtet.

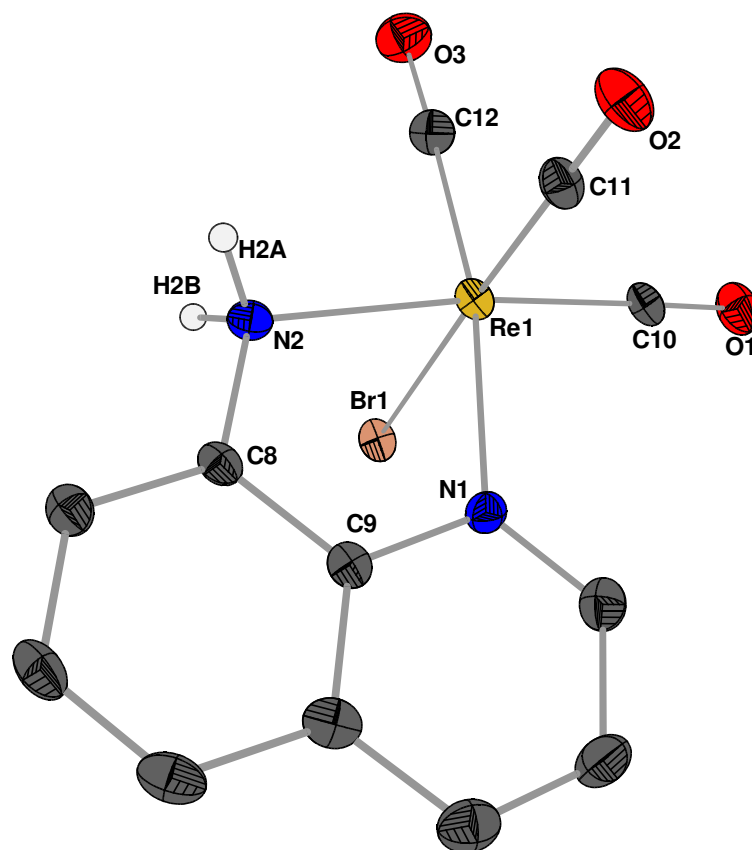
### 2.3.2 *HAMC- und AMC-Komplexe mit d<sup>6</sup>-Metallen*

Mit den schon zuvor beschriebenen, relativ unempfindlichen d<sup>6</sup>-Fragmenten ist **HAMC** in der Lage, neutrale und kationische **HAMC**-Komplexe zu bilden – selbst wenn man nur ein **HAMC**-Molekül je Zentralatom anbietet. Nach Deprotonierung werden sowohl neutrale als auch kationische, einkernige und zweikernige **AMC**-Komplexe detektiert, die sich z.T. nebeneinander in Lösung bilden. Dies erschwert naturgemäß die Vergleichbarkeit der gebildeten Strukturen und der spektroskopischen Daten. Da zudem noch deutliche Unterschiede im Löslichkeitsverhalten der Komplexe auftraten – einige der beschriebenen Komplexe sind in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unlöslich bzw. schwerlöslich, sodass die Konzentrationen der Komplexe für NMR-Untersuchungen nicht ausreichen – muss bei der Diskussion und dem Vergleich der Daten entsprechend sorgfältig vorgegangen werden.

### 2.3.2.1 Rhenium(I)

Bei der Reaktion von **HAMc** mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  werden in Toluol zwei CO- durch den 4-Elektronen-Liganden **HAMc** ersetzt, es ist nicht wie in den **PYND**- und **PPC**-Komplexen notwendig, Bromid abzuspalten. Somit wird die stabile  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Stufe erreicht, welche auch in Form des Komplexes  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{HAMc})$  (**16**) kristallisiert werden konnte. Die in *Abbildung 29* dargestellte Struktur weist einen völlig planaren Metallacyclus  $\text{Re1-N1-C9-C8-N2}$  auf. Die oktaedrische Umgebung am Rhenium-Zentrum ist merklich deformiert ( $\sigma_{90}(12) = 6.22^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 4.69^\circ$ ),<sup>[63]</sup> was nicht nur auf den Winkel am Metallacyclus  $\text{N1-Re1-N2}$  von  $76.8^\circ$  zurückzuführen ist. Auch die übrige Umgebung am  $\text{Re}^I$  ist deutlich verzerrt. Der Grund hierfür ist in den H-Brückenbindungen zu suchen, welche im Kristall jeweils zwei Moleküle zu einer "Übereinheit" verbinden. Zwischen den beiden Brom-Liganden der Moleküle und je einem der N-H bestehen Wasserstoff-Brückenbindungen, die beiden übrigen N-H dieser dimeren Einheit binden zu zwei weiteren Dimeren etc.





**Abbildung 29:** ORTEP-Darstellung von **16** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-N1 2.173(5), Re1-N2 2.205(4), N1-C9 1.389(7), C8-C9 1.409(7), N2-C8 1.443(7), Re1-Br1 2.6414(7), Re1-C10 1.917(6), Re1-C11 1.896(6), Re1-C12 1.917(6), C10-O1 1.147(7), C11-O2 1.153(7), C12-O3 1.147(7); N1-Re1-N2 76.83(16), Re1-N1-C9 117.9(5), Re1-N2-C8 112.9(3), N1-C9-C8 118.3(5), N2-C8-C9 116.8(5), N1-Re1-C12 169.6(2), N2-Re1-C10 173.4(2), Br1-Re1-C11 176.28(17), N1-Re1-C10 98.9(2), N1-Re1-C11 93.8(2), N1-Re1-Br1 82.56(12), N2-Re1-C11 95.7(2), N2-Re1-C12 92.8(2), N2-Re1-Br1 82.71(12), Br1-Re1-C10 91.83(17), Br1-Re1-C12 95.67(18), C10-Re1-C11 89.5(2), C10-Re1-C12 91.4(2), C11-Re1-C12 87.8(3). Torsionswinkel N1-C9-C8-N2 -0.1(7). Nur eines von zwei unabhängigen, sehr ähnlichen Molekülen der asymmetrischen Einheit ist dargestellt. Beide an N2 gebundene H-Atome weisen eine Wasserstoffbrücke auf: N2-H2A 0.92, Br1#-H2A 2.45, Br1#-N2 3.371(5), N2-H2B-Br1# 177.4 zum symmetrieäquivalenten Br1# ( $3/2-x$ ,  $1/2+y$ ,  $z$ ); N2-H2B 0.92, Br2-H2B 2.51, Br2-N2 3.407(5), Br2-H2B-N2 163.4 zum Br2 im zweiten unabhängigen Molekül.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** (in Aceton- $d_6$ ) zeigt, dass die im Kristall beobachtete dimere Struktur in Lösung keinen Bestand hat. Es tritt nur eine relativ scharfe  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz für N-H bei 3.75 ppm auf, die für ein tetraedrisches N-Atom und gegen einen allzu leichten H/D-Austausch spricht (Signalintensität). Da lediglich ein Spektrum in Aceton vorliegt, sollte bei der

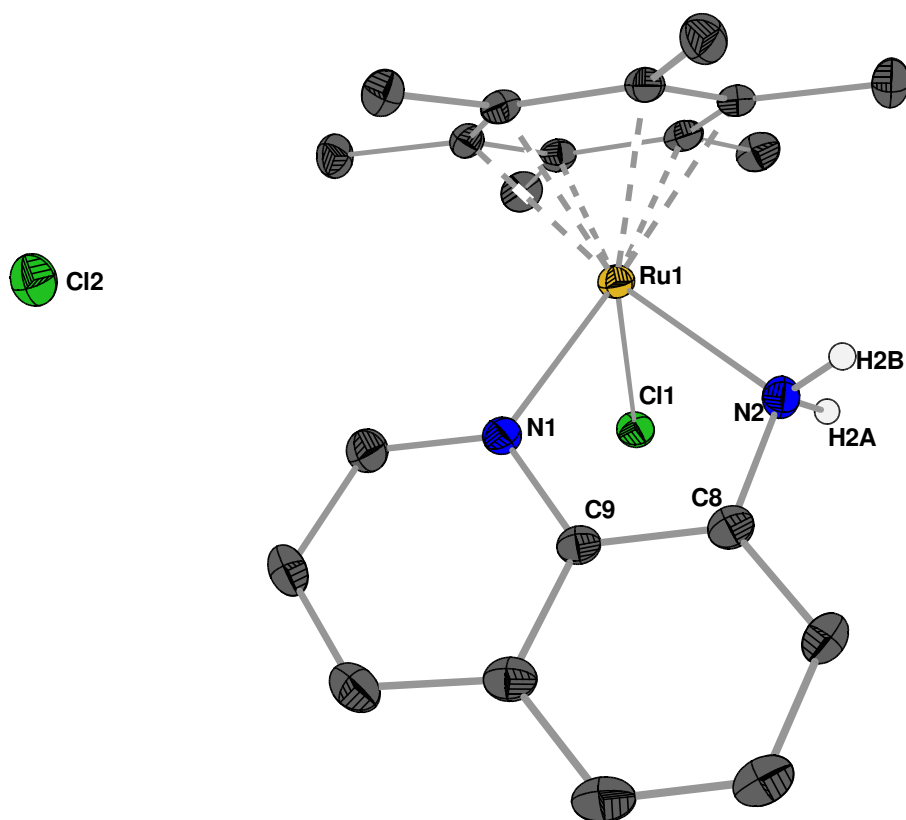
Betrachtung der weiteren  $^1\text{H}$ -Resonanzen die Zusammenstellung in *Tabelle 7* verwendet werden, die in Kapitel 2.3.4 die NMR-Daten aller **HAMc**- und **AMc**-Komplexe enthält. Beim  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16** wird deutlich, dass alle Signale von **HAMc** deutlich durch die Komplexierung beeinflusst werden. Für die vier Atome C2, C7 C8 und C8A in 1,3-Position zum Metall werden Tieffeld-Verschiebungen um 8–15 ppm beobachtet, aber auch die fünf entfernteren C-Atome erfahren noch Tieffeld-Verschiebungen um durchschnittlich 6 ppm. Hierbei fällt die Entschirmung von C5 von 115.7 auf 128.3 ppm besonders deutlich aus. Das Elektronenpaar des Amin-Stickstoffs wird also vollständig zur Bindung an das Metallzentrum benötigt, die bisher dadurch abgeschirmten Atome C5 und C7 zeigen jetzt "normalere" Verschiebungen im aromatischen System.

Das IR-Spektrum von **16** weist das für eine lokale Symmetrie  $C_s$  erwartete Signalmuster der drei CO auf: Neben einem scharfen Signal bei  $2029\text{ cm}^{-1}$  (A'), welches vom CO gegenüber dem mäßig guten Donor Br1 hervorgerufen wird, gibt es zwei weitere stärkere und breitere Signale bei  $1912\text{ cm}^{-1}$  (A') und  $1872\text{ cm}^{-1}$  (A''), die den Schwingungen der beiden anderen CO-Liganden zuzuordnen sind.

### 2.3.2.2 Ruthenium(II)

Die Spaltung des dimeren  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  führt mit **HAMc** zur Bildung des kationischen Komplexes  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HAMc})]^+\text{Cl}^-$  (**17**). Die mögliche HCl-Eliminierung blieb demnach aus, eine nachträgliche Deprotonierung zum entsprechenden **AMc**-Komplex konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. **17** kristallisiert zusammen mit einem Lösemittelmolekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in roten Plättchen aus.

Die Kristallstruktur zeigt einen planaren 5-Ring, die Abstände von Ruthenium(II) zu den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 sind deutlich voneinander verschieden, die Winkel der beiden Stickstoffatome N1/N2–Ru1–Cl1 liegen deutlich unter  $90^\circ$ . Eines der Wasserstoffatome bildet eine H-Brücke zu Cl2 (in *Abbildung 30* nicht dargestellt), welche anscheinend auch in der relativ unpolaren Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von Bedeutung ist.



**Abbildung 30:** ORTEP-Darstellung von **17** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1-N1 2.101(3), Ru1-N2 2.148(3), Ru1-Cl1 2.4202(9), N1-C9 1.381(5), C8-C9 1.405(6), N2-C8 1.442(5); Cl1-Ru1-N1 83.79(9), Cl1-Ru1-N2 83.32(11), N1-Ru1-N2 78.66(13), Ru1-N1-C9 115.1(2), Ru1-N2-C8 111.8(2), N1-C9-C8 117.6(3) N2-C8-C9 116.6(3). Torsionswinkel N1-C9-C8-N2 1.7(5). Ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je Formeleinheit ist in der Darstellung nicht enthalten. Wasserstoffbrücke: N2-H2B 0.84(5), Cl2#-H2B 2.40(5), Cl2#-N2 3.218(4), N2-H2B-Cl2# 163(5) zum symmetrieäquivalenten Cl2# (1+x, y, z).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden zwei stark unterschiedliche chemische Verschiebungen der beiden N-H bei 9.91 ppm und 4.80 ppm beobachtet. Der Abstand Cl1-H2A von 2.80 Å und für eine H-Brücke ungeeignete Winkel N2-H2A-Cl1 (100.5°) in der Molekülstruktur sprechen gegen eine intramolekulare H-Brücke und für eine Wechselwirkung zum Cl2. Bei den anderen <sup>1</sup>H-Signalen fällt zunächst die deutliche Entschirmung an H7 um +1.73 ppm auf, die sich auch weiter bei H6 (+0.35 ppm) und H5 (+0.64 ppm) fortsetzt. Auch die drei Protonen im Pyridin-Ring werden um je etwa 0.3 ppm Tieffeld-verschoben. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist eine generelle Tieffeld-Verschiebung zu beobachten, die sich wie schon bei **16** diskutiert an C7

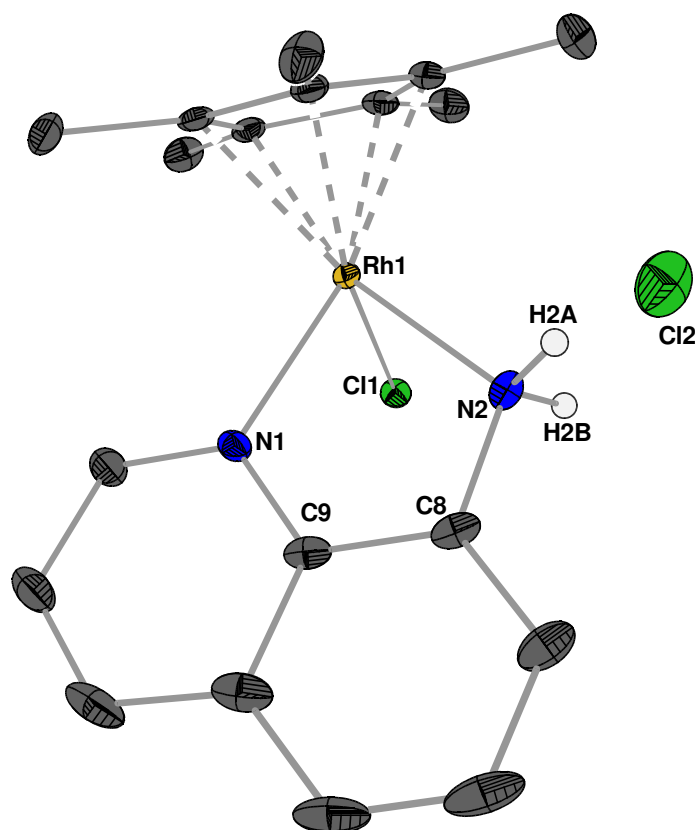
(+13.2 ppm) und C5 (+10.4 ppm) am deutlichsten bemerkbar macht. Interessanterweise ist an C8A nur eine minimale Veränderung von +0.8 ppm zu beobachten, das Signal für C8 wurde nicht aufgelöst.

Das DEI-Massenspektrum von **17** zeigt neben dem Molekülpeak für das Kation  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HAMc})]^+$  auch Signale für die Abspaltung von HCl sowie nachfolgend von HCN aus dem Komplex (vgl. Experimenteller Teil).

### 2.3.2.3 Rhodium(III)

Analog zum o.g. Kapitel wird auch die Verbindung  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{HAMc})]^+\text{Cl}^-$  (**18**) erhalten. Bei Zugabe von  $\text{NEt}_3$  während der Reaktion ist es allerdings möglich, **HAMc** am Komplex zu deprotonieren und somit zu zwei strukturisomeren  $\text{Rh}(\text{AMc})$ -Komplexen **19a** und **19b** zu gelangen.

Komplex **18** bildet aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan kompakte, orangerote Kristalle, deren Strukturlösung das in *Abbildung 31* dargestellte Bild ergibt. **HAMc** bildet mit dem  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Zentrum einen planaren Fünfring, wobei der Abstand  $\text{Rh1-N1}$  mit 2.09 Å deutlich kürzer ausfällt als  $\text{Rh1-N2}$  (2.13 Å). Die beiden Winkel  $\text{N1/2-Rh1-Cl1}$  sind wieder größer als in **17**, nämlich ca. 86°, auch in **18** wird eine Wasserstoffbrücke zwischen N2, einem der beiden H-Atome (H2A) und dem Chlorid-Anion beobachtet.



**Abbildung 31:** ORTEP-Darstellung von **18** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.090(3), Rh1-N2 2.133(2), Rh1-Cl1 2.4184(8), N1-C9 1.364(4), C8-C9 1.402(4), N2-C8 1.442(4); Cl1-Rh1-N1 86.10(6), Cl1-Rh1-N2 86.22(7), N1-Rh1-N2 79.17(11), Rh1-N1-C9 114.76(19), Rh1-N2-C8 111.22(18), N1-C9-C8 118.2(3) N2-C8-C9 116.5(3). Torsionswinkel N1-C9-C8-N2 3.6(4). Ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je Formeleinheit ist nicht enthalten. Wasserstoffbrücke: N2-H2A 0.92(3), Cl2-H2B 2.28(3), Cl2-N2 3.163(3), N2-H2B-Cl2# 161(3).

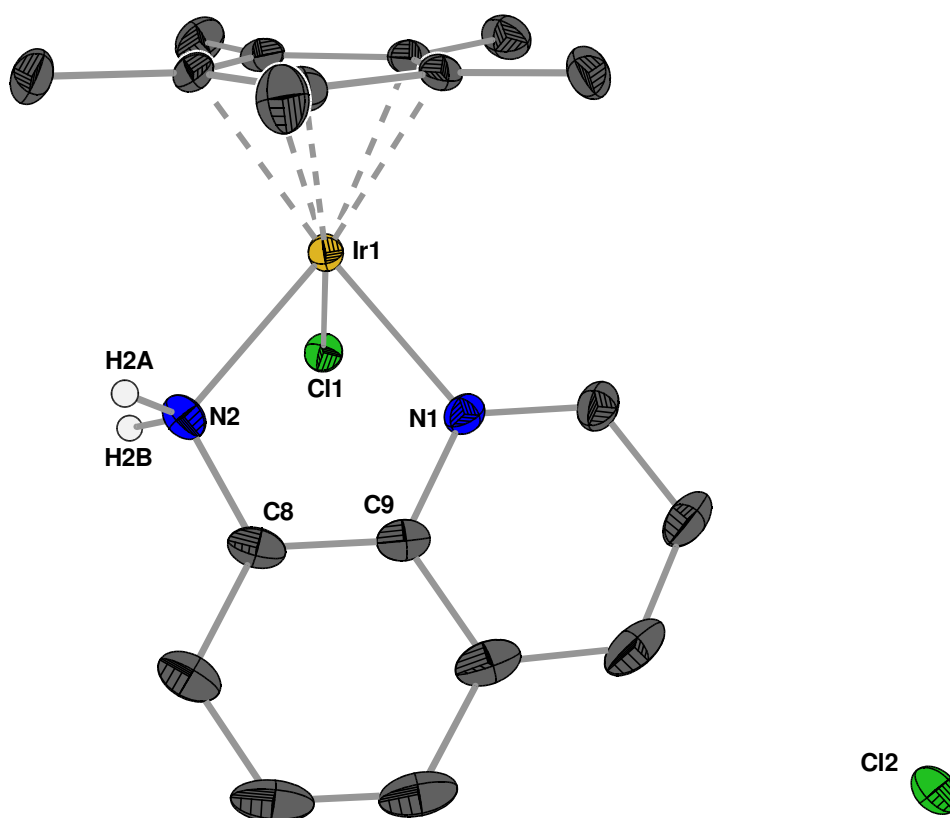
Diese Wasserstoffbrücke erklärt das Auftreten von zwei unterschiedlichen Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 10.59 ppm und 4.77 ppm; sie zeigen eine <sup>2</sup>J<sub>HRh</sub>-Kopplung von 11 Hz. Bei den weiteren Signalen von **18** sind die schon zuvor erwähnte Tieffeld-Verschiebung an H7 ("nur" +1.50 ppm) und H5 (+0.67 ppm), die simultane Entschirmung der entsprechenden <sup>13</sup>C-NMR-Signale und die nur sehr schwache Entschirmung an C8 (+2.3 ppm) und C8A (+0.5 ppm) erwähnenswert. Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum wird neben dem Signal *m/z* = 417 für den Molekülpeak [RhCp\*Cl(HAMc)]<sup>+</sup> auch eines für die Abspaltung von HCl (*m/z* = 381) beobachtet.

Nach Deprotonierung von HAMc werden zwei isomere Produkte gleichberechtigt

nebeneinander erhalten: Spaltet man das durch die Wasserstoffbrücke in **18** leicht zu abstrahierende Proton zusammen mit Cl<sub>2</sub> ab, so erhält man den neutralen Komplex RhCp\*Cl(AMc) (**19a**). Dieser steht in Lösung jedoch offensichtlich im Gleichgewicht mit einer kationischen Spezies, nämlich dem dimeren Komplex [RhCp\*(μ-AMc)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**19b**). Bei letzterem verbrückt das deprotonierte Stickstoff-Atom zwei Metallzentren, ist also eine μ<sub>2</sub>-Amido-Funktion, während der Imin-Stickstoff nur an eines der beiden Metallzentren bindet. Weder von **19a** noch von **19b** konnten ausreichend gute Kristalle für die Röntgenstrukturbestimmung erhalten werden, es liegt aber die Struktur des zu **19b** analogen Iridium-Komplexes **21b** vor (*Abbildung 33*). Eine Trennung der beiden isomeren Komplexe war nicht erfolgreich, die nachfolgende Interpretation muss also entsprechend kritisch betrachtet werden. Zur Unterstützung der Bildung von **19b** sollte es möglich sein, das in **19a** gebundene Chlor-Atom durch ein geeignetes Gegenion, auszutauschen (AgOTf). Die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnten den beiden Komplexen erfolgreich aufgrund der Kopplungen zugeordnet werden. Ausgehend von **18** tritt in **19a** eine leichte Hochfeld-Verschiebung an H5 (−0.09 ppm), H6 (−0.09 ppm) und H7 (−0.15 ppm) auf, während die anderen Signale unverändert bleiben. **19a** ist also besser als **18** in der Lage, vom jetzt wieder freien p-Orbital am sp<sup>2</sup>-N-Atom Elektronendichte zum Ring zu verlagern. Dies gelingt zwar nur recht eingeschränkt, der Vergleich mit **19b** (und **21b**) zeigt, dass dort die Benutzung beider N-Orbitale zur gegenteiligen Tendenz führt. Hier wird H7 im Vergleich zu **18** noch weiter entschirmt (+0.29 ppm) und auch im Pyridin-Ring wird H2 stark zu tiefem Feld (+1.8 ppm) verschoben. Bei den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen der Lösung von **19a** und **19b** wurde keine Zuordnung getroffen, da diese zwar die korrekte Anzahl ordentlich getrennter Signale ergeben, aber eine Zuordnung hier völlig zweifelhaft bliebe. Die Signale sind in *Tabelle 7* zusammen mit den zugeordneten <sup>1</sup>H-NMR-Signalen und den anderen Komplexen aufgeführt.

#### 2.3.2.4 Iridium(III)

Durch Reaktion von Ir<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> mit HAmc in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei **18** quantitativ der ionische Komplex [IrCp\*Cl(HAmc)]Cl (**20**) (vgl. *Abbildung 32*) dargestellt. In diesem bildet Ir1 über die beiden N-Atome des Liganden einen planaren 5-Ring aus, in dem die Bindung zum sp<sup>2</sup>-Imin deutlich kürzer ist als die zum sp<sup>3</sup>-Amin (Ir1–N1: 2.09 Å, Ir1–N2: 2.14 Å).

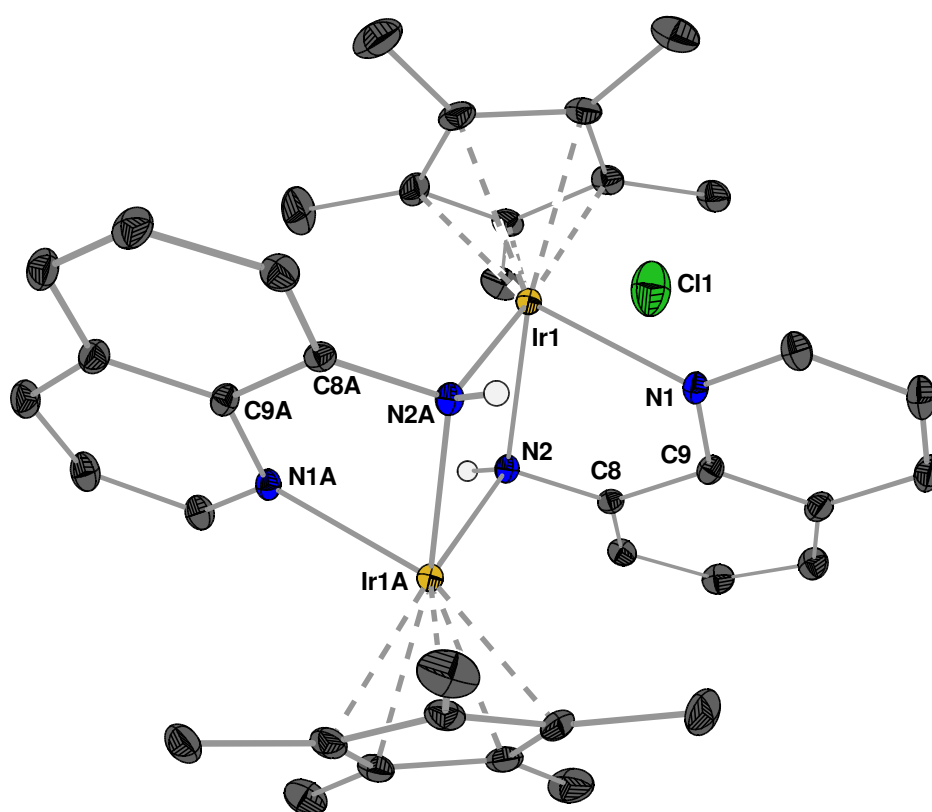


**Abbildung 32:** ORTEP-Darstellung von **20** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.093(4), Ir1-N2 2.138(4), Ir1-Cl1 2.4199(12), N1-C9 1.376(6), C8-C9 1.395(7), N2-C8 1.439(7); Cl1-Ir1-N1 84.78(10), Cl1-Ir1-N2 84.10(12), N1-Ir1-N2 78.68(16), Ir1-N1-C9 114.7(3), Ir1-N2-C8 112.1(3), N1-C9-C8 118.4(4) N2-C8-C9 116.0(4). Torsionswinkel (°): N1-C9-C8-N2 3.5(7). Ein halbes Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  je Formeleinheit ist nicht enthalten. Wasserstoffbrücke: N2-H2A 0.85(5), Cl2#-H2B 2.33(5), Cl2#-N2 3.149(4), N2-H2B-Cl2# 162(5) zum symmetrieäquivalenten Cl2# (1-x, 1-y, -z).

Die beiden Winkel des  $\text{HAmc}$ -Liganden zu Cl1 sind mit rund  $84.5^\circ$  merklich kleiner als die in **18**; auch in **20** tritt eine starke Wasserstoffbrücke zwischen einem der beiden N-H und dem Gegenion Cl2 auf. Die Löslichkeit von **20** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ist relativ gering; für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde daher  $\text{MeOH-}d_4$  als Lösemittel eingesetzt. Dies führt zu einigen Verschiebungen der Signallagen im  $^1\text{H-NMR}$ , so wird etwa das Signal für H7 durch das stärker wechselwirkende Lösemittel zu höherem Feld verschoben. Die N-H-Resonanzen sind durch den Austausch mit dem Lösemittel nicht mehr zu erkennen. In *Tabelle 8* lassen sich die Lösemittelleffekte von den durch die Komplexbildung erreichten Verschiebungen relativ leicht unterscheiden, wenn man die Signale der Komplexe **16**, **18** und **20** vergleichend betrachtet.

Wird während der Reaktion von  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  mit **HAmc** eine stöchiometrische Menge  $\text{NEt}_3$  zugesetzt, so resultieren die **Amc**-Komplexe **21**. Wie bei **19** treten auch hier zwei isomere Formen auf; in *Abbildung 33* ist das zweite Isomere **21b** gezeigt. In diesem inversionssymmetrischen Komplex ist jedes der zwei Iridium-Atome von  $\text{Cp}^*$  und drei N-Atomen umgeben. Zwei **Amc**-Liganden binden jeweils über den Imin-Stickstoff N1 des Pyridin-Rings an Ir1, während der Amido-Stickstoff N2 die beiden Iridium-Zentren verbrückt. Der Ladungsausgleich wird durch zwei Chlorid-Ionen (Cl1) bewerkstelligt. Der Komplex weist demzufolge eine treppenartige Struktur aus zwei 5-Ringen und dem zentralen 4-Ring Ir1–N2–Ir1A–N2A auf. Die 5-Ring-Metallacyklen (Ir1–N1–C9–C8–N2) sind nicht planar und liegen mit einem deutlichen Winkel von  $34.6^\circ$  in einer "Briefumschlag"-Konformation vor. Zwischen der durch N1–Ir1–N2 gebildeten Ebene und dem 4-Ring Ir1–N2–Ir1A–N2A liegt praktisch ein rechter Winkel ( $91.4^\circ$ ) vor. Der Amido-Stickstoff N2 ist in der Struktur klar pyramidalisiert, die beiden Wasserstoffatome an N1 sind in der Molekülstruktur frei isotrop verfeinert. Man kann die Bindung N2–Ir1 (und N2–Ir1A) folglich als  $\sigma$ -Bindung eines  $\text{sp}^3$ -N-Atoms beschreiben. Es handelt sich damit um einen anionischen  $4e^-$ -Donor, formal ist der  $\mu_2$ -Amido-Ligand isolobal zu einem  $\mu_2$ -Chlorido-Liganden. Insgesamt werden den beiden Metallatomen also sechs Elektronen durch  $\mu$ -**Amc** zur Verfügung gestellt. Die beiden Anionen Cl1 sind durch je eine Wasserstoffbrücken-Bindung zum Amido-H an N2 bzw. N2A verknüpft. Der Abstand N2A–Cl1 von  $3.3 \text{ \AA}$  ist etwas länger als der in **18**. Das andere Isomere von **21** liegt als Monomer vor und ist als **21a** in Lösung neben dem dimeren **21b** präsent, es handelt sich um monomeres  $\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{Amc})$  (**21a**), bei welchem – ausgehend von der Molekülstruktur von **21b** – die Amido-Brücke N2 geöffnet wird und Cl1 an das Zentralatom Ir1 koordiniert. Ob sich in der Reaktion zunächst aus dem dimeren  $\text{Ir}_2\text{Cl}_4\text{Cp}^*_2$  der dimere Komplex **21b** bildet und dann durch Eintritt von Cl1 gespalten wird oder ob zunächst monomeres **21a** gebildet wird und dieses unter Austritt der Chlorid-Ionen dimerisiert, lässt sich aus den gewonnenen Daten nicht ableiten. Bei der Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung oder durch Auflösen von primär gebildetem **21b** und erneuter Kristallisation werden neben den orangefarbenen Kristallen von **21b** auch violette Kristallnadeln von **21a** in etwa gleichem Mengenverhältnis gebildet. Von diesen konnte jedoch trotz mehrerer Versuche keine ausreichende Kristallqualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.





**Abbildung 33:** ORTEP-Darstellung von **21b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Dimere ist inversionssymmetrisch. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.111(3), Ir1-N2 2.122(3), Ir1-N2A 2.146(3), N1-C9 1.381(4), C8-C9 1.414(5), N2-C8 1.416(4); N1-Ir1-N2 76.42(11), N1-Ir1-N2A 86.04(11), N2-Ir1-N2A 78.55(11), Ir1-N1-C9 110.7(2), Ir1-N2-C8 107.2(2), N1-C9-C8 115.5(3) N2-C8-C9 115.0(3) Ir1-N2-Ir1A 101.45(11), Ir1A-N2-C8 116.0(2). Torsionswinkel N1-C9-C8-N2 10.1(4). Der 5-Ring Ir1-N1-C9-C8-N2 liegt in "Briefumschlag"-Konformation vor, Interplanarwinkel zwischen Ligand und Ebene N1-Ir1-N2 ist 34.61°, der Pyridinring im **A<sub>mc</sub>**-Ligand ist etwas aus der Ebene herausgedreht. Zwischen Ligandebene und dem 4-Ring beträgt der Winkel 75.89°, zwischen 4-Ring und Ebene N1-Ir1-N2 91.35°. Vier Moleküle CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je Formeleinheit sind nicht enthalten und nur eines der beiden symmetrieäquivalenten Chlorid-Ionen gezeigt. Wasserstoffbrücke: N2A-H2 0.73(4), Cl1-H2A 2.63(4), Cl1-N2A 3.330(4), N2A-H2-Cl1 162(4).

Das NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt stets Signale beider Spezies **21a,b**. Dies erschwert die Zuordnung der einzelnen Signale, die Isolierung eines der beiden Komplexe ist aber nur durch Variation von Lösemittel oder Gegenion vorstellbar, was durch die Lösemittel-Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-Signale wiederum die Vergleichbarkeit beeinträchtigt. Die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhaltenen NMR-Signale sind in *Tabelle 8* aufgeführt und den beiden Spezies zugeordnet. Man erkennt dort auch

die Übereinstimmung zwischen den o.g. Rhodium- (**19a,b**) und Iridiumkomplexen (**21a,b**). Im monomeren **21a** sind die Signale für H7 (7.62 ppm) und H5 (7.43 ppm) deutlich weniger stark zu tiefem Feld verschoben als in den Amin-Komplexen **16–18** und **20**. Dies liegt daran, dass in **21a** N2 wie **HAMc** noch ein freies Elektronenpaar besitzt, dessen Wechselwirkung mit dem aromatischen System zu einem Hochfeld-shift von H7 und H5 führt. Insofern ist für **21a** eine planare Umgebung von N2 und somit ein planarer Metallacyclus zu erwarten. In **21b** wird dieses freie Elektronenpaar für die Koordination an das zweite Iridium-Atom benötigt. Die Tieffeld-Verschiebung von H7 (8.30 ppm) entspricht somit etwa der von Amin-Komplexen mit **HAMc**. In **21b** werden auch für die Protonen im Pyridin-Ring deutliche Tieffeld-Verschiebungen beobachtet, z.B. liegt die Resonanz von H2 bei 10.56 ppm. Der Grund hierfür sowie für die bei relativ hohem Feld beobachteten Signale für H5, läßt sich nicht einfach aus der Betrachtung der Molekülstruktur von **21b** ableiten, die Signallagen von **19b** und **21b** stimmen gut überein.

Im DEI-Massenspektrum von **21** werden Methoden-bedingt ausschließlich Signale für das neutrale **21a** beobachtet, dies gilt auch für das Massenspektrum von **19**.

### 2.3.3 *HAMc- und AMc-Komplexe mit d<sup>8</sup>-Metallen*

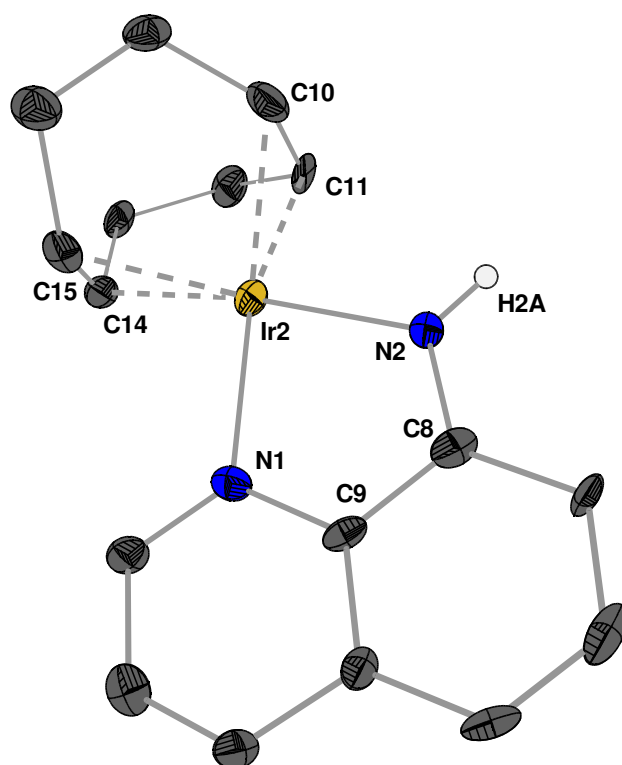
Die Komplexierung mit d<sup>8</sup>-Übergangsmetallfragmenten führt nur teilweise zu verwertbaren Ergebnissen oder zu Komplexen, die schon literaturbekannt sind und daher nicht weiter verfolgt wurden.

#### 2.3.3.1 **Rhodium(I) und Iridium(I)**

Eine Serie von cod-Komplexen mit **HAMc** ist von *Camus et al.*<sup>[78]</sup> dargestellt worden, u.a. sind dort das gelbe Komplexsalz [Rh(cod)(**HAMc**)]PF<sub>6</sub> und die violetten Neutralkomplexe Rh(cod)(**AMc**) und Ir(cod)(**AMc**) (**22**) beschrieben. Diese Komplexe sind durch Elementaranalyse bestätigt, das berichtete UV-Maximum von **22** liegt bei 532 nm.

In *Abbildung 34* ist die jetzt erhaltene Molekülstruktur von **22** gezeigt; Kristalle werden durch Reaktion von [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>, **HAMc** und NEt<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ohne den Umweg über das mögliche **HAMc**-Komplex-Salz direkt erhalten. Gebildetes HNEt<sub>3</sub>Cl kann durch Digerieren mit EtOH

entfernt, das violette **22** (s.o.) durch Diffusion von *n*-Pentan in die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung auskristallisiert werden. **22** weist einen planaren Metallacyclus auf, das H-Atom am Amido-N2 ist nicht durch eine H-Brücke stabilisiert, da der Komplex keine weiteren polaren Gruppen aufweist. Die Bindung Ir1–N2 ist deutlich kürzer (1.98 Å) als Ir1–N1 (2.13 Å). Die Bindung N2–C8 ist mit 1.38 Å ebenso deutlich verkürzt, der Winkel Ir1–N2–C8 (116.1°) verdeutlicht die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung an N2. Die Abstände von Iridium zu den vier Kohlenstoff-Atomen von cod sind nicht identisch (2.10–2.15 Å); dies wurde schon bei den cod-Komplexen mit **P<sub>Y</sub>IND**, **6** und **7**, beobachtet.



**Abbildung 34:** ORTEP-Darstellung von **22** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.127(12), Ir1-N2 1.977(13), N1-C9 1.35(2), C8-C9 1.42(2), N2-C8 1.38(2), Ir1C10 2.146(17), Ir1C11 2.116(14), Ir1C14 2.127(16), Ir1C15 2.099(16); N1-Ir1-N2 79.1(5), Ir1-N1-C9 112.4(10), Ir1-N2-C8 116.1(10), N1-C9-C8 116.1(13), N2-C8-C9 116.1(14). Torsionswinkel (°): N1-C9-C8-N2 2.2(19). Der 5-Ring Ir1-N1-C9-C8-N2 ist planar, liegt mit **A<sub>mc</sub>** in einer Ebene. Es ist keine Wasserstoffbrücke für H2A erkennbar.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt sowohl im Pyridin-Ring für H2 (8.09 ppm) als auch für H5 und H7 (beide 6.74 ppm) eine Hochfeld-Verschiebung. Dies bedeutet eine Verstärkung der Donorwirkung der N–H-Gruppe von **Amc** im Vergleich zu **HAmc** wegen des planaren  $\text{sp}^2$ -N-Atoms im Komplex **22**. Der Hochfeld-Effekt auf H2 ist typisch für *cod*-Komplexe (vgl. mit H3' in **6** und **7** sowie mit H6'' in **14**). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird das quartäre C8 durch die Wechselwirkung des Amido-N2 mit dem aromatischen Ring stark entschirmt (160 ppm), dieser Wert ist typisch für aromatische Imine, wie man sie in **22** für eine Lewis-Grenzformel mit freiem Elektronenpaar an C5, C7 oder C8A erhält. Für diese drei Atome wird tatsächlich eine Hochfeld-Verschiebung beobachtet, eine weitere Delokalisierung der Ladung in den Pyridin-Ring findet nicht statt. Zwar wird C2 (wie H2) abgeschirmt, an C4 tritt aber dieselbe Tieffeld-Verschiebung auf wie bei den Amin-Komplexen **16–18**.

Bei analoger Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]$  mit **HAmc** und  $\text{NEt}_3$  werden keine verwertbaren Ergebnisse erzielt. Vielmehr spaltet sich der *cod*-Ligand in einer Konkurrenzreaktion ebenfalls ab, die resultierenden Verbindungen zersetzen sich offensichtlich.

### 2.3.3.2 Palladium(II)

Die ersten Komplexe von **HAmc** und **Amc** mit  $\text{PdCl}_2$  sind von *Gustin* und *Sweet*<sup>[69]</sup> in hochverdünnter wässriger Lösung erhalten worden. Der in stark saurer Lösung gebildete gelbe Komplex  $[\text{Pd}(\text{HAmc})_2]\text{Cl}_2$  deprotoniert in basischer Lösung zu violetterem  $\text{Pd}(\text{Amc})_2$ .

In nicht-protischen Lösemitteln bilden sich ebenfalls gelbe **HAmc**- bzw. violette oder blaue **Amc**-Komplexe. Jedoch sind diese zu unlöslich für NMR-Messungen, es gelang nicht, brauchbare Einkristalle aus Lösungen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton, trockenem MeOH oder DMSO durch Diffusion, langsames Verdunsten des Lösemittels oder Kühlen der gesättigten Lösungen zu erhalten. Statt dessen wurde die Bildung schlammartiger Niederschläge oder die Abscheidung glänzender Ölfilme aus den Lösungen beobachtet.

### 2.3.4 Vergleich der **HAmc**- und **Amc**-Komplexe

Von den  $d^6$ -Übergangsmetallen wurde mit dem **HAmc**-Liganden eine komplette Serie von kristallographisch bestimmten Komplexen ermittelt. Der neutrale Rhenium(I)-Komplex **16**

sowie die Chloride von Ruthenium (**17**), Rhodium (**18**) und Iridium (**20**) weisen einige Gemeinsamkeiten in den in *Tabelle 7* aufgelisteten Bindungsparametern auf. Es tritt stets eine deutliche Vergrößerung der Bindung N2–C8 im Vergleich zu der in **HAmc** auf. Durch die Komplexbildung wird hier die Interaktion zwischen aromatischem Ring und dem freien Elektronenpaar an N2 unterbunden, was zur Verlängerung dieser Bindung führt. Ebenfalls wird der Abstand C8–C9 geringfügig verkürzt und der Winkel N2–C8–C9 etwas verkleinert, während N1–C9 und der Winkel N1–C9–C8 etwa konstant bleiben. Dies führt insgesamt zu einer Anpassung der Distanz N1–N2 von 2.74 Å im freien **HAmc** zu 2.71 Å im neutralen **16** und jeweils 2.69 Å in den Salzen **17**, **18** und **20**. Die Bindungsparameter der drei letztgenannten Komplexe sind damit sehr ähnlich, während in **16** die deutlich größeren Abstände M–N1 und M–N2 auch entsprechende Unterschiede der Bindungswinkel mit sich bringen. In allen vier Komplexen ist die Bindung der Metalle zu N1 um etwa 0.05 Å kürzer als die zu N2 und das sp<sup>3</sup>-Orbital an N2 orientiert sich so, dass ein planarer 5-Ring erreicht wird. Die deutlich längeren Bindungen (+0.07 Å) zwischen Metall und den beiden Stickstoffatomen in **16** im Vergleich zu den drei anderen **HAmc**-Komplexen lassen sich dadurch erklären, dass **16** ein neutraler Komplex mit einem niedrig geladenen Zentralatom ist, während die positive Gesamtladung der anderen Komplexe zu einer Kontraktion am Metall führt und deren größere Härte auch eine bessere Interaktion mit dem relativ harten, weil nicht mit dem aromatischen System delokalisierten Orbital an N2 erlaubt. So ist die Bindung Re1–N1 zum Imin-Stickstoff (2.17 Å) in **16** sogar kürzer als im **PYIND**-Komplex **1** (2.20 Å) und im **PpC**-Komplex **10** (2.21 Å), dort sind aber die Bindungen zum "weichen" Amido-Stickstoff (2.15 und 2.14 Å) deutlich kürzer als die in **16** zum "harten" Amin N2 (2.21 Å).

Dieser Effekt macht sich umgekehrt bemerkbar, wenn die Deprotonierung zum weichen Amido-N2 in den **Amc**-Komplexen **21b** und insbesondere **22** führt. In **21b** muss N2 noch zwei Zentren durch seine beiden Orbitale überbrücken, was lediglich zu einer Angleichung der Bindungsabstände M–N1 und M–N2 führt. In **22** zeigt das weiche "freie" Amido-N2 einen sehr kurzen Abstand (1.98 Å) zum weichen Iridium(I)-Zentrum. Die beiden **Amc**-Komplexe **21b** und **22** weisen somit deutliche Unterschiede auf, die sich auf die unterschiedliche Situation an N2 zurückführen lassen.

**Tabelle 7:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Liganden  $\text{HAMc}^{[68]}$ , der  $\text{HAMc}$ -Komplexe **16–18** und **20** sowie der  $\text{AMc}$ -Komplexe **21b** und **22**.

	$\text{HAMc}$	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>21b</b>	<b>22</b>
M–N1	-	2.17	2.10	2.09	2.09	2.11	2.13
M–N2	-	2.21	2.15	2.13	2.14	2.12 / 2.15	1.98
N1–C9	1.37	1.39	1.38	1.36	1.38	1.38	1.35
C8–C9	1.43	1.41	1.41	1.40	1.40	1.41	1.42
N2–C8	1.38	1.44	1.44	1.44	1.44	1.42	1.38
N1–M–N2	-	76.8	78.7	79.2	78.7	76.4	79.1
M–N1–C9	-	117.9	115.1	114.8	114.7	110.7	112.4
M–N2–C8	-	112.9	111.8	111.2	112.1	107.2	116.1
N1–C9–C8	117.5	118.3	117.6	118.2	118.4	115.5	116.1
N2–C8–C9	119.4	116.8	116.6	116.5	116.0	115.0	116.1
Metalla-5-Ring	-	planar	planar	planar	planar	"Brief", 34.6°	planar

Das  $\mu_2$ -verbrückende  $\text{sp}^3$ -Amid N2 in **21b** kann nicht beide Iridium-Zentren in der Ligandenebene von  $\text{AMc}$  koordinieren, daher wird kein planarer Metallacyclus, sondern der "Briefumschlag"-Fünfring gebildet, das  $\text{sp}^2$ -Orbital an N1 muss durch Deformation des  $\text{AMc}$ -Liganden auf Iridium ausgerichtet werden, wodurch die in den anderen Komplexen ebene Anordnung N1–C9–C8–N2 aufgebrochen wird (Torsionswinkel in **21b** ist 10.1°).

Die anhand der Molekülstrukturen erläuterten Befunde lassen sich auch durch die NMR-spektroskopischen Daten unterstreichen. Interessant ist die Verschiebung der N–H-Signale in den verschiedenen Komplexen. Während in **17** und **18** eine deutliche Aufspaltung der Signale für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe stattfindet, ist in **16** nur ein einziges Signal zu sehen. Die in **16** unterschiedliche Umgebung (Br oben, CO unten) nahe am koordinierenden  $\text{NH}_2$  hat also weniger Auswirkungen für die beiden H-Atome als H-Brücken oder die entfernteren Liganden bei **17** und **18**.

**Tabelle 8:** Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale [ppm] von **HAmc** sowie der Komplexe **16–22**.

	<b>HAmc</b>	<b>16</b> Aceton- <i>d</i> 6	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>20</b> MeOH- <i>d</i> 4	<b>19a</b>	<b>21a</b>	<b>19b</b>	<b>21b</b>	<b>22</b>
H2	8.72	9.32	8.93	8.83	9.16	8.82	8.65	10.63	10.56	8.19
C2	147.4	155.3	152.1	151.6	153.4	A	156.0	A	157.7	145.8
H3	7.35	7.78	7.61	7.65	7.82	7.64	7.77	7.82	7.23	7.42
C3	121.4	129.0	128.6	129.0	128.7	A	C	A	C	120.9
H4	8.06	8.71	8.33	8.39	8.66	8.36	8.15	8.35	8.53	8.26
C4	135.9	139.9	138.3	138.9	139.1	A	138.3	A	138.1	139.3
C4A	128.9	131.0	128.8	129.3	129.9	B	D	B	D	128.6
H5	7.12	8.06	7.76	7.79	7.97	7.70	7.43	7.31	7.24	6.74
C5	115.7	128.3	126.1	126.3	127.3	A	C	A	C	110.7
H6	7.31	7.79	7.66	7.67	7.72	7.51	7.45	7.62	7.45	7.28
C6	127.4	130.8	130.2	130.6	129.5	A	C	A	C	130.5
H7	6.89	8.01	8.62	8.39	7.98	8.24	7.62	8.68	8.30	6.74
C7	109.6	124.4	122.8	123.5	124.6	A	C	A	C	109.7
C8	144.3	155.0	-	146.6	147.3	B	D	B	D	160.4
C8A	138.4	146.8	139.2	138.9	139.8	B	D	B	D	130.7
NH <sub>n</sub>	5.00	3.75	9.91, 4.80	10.59, 4.77	-	6.25	-	-	-	5.69

A) Signale bei 155.9, 151.2, 138.7, 138.4, 129.1, 128.8, 128.0, 124.7, 123.6, 123.4, 123.4 und 118.8 nicht zugeordnet. B) Signale bei 157.5, 147.7, 129.7, 124.6, 124.6, 123.4 nicht zugeordnet. C) Signale bei 130.4(b), 129.7(a), 129.2(b), 127.9(a), 123.4, 123.1, 123.0 und 120.5 nicht zugeordnet. D) mehrere Signale bei 147.5–149.5, sonst nicht detektiert.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren tritt für alle Protonen des koordinierten **HAmc** eine Entschirmung um etwa 0.3 ppm auf, für die durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppe besonders beeinflussten Protonen H5 und H7 ist diese deutlich verstärkt (+0.6 ppm bzw. +1.5 ppm). Ein genereller Tieffeld-Shift um 3–8 ppm ist auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **16–20** zu erkennen; Abweichungen hiervon zeigen C5 und C7, bei denen die Verschiebung stärker ausfällt (+12 ppm), und C8 sowie C8A, bei denen keine koordinationsbedingte Entschirmung beobachtet wird. Bei den in *Tabelle 8* in den letzten fünf Spalten gezeigten Amc-Komplexen sind drei verschiedene Einflußfaktoren enthalten, die sich kombiniert im NMR-Spektrum bemerkbar machen: Erstens führt das freie Elektronenpaar einer Amido-Funktion der Komplexe **19a** und **21a** zu einer Verringerung des Tieffeld-Shifts von H5 und H7, für das  $d^8$ -System **22** wird im Vergleich zu **HAmc** sogar eine leichte Verschiebung

zu hohem Feld erreicht. Zweitens bewirkt eine  $\mu_2$ -Amido-Funktion (in **19b** und **21b**) eine starke Entschirmung für H2, drittens zeigt der d<sup>8</sup>-Komplex **22** keine generelle Tendenz zu entschirmten Protonen, H2 sowie C5 und C8 werden hier abgeschirmt; die <sup>13</sup>C-NMR-Signale für C2, C3 und C7 bleiben unverändert, während C5 durch die Interaktion mit dem Amido-NH eine starke Entschirmung auf 160 ppm erfährt.



## 2.4 Komplexe mit 2-(Diphenylphosphanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PPMA)

2-(Diphenylphosphanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PPMA) ist der erste von drei hier untersuchten Phosphan-Liganden; ein Triphenylphosphan steht über eine 1,4-Relation in Kontakt mit einem Amin. Die Amin-Funktion trägt zwei Methylgruppen, das resultierende tertiäre Amin kann also nicht wie bisher zu einem Amid deprotoniert werden. Die Dimethylamino-Gruppe ist zwar durch die Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring weniger basisch als ein aliphatisches Amin, die Basizität – und damit die Neigung, aus einem  $sp^3$ -Zustand an weiche Übergangsmetalle zu koordinieren – vergrößert sich aber durch die beiden Methylgruppen gegenüber einem unsubstituierten Anilin deutlich. PPMA wurde nach einer literaturbekannten Syntheseroute<sup>[81]</sup> dargestellt. Hierzu wird 2-Bromanilin zunächst mit  $Me_2SO_4$  doppelt am Stickstoff methyliert und nach Metallierung mit *n*-BuLi eine Diphenylphosphan-Gruppe mittels  $PPh_2Cl$  eingeführt. Die Molekülstruktur<sup>[82]</sup> von PPMA ist bereits bekannt. Das Phosphoratom zeigt hier typische Werte für ein Triphenylphosphan mit P–C-Bindungslängen um 1.82 Å und C–P–C-Winkeln von rund 101°. Das Stickstoffatom ist bereits im unkoordinierten PPMA deutlich pyramidal, die Winkelsumme am Stickstoff beträgt 336.3°. Genaue Werte zum Vergleich mit den PPMA-Komplexen sind in *Tabelle 9* (Kapitel 2.4.4) angegeben.

### 2.4.1 Bisheriger Kenntnisstand bei PPMA-Komplexen

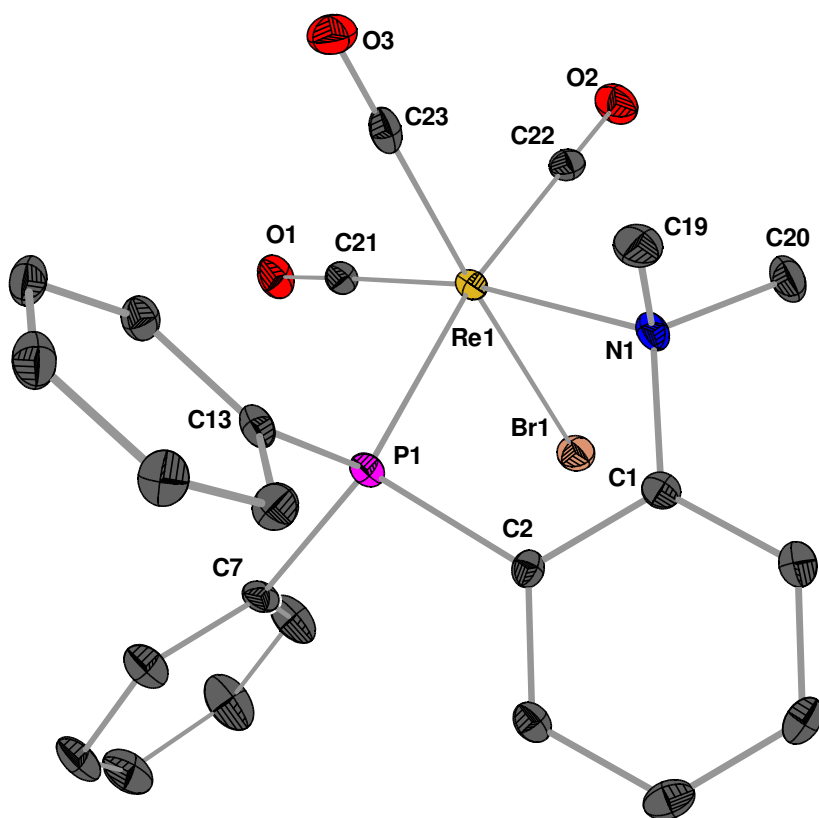
Eine Reihe von Publikationen behandelt die Koordination von PPMA an die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalle und die Verwendung der resultierenden Komplexe. Schon 1965 wurde von *Fritz et al.*<sup>[81]</sup> eine Reihe von Komplexen der Palladium(II)- und Platin(II)-halogenide mit PPMA vorgestellt, *Rauchfuss* und *Roundhill*<sup>[83,84,85,86,87,88,89,90]</sup> führten in den folgenden Jahren umfangreiche Untersuchungen zur Komplexchemie von PPMA mit Elementen der Platin-Gruppe und der Anwendung solcher PPMA-Komplexe in verschiedenen Reaktionen der homogenen Katalyse durch. Ihre Ergebnisse werden detaillierter bei den einzelnen Metallen betrachtet. Dort werden auch neuere Arbeiten zu PPMA diskutiert, welche die Modifikation des Liganden oder den simultanen Einsatz chiraler Hilfsliganden zur Erreichung asymmetrisch katalysierter Reaktionen beschreiben.

## 2.4.2 PPMA-Komplexe mit $d^6$ -Metallen

### 2.4.2.1 Rhenium(I)

Es ist bisher kein Rhenium(I)-Komplex mit **PPMA** bekannt. Es existiert in der Literatur eine einzige Untersuchung<sup>[91]</sup> zum komplexchemischen Verhalten von  $\text{Re}^{\text{III}}$  und  $\text{Re}^{\text{V}}$  gegenüber **PPMA**. In dieser werden auch die Molekülstrukturen von  $\text{ReCl}_3(\text{PPMA})(\text{PPh}_3)$  ( $d^4$ -System) und  $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{OMe})(\text{PPMA})$  ( $d^2$ -System) diskutiert.

Der  $\text{Re}^{\text{I}}$ -Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPMA})\text{Br}$  (**23**) wird durch Austausch zweier CO-Liganden durch den  $4e^-$ -Donor **PPMA** in Toluol gebildet. **23** bildet aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan gelbliche Einkristalle, die Molekülstruktur ist in *Abbildung 35* gezeigt. Das zentrale Rhenium(I) ist verzerrt oktaedrisch ( $\sigma_{90}(12) = 5.58^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 3.32^\circ$ )<sup>[63]</sup> von drei CO-, einem Br- und dem chelatisierenden **PPMA**-Liganden umgeben, es wird dabei die stabile *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Anordnung gebildet. Der Metallacyclus  $\text{Re1-N1-C1-C2-P1}$  ist nicht planar, sondern liegt in "Briefumschlag"-Konformation mit einem Interplanarwinkel von  $35^\circ$  vor, wobei Re1 aus der Ebene herausragt. Der Winkel  $\text{N1-Re1-P1}$  ist mit  $76.5^\circ$  relativ klein, was deshalb erwähnenswert ist, da anders als bei den zuvor behandelten  $N,N'$ -Liganden für **PPMA** auch deutlich größere Bisswinkel möglich sind. Die Verzerrung der oktaedrischen Geometrie am Zentralatom ist also für **23** günstiger als eine symmetrischere Anordnung, bei der auch die anderen Winkel im Metallacyclus vergrößert würden. In der realisierten Struktur hat N1 eine kaum verzerrt tetraedrische Struktur, während die Winkel am Phosphor deutlich variieren, die Winkel  $\text{Re1-P1-C}_n$  ( $n = 2, 7, 13$ ) zu den drei terminalen C-Atomen des Phosphors betragen  $99.9^\circ$ ,  $117.2^\circ$  und  $124.7^\circ$ . Abstand  $\text{Re1-N1}$  ist mit  $2.33 \text{ \AA}$  sehr viel länger als alle bisher bei den  $N,N'$ -Liganden für  $\text{Re}^{\text{I}}$  beobachteten Bindungslängen ( $2.15$ – $2.22 \text{ \AA}$ ). Die beiden Methylgruppen am Stickstoff verhindern eine größere Annäherung zum Zentralatom und bewirken das Abknicken des 5-Rings zum "Briefumschlag". Aus der Anordnung der beiden Phenyl-Gruppen am Phosphor ist nicht erkennbar, dass sie wesentlich die Gestalt des Komplexes beeinflussen.



**Abbildung 35:** ORTEP-Darstellung von **23** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Re1-N1 2.332(4), Re1-P1 2.4467(15), N1-C1 1.477(7), C1-C2 1.406(7), P1-C2 1.814(5), Re1-Br1 2.6159(7), Re1-C21 1.919(6), Re1-C22 1.955(5), Re1-C23 1.944(6), C21-O1 1.143(7), C22-O2 1.125(6), C23-O3 1.089(6), P1-C7 1.833(5), P1-C13 1.822(5), N1-C19 1.505(6), N1-C20 1.499(7); N1-Re1-P1 76.50(11), Re1-N1-C1 112.0(3), Re1-P1-C2 99.92(17), N1-C1-C2 117.9(4), P1-C2-C1 117.8(4), N1-Re1-C21 172.31(19), P1-Re1-C22 171.91(16), Br1-Re1-C23 176.30(15), N1-Re1-C22 96.2(2), N1-Re1-C23 95.91(19), N1-Re1-Br1 84.52(10), P1-Re1-C21 97.33(16), P1-Re1-C23 94.35(16), P1-Re1-Br1 89.33(4), Br1-Re1-C21 90.88(16), Br1-Re1-C22 86.41(15), C21-Re1-C22 89.6(2), C21-Re1-C23 89.1(2), C22-Re1-C23 89.9(2), Re1-P1-C7 124.65(17), Re1-P1-C13 117.18(17), Re1-N1-C19 111.1(3), Re1-N1-C20 108.4(3). Torsionswinkel (°): N1-C1-C2-P1 -4.9(6). Interplanarwinkel: 35.0° zwischen Ebenen N1-C1-C2-P1 und N1-Re1-P1 ("Briefumschlag").

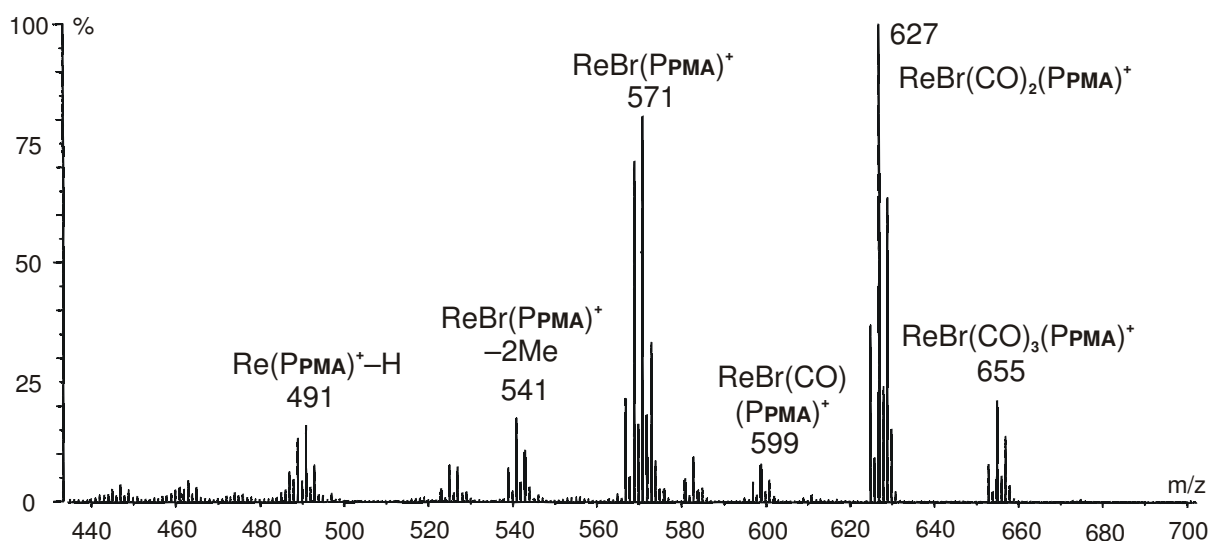
Die beiden in der Literatur<sup>[91]</sup> beschriebenen Komplexe, violettes  $\text{Re}^{\text{V}}(\text{O})\text{cis-Cl}_2(\text{OMe})(\text{P}_{\text{PMA}})$  und orangefarbenes  $\text{Re}^{\text{III}}\text{mer-Cl}_3(\text{P}_{\text{PMA}})(\text{PPh}_3)$  – bei ersterem liegen die beide Cl-Liganden dem  $\text{P}_{\text{PMA}}$  gegenüber, bei letzterem liegt  $\text{PPh}_3$  gegenüber dem N-Atom von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  – zeigen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu **23**. In allen bewirkt die tetraedrische Umgebung am

Stickstoff einen langen Re–N-Abstand (2.34 Å bzw. 2.28 Å) sowie eine Störung der oktaedrischen Umgebung von Rhenium. Im Re<sup>III</sup>-Komplex ist der Metallacyclus wie in **23** nicht planar, in der Re<sup>V</sup>-Verbindung dagegen fast planar. Für steigende Oxidationszahlen wächst der "Bisswinkel" von **P**PMA, ist aber noch deutlich von 90° entfernt (76.5° – 78.6° – 82.4°).

Das IR-Spektrum von **23** zeigt drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden, was auf eine lokale  $C_s$ -Symmetrie hinweist. Die energiereichste A'-Schwingung (C=O<sub>3</sub>) wird bei 2030 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die leicht verbreiterten Signale der anderen A'-Schwingung sowie der A''-Schwingung erscheinen bei 1939 cm<sup>-1</sup> und 1899 cm<sup>-1</sup>. Die beiden letzteren werden durch die beiden CO-Liganden in der **P**PMA-Ebene bestimmt, die energetisch höherliegende Schwingung durch den CO-Liganden gegenüber des Br1-Liganden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegen die Signale der aromatischen H-Atome z.T. unauflösbar übereinander. Die beiden Phenyl-Gruppen am Phosphor erscheinen bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und gegenüber **P**PMA zu tiefem Feld verschoben; die beiden *ortho*-Protonen der stärker entschirmten Phenylgruppe liegen bei 7.86 ppm, dies bedeutet eine Tieffeld-Verschiebung um +0.56 ppm. Die durch die NMe<sub>2</sub>-Gruppe stark beeinflussten Atome H4 und H6 werden ebenfalls deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der beiden Methylgruppen werden bei 3.76 ppm und 3.11 ppm detektiert. Dieser Befund deckt sich mit der in *Abbildung 35* gezeigten Kristallstruktur, da durch den **P**PMA-Chelatliganden sowohl die Phenylgruppen am Phosphor wie auch die Methylgruppen am Stickstoff in chemisch unterschiedliche Umgebung geraten. In Kapitel 2.4.4 zeigt *Tabelle 10* eine mit den noch folgenden **P**PMA-Komplexen konsistente Zuordnung der Signale. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **23** wird ein einziges Singulett bei +20.6 ppm beobachtet, die *P*-Koordination von **P**PMA bewirkt also eine Tieffeld-Verschiebung um +34 ppm. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum besitzt für **23** eine deutlich größere Aussagekraft als das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Signale für die drei CO-Liganden sind sichtbar und weisen eine Aufspaltung durch die Kopplung zum Phosphor auf. Das zum Phosphor *trans*-ständige CO bei 192.9 ppm erfährt eine Aufspaltung um 70 Hz, während die Signale der beiden *cis*-CO (193.9 ppm und 190.8 ppm) je um etwa 7 Hz aufgespalten werden. Die Signale der beiden Phenylgruppen sind deutlich unterschiedlich, die *o*-, *m*-, *p*-C-Atome werden bei 135.3 ppm, 129.1 ppm und 131.4 ppm bzw. bei 132.8 ppm, 128.7 ppm und 130.8 ppm registriert. Dies bedeutet für die beiden *m*-C eine merkliche Hochfeld-Verschiebung gegenüber **P**PMA (133.8 ppm). Die Signale der direkt am Phosphor gebundenen C<sub>q</sub>-Atome konnten nicht zugeordnet werden, im **P**PMA treten diese bei 138.6 ppm auf und müssen in **23** eine merkliche Hochfeld-Verschiebung (–4 ppm oder mehr) erfahren haben, da oberhalb 135 ppm keine in

Frage kommenden kleinen Signale beobachtet werden. Die beiden Methylgruppen werden bei 62.2 ppm und 56.4 ppm beobachtet, auch hier ist also ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden und im Vergleich zu **P**PMA (45.3 ppm) vorhanden.

Das in *Abbildung 36* gezeigte DEI-Massenspektrum von **23** zeigt neben dem  $M^+$ -Signal für  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{P}P\text{MA})$  bei  $m/z = 655$  auch den Zerfall des Moleküls durch Abspaltungen von CO, HBr, Me $\cdot$  und (NMe $_2$ ) $\cdot$  bis zu  $[\text{Re}(\text{P}P\text{MA}) - \text{H}]^+$ .



**Abbildung 36:** DEI-Massenspektrum von **23**. Neben dem  $M^+$ -Signal bei  $m/z = 655$  werden die Abspaltung von drei CO-Liganden aus der *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Anordnung und weitere Zerfälle beobachtet.

#### 2.4.2.2 Ruthenium(II)

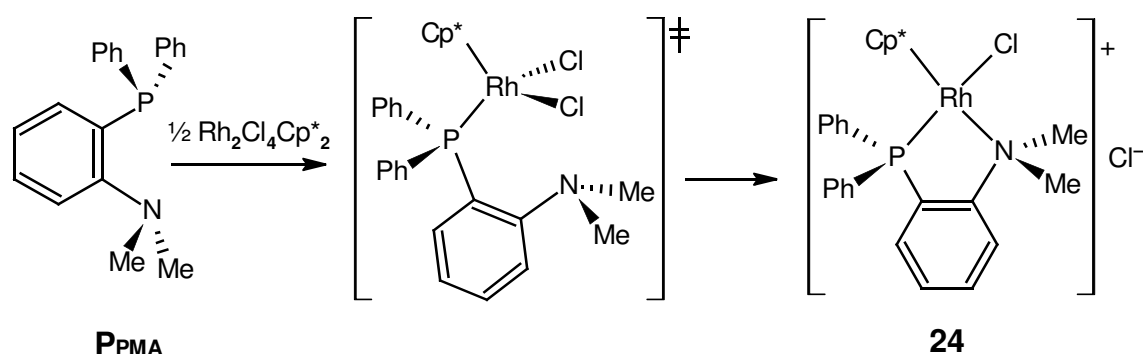
Komplexe von Ruthenium(II) mit **P**PMA sind relativ gut untersucht, daher wurde deren Synthese nicht mit Nachdruck verfolgt. Vom in der Literatur beschriebenen<sup>[85]</sup> Komplex  $\text{RuCl}_2(\text{P}P\text{MA})_2$  ist zwar keine Röntgenstrukturanalyse verfügbar, es scheint sich hierbei aber um einen recht stabilen Komplex zu handeln, der sich auch anstelle von in einem erfolglosen Versuch angestrebtem  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{P}P\text{MA})]\text{Cl}$  bildet. Untersuchungen von *James*<sup>[92–95]</sup> geben einen Eindruck von den verschiedenen Koordinations- und Einsatzmöglichkeiten dieser Komplexe. Neben fünffach-koordiniertem  $\text{RuCl}_2(\text{P}P\text{MA})\text{PPh}_3$ <sup>[92]</sup> sind auch die Strukturen einiger daraus durch Addition kleiner Moleküle wie  $\text{H}_2\text{S}$  abgeleiteter oktaedrischer Komplexe

$\text{RuX}_2(\text{P}_{\text{PMA}})\text{PAr}_3(\text{H}_2\text{S})$ <sup>[93,94]</sup> ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-Tol}$ ) strukturell charakterisiert worden. Für  $\text{RuCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})\text{PPh}_3$  wird auch katalytische Aktivität bei der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bei tiefen Temperaturen<sup>[95]</sup> beschrieben, während das Komplexsalz  $[\text{RuCp}(\text{P}_{\text{PMA}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  bei katalytische Hydrierungen an Ketonen<sup>[96]</sup> und  $\text{RuCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})(\text{CO})_2$  bei Hydroformylierungen von 1-Hexen<sup>[97]</sup> kaum Aktivität zeigen.

### 2.4.2.3 Rhodium(III)

Rhodium(III)-Komplexe von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  werden bislang stets im Zusammenhang mit dem Katalyse-Einsatz von Rhodium(I)-Komplexen behandelt.<sup>[84]</sup> Man erhält etwa durch oxidative Addition von  $\text{MeI}$  an  $[\text{Rh}(\text{P}_{\text{PMA}})_2]\text{PF}_6$  den Komplex  $[\text{RhI}(\text{Me})(\text{P}_{\text{PMA}})]\text{PF}_6$ . Eine Kristallstruktur eines  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexes mit  $\text{P}_{\text{PMA}}$  ist allerdings nicht publiziert.

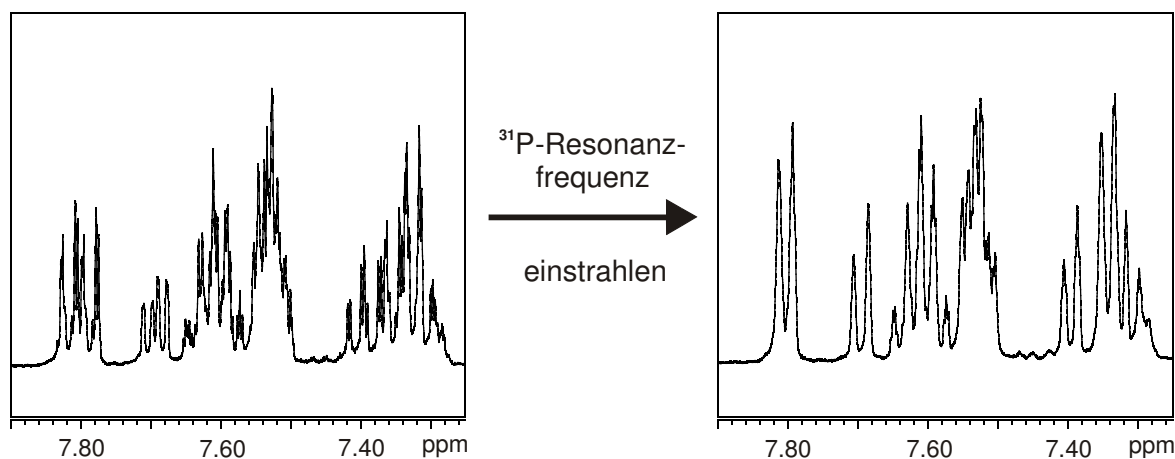
Es ist durchaus möglich,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Edukte direkt zur Synthese von  $\text{Rh}^{\text{III}}$ - $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Komplexen zu verwenden.  $\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{Cp}^*_2$  reagiert mit zwei Äquivalenten  $\text{P}_{\text{PMA}}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Komplex  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{P}_{\text{PMA}-N,P})]\text{Cl}$  (**24**). Von diesem konnten zwar keine ausreichend guten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die spektroskopischen Daten bestätigen aber die in *Schema 6* gezeigte Synthese und Struktur von **24**.



**Schema 6:** Reaktion von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  mit  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ . Spaltung des Dimeren zum intermediären Neutralkomplex und Cyclisierung zum ionischen **24**.

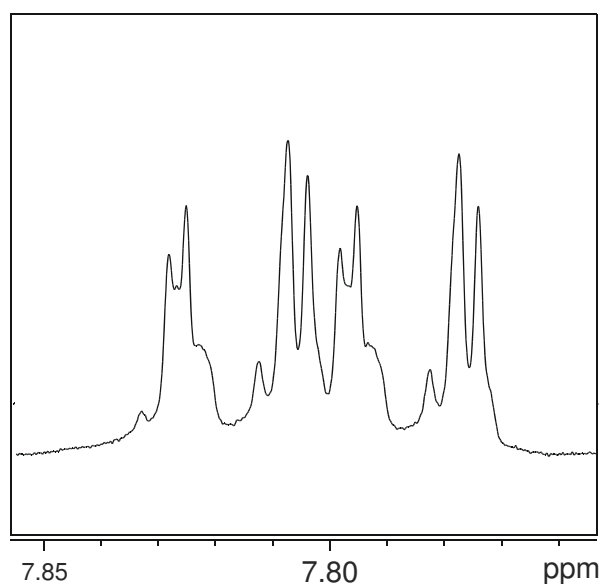
Die Interpretation der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aller  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Komplexe ist durch die übereinander liegenden Signale und Kopplungen zum Phosphor erschwert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24**

findet eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Signale statt. In *Abbildung 37* wird beispielhaft gezeigt, wie sich durch die Aufnahme von  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Spektren deutlich vereinfachen lassen und so eine Zuordnung ermöglichen.



**Abbildung 37:** Entkopplung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** durch selektive Einstrahlung der zuvor im  $^{31}\text{P}$ -NMR ermittelten Resonanzfrequenz des Phosphors.

Stets treten zwei unterschiedliche Signalgruppen für die beiden Phenylgruppen am Phosphor sowie unterschiedliche Signallagen für die beiden Methylgruppen am Stickstoff auf. Die fünf Protonen einer der beiden Phenylgruppen bilden ein AA'BB'CX-Spinsystem in dem das Phosphor-Atom erkennbar mit allen Protonen koppelt. *Abbildung 38* zeigt das gemeinsame Signal des A-Teils, also der beiden *ortho*-ständigen Protonen am Phenylring. Im Bild ist eine durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  (X) bewirkte "Verdopplung" des Signals erkennbar. Eine Zuordnung der Signale der Phenyl-Ringe kann erfolgen, auch ohne einzelne Kopplungskonstanten – die sich nur durch Simulation des Spektrums erhalten ließen – zu bestimmen. Hierbei verhilft die Integration der Signale, die Veränderungen beim Einstrahlen der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz und die Korrelation mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen zu einem schlüssigen Bild.



**Abbildung 38:** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der *ortho*-Protonen einer der beiden Phenyl-Gruppen (-PPh<sub>2</sub>) in Komplex **24** ist der A-Teil des AA'BB'CX-Spektrums.

Für alle Protonen im Anilin-Ring tritt eine starke Tieffeld-Verschiebung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Komplex keine abschirmende Wechselwirkung mit Orbitalen an den beiden jetzt komplexierten Heteroatomen mehr möglich ist. Das schon bisher durch die benachbarten N-CH<sub>3</sub> etwas entschirmte H3 wird um weitere 0.17 ppm zu tiefem Feld verschoben, H5 erfährt eine Tieffeld-Verschiebung um ca. 0.2 ppm, während für die im freien **P<sub>PM</sub>A** bei relativ hohem Feld liegenden H4 und H6 eine deutliche Entschirmung um 0.6 ppm bzw. 1.0 ppm auftritt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der beiden Phenyl-Gruppen sind jetzt deutlich unterschiedlich, die (*o*-, *m*-, *p*-)-Signale der einen werden um (+0.5, +0.3, +0.23) ppm verschoben, während die der anderen lediglich eine Entschirmung um (+0.3, +0.1, +0.0) ppm erfahren. Die Signale der beiden *N*-Methyl-Gruppen werden nach der Komplexierung ebenfalls unterschiedlich bei 3.60 ppm und 3.22 ppm detektiert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind ebenfalls die deutlichsten Änderungen nicht im Chelat-Ring zu beobachten, in dem nur C4 und C5 leicht entschirmt werden (+3–4 ppm). Die auch hier unterschiedlichen N-CH<sub>3</sub> erfahren durch die Komplexierung eine Tieffeld-Verschiebung um +15 ppm bzw. +9 ppm; die Signale beider Phenyl-Gruppen sind unterschiedlich, in beiden werden die terminalen (-8.3 ppm und -12.8 ppm) und die *meta*-C (-4.2 ppm und -4.9 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt durch die Komplexierung eine deutliche Entschirmung von Phosphor auf, das von -13.7 ppm in **P<sub>PM</sub>A** auf +44.1 ppm in **24** verschoben wird.



Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum detektiert man neben dem Signal für [RhCp\*Cl(P<sub>P</sub>MA)]<sup>+</sup> bei  $m/z = 578$  auch die Abspaltung von HCl ( $m/z = 542$ ) aus diesem Kation.

#### 2.4.2.4 Iridium(III)

Wie bei Rhodium liegt auch bei den in der Literatur beschriebenen P<sub>P</sub>MA-Komplexen von Iridium der Schwerpunkt bei Ir<sup>I</sup>-Komplexen. Es ist jedoch ein Ir<sup>III</sup>-P<sub>P</sub>MA-Komplex strukturell charakterisiert worden,<sup>[98]</sup> und zwar IrCl(H){Ph<sub>2</sub>P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(Me)CH<sub>2</sub>}-P,C}(P<sub>P</sub>MA-*P,N*), welches sich intramolekular durch C,H-Aktivierung aus IrCl(P<sub>P</sub>MA)<sub>2</sub> bildet. Der Komplex katalysiert in Gegenwart von 2-Propanol die selektive Reduktion von α,β-ungesättigten Ketonen zu ungesättigten Alkoholen.

Die Reaktion von Ir<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> mit P<sub>P</sub>MA führt zur Bildung von [IrCp\*Cl(P<sub>P</sub>MA)]Cl (**25**) in quantitativer Ausbeute. Die zu **25** führende Reaktion verläuft analog zu der des Rhodium-Komplexes **24**, welche in *Schema 6* dargestellt ist. Die spektroskopischen Messungen an **25** stimmen weitgehend mit denen von **24** überein. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird H6 im Anilin-Ring sehr stark entschirmt (+1.1 ppm), für die *ortho*-H einer der beiden Phenylgruppen tritt eine deutliche Tieffeld-Verschiebung auf (+0.4 ppm). Die beiden Methylgruppen sind unterschiedlich (3.78 ppm und 3.53 ppm) und noch stärker entschirmt als in **24**. Durch die übereinander liegenden Signale ist eine genaue Zuordnung der anderen Protonen nicht möglich. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **25** zeigt ein Singulett bei +21 ppm, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die bei **24** beschriebenen Effekte zu beobachten: C4 und C5 werden leicht entschirmt, die Phenylgruppen sind unterschiedlich und die direkt *P*-gebundenen und die *meta*-C-Atome merklich abgeschirmt; die Signale der beiden Methylgruppen liegen bei +64.3 ppm und +55.6 ppm. Die genauen Zahlenwerte befinden sich im Experimentellen Teil (4.2.4.4), eine Übersicht gibt *Tabelle 11* in Kapitel 2.4.4.

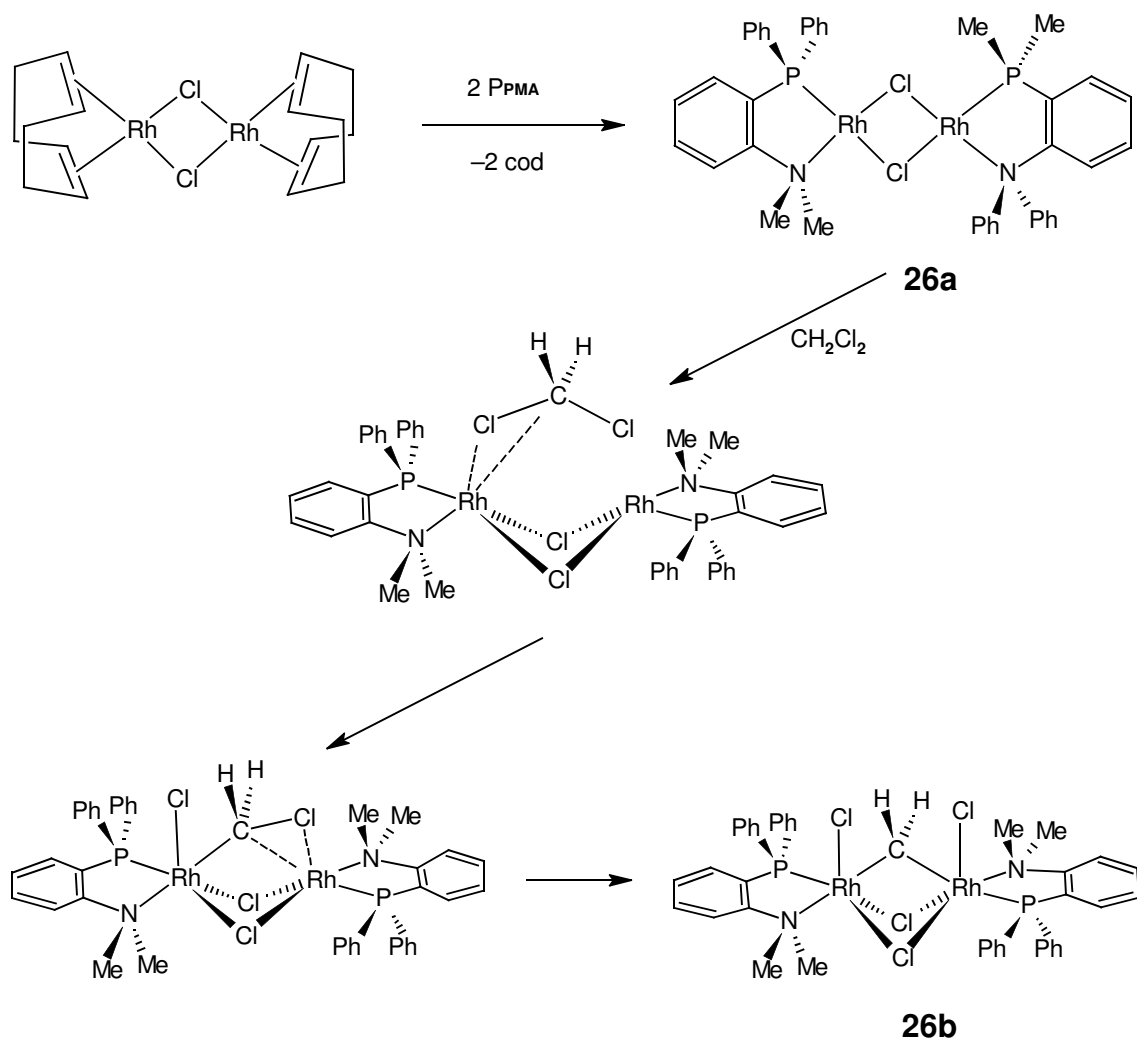
### 2.4.3 Komplexe mit $d^8$ -Metallen

#### 2.4.3.1 Rhodium(I)

In den ersten Untersuchungen<sup>[83]</sup> über Rhodium(I)-Komplexe mit **P<sub>PMA</sub>** werden die Salze  $[\text{Rh}(\text{P}_{\text{PMA-}P,N})_2]\text{PF}_6$ , das durch Addition von CO entstehende  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_{\text{PMA-}P})_2]\text{PF}_6$  sowie der monomere Neutralkomplex  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}_{\text{PMA}})$  beschrieben. Letzterer ist als einziger Rh-**P<sub>PMA</sub>**-Komplex strukturell charakterisiert<sup>[82]</sup>, aufgrund seiner ausgeprägten Nukleophilie<sup>[84]</sup> dient er als Ausgangspunkt für Untersuchungen<sup>[87,99]</sup> zur katalytischen Aktivität bei Hydroformylierungen.

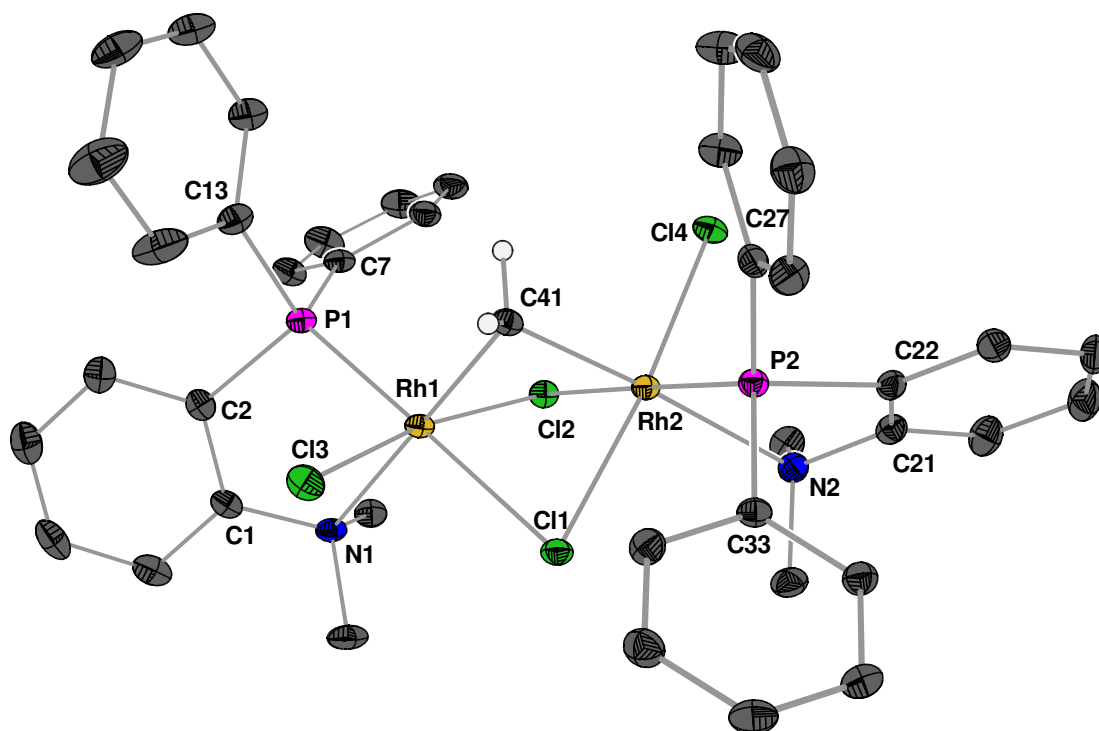
Beim Versuch, durch einfachen Ligandenaustausch den neutralen Komplex  $[\text{Rh}(\text{P}_{\text{PMA-}P,N})(\mu\text{-Cl})_2]$  (**26a**) aus  $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})_2]$  durch Reaktion mit **P<sub>PMA</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT zu synthetisieren, tritt eine überraschende Folgereaktion auf, die zur Bildung des neutralen Rhodium(III)-Komplexes  $\{\text{Rh}(\text{P}_{\text{PMA-}P,N})(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})\}_2(\mu\text{-CH}_2)$  (**26b**) führt.

Dieser kristallisiert aus dem NMR-Röhrchen nach Überschichten mit *n*-Pentan in roten, quaderförmigen Kristallen aus, eine Röntgenstrukturanalyse konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die in *Abbildung 39* gezeigte Molekülstruktur des  $\mu_2$ -Methyliden-Komplexes **26b** entsteht durch einen Angriff des planaren  $d^8$ -Komplexes **26a** an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die oxidative Spaltung einer C–Cl-Bindung und die nachfolgende Wiederholung dieses Reaktionsmusters durch das zweite Rhodium(I), wie in *Schema 7* gezeigt.



**Schema 7:** Bildung des Rhodium(III)-Komplexes **26a** aus  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  und **PPMA**. Dieser reagiert spontan mit dem Lösemittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über die gezeigten, hypothetischen Zwischenstufen (oxidative Spaltung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weiter zu **26b**.

In **26b** sind zwei chemisch äquivalente  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Zentren jeweils an **PPMA** (zweizählig), ein terminales Cl, zwei  $\mu_2$ -verbrückende Cl und die  $\mu_2$ -verbrückende  $\text{CH}_2$ -Gruppe gebunden. Jedes Rhodium-Zentrum ist also verzerrt oktaedrisch ( $\sigma_{90}(12) = 7.31^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 6.21^\circ$ )<sup>[63]</sup> koordiniert, das Dimere wird durch Flächenverknüpfung beider Oktaeder erhalten. Dies führt zu einem kurzen Rh–Rh-Kontakt von 2.96 Å; da beide Rh-Zentren die  $18e^-$ -Regel befolgen, ist keine formale Rh–Rh-Bindung notwendig. **PPMA** bildet mit dem Rhodium-Zentrum einen 5-Ring-Metallacyclus in "Briefumschlag"-Konformation ( $32^\circ$ ) aus. Hierbei kommt es zu einer sehr langen Rh–N-Bindung von 2.36 Å, während der Abstand Rh1–P1 mit 2.21 Å kurz ist. Das terminale Cl3 weist den kürzesten Abstand (2.31 Å) zu Rh1 auf, die Bindungen Rh1–Cl1 = 2.48 Å und Rh1–Cl2 = 2.39 Å sind dagegen deutlich unterschiedlich.



**Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von 26b.** Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-Rh2 2.9599(5), Rh1-N1 2.361(2), Rh2-N2 2.351(2), Rh1-P1 2.2060(8), Rh2-P2 2.2080(8), Rh1-Cl3 2.3114(8), Rh2-Cl4 2.3379(7), Rh1-Cl1 2.4798(8), Rh2-Cl1 2.3699(8), Rh1-Cl2 2.3867(9), Rh2-Cl2 2.4943(8), Rh1-C41 2.038(3), Rh2-C41 2.025(3), N1-C1 1.452(4), C1-C2 1.403(4), P1-C2 1.821(3), P1-C7 1.819(3), P1-C13 1.820(3), N2-C21 1.461(4), C21-C22 1.394(4), P2-C22 1.818(3), P2-C27 1.831(3), P2-C33 1.826(3); Rh1-Cl1-Rh2 75.19(2), Rh1-Cl2-Rh2 74.62(2), Rh1-C41-Rh2 93.50(12), P1-Rh1-Cl1 177.16(3), Cl1-Rh2-Cl4 170.69(3), P2-Rh2-Cl2 178.73(3), Cl2-Rh1-Cl3 169.32(3), N1-Rh1-C41 177.25(10), N2-Rh2-C41 176.92(10), N1-Rh1-P1 80.11(6), Rh1-N1-C1 108.48(16), N1-C1-C2 117.9(2), C1-C2-P1 117.1(2), Rh1-P1-C2 102.85(10), Rh1-P1-C7 115.00(10), Rh1-P1-C13 121.53(10), N2-Rh2-P2 80.47(6), Rh2-N2-C21 109.35(16), N2-C21-C22 118.9(2), C21-C22-P2 117.0(2), Rh2-P2-C22 102.64(9), Rh2-P2-C27 123.06(9), Rh2-P2-C33 117.56(9). Torsionswinkel (°): N1-C1-C2-P1 -8.2(3), N2-C21-C22-P2 0.3(3), N1-Rh1-Rh2-N2 -6.74(12), P1-Rh1-Rh2-P2 109.20(4), Cl3-Rh1-Rh2-Cl4 -125.95(3). "Briefumschlag" für beide Rh-Chelatringe mit Ebenenwinkeln von 32.3° und 31.0°.

Im Dimeren sind die beiden Chlorido-Brücken unsymmetrisch, dies beeinflusst auch die Winkel Rh1-( $\mu$ -Cl)-Rh2 von lediglich 75°. Die CH<sub>2</sub>-Brücke (C41) liegt dagegen praktisch symmetrisch zwischen den beiden Rhodium-Zentren, ihr Rh-C-Abstand beträgt 2.03 Å, der Winkel Rh1-

C41–Rh<sub>2</sub> 93.5°. Die C<sub>2</sub>-Symmetrie des Dimeren (durch C41) wird durch die etwas unterschiedliche Stellung der Phenylgruppen im Kristall gestört. Die beiden Wasserstoffatome an C41 sind in der Struktur frei isotrop verfeinert, die vor ihrer Besetzung auftretenden Restelektronendichten von etwa 0.8 e/Å<sup>3</sup> sind signifikant größer als die nächste, nicht besetzbare Restdichte (0.47 e/Å<sup>3</sup>). Die Annahme eines Rhodium(III)-Komplexes mit μ<sub>2</sub>-O-Brücke, oder eines Rh(II)-Komplexes mit formaler Rh–Rh-Bindung und μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Brücke, führt jeweils zu deutlich schlechteren Ergebnissen in der Verfeinerung (wR<sub>2</sub> etwa um 1% größer) als die für **26b** erhaltenen Zuverlässigkeitsfaktoren (R<sub>1gt</sub> = 2.82%, wR<sub>2all</sub> = 6.90%). Der Reaktionsverlauf der Edukte über das (nicht isolierte) **26a** zu **26b** läßt sich in der Reaktionslösung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgen. Zunächst wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 24 h bei RT gerührt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT im Feinvakuum fast bis zur Trockene entfernt, der entstehende gelbe ölige Schaum mit viel *n*-Hexan digeriert, die Lösung mit cod verworfen und der feste gelbe Rückstand (**26a**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und weitere 24 h bei RT gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung von gelb nach orange. Das zunächst aus [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> und **P**PMA (δ = –13.6 ppm) gebildete **26a** entsteht durch Austausch von cod gegen **P**PMA-*P,N*. Es zeigt ein Dublett bei 52.6 ppm mit einer für quadratisch-planare Rh<sup>I</sup>-Komplexe typischen <sup>1</sup>J<sub>Rh</sub>-Kopplung von 188 Hz. **26a** setzt sich schon bei RT, auch in Gegenwart von cod, mit dem Lösemittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weiter zu **26b** um. Dies kann wie in *Schema 7* gezeigt ohne große Schwierigkeiten auch ohne einen Bindungsbruch der Cl-Brücken geschehen, wenn sich CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> "von oben" dem wohl planaren Komplex **26a** nähert. Für Versuche zur Aufklärung des genauen Mechanismus dieser Reaktion wäre es zunächst wichtig festzustellen, ob die beiden Cl-Atome Cl3 und Cl4 von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stammen, oder ob auch oder ausschließlich die Brücken-Cl-Liganden Cl1 und Cl2 von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stammen. Die Bildung von **26b** äußert sich im Auftreten eines <sup>31</sup>P-NMR-Signals bei 22.5 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh</sub> = 143 Hz), die Kopplungskonstante ist hier typisch für einen oktaedrischen Rhodium(III)-Komplex.

Im DEI- und im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **26b** wird das Molekülsignal (*m/z* = 972) mit dem entsprechenden Isotopenmuster beobachtet. Löst man die Substanz zur Einbringung ins Massenspektrometer in Aceton, so wird zudem ein starkes Signal bei *m/z* = 322 beobachtet, dieses Signal entspricht dem Zersetzungsprodukt [**P**PMA-OH]<sup>+</sup> bzw. H[**P**PMA(=O)]<sup>+</sup>, bei dem also das Phosphan zum Phosphanoxid oxidiert wurde. Löst man nicht in Aceton, sondern in CHCl<sub>3</sub>, so tritt im DEI-Spektrum nur ein schwaches Signal des Phosphanoxids (*m/z* = 321) von **P**PMA, daneben aber deutlich ein Signal bei *m/z* = 307 (für "[**P**PMA+2H]<sup>+</sup>") so wie ein starkes Signal bei

$m/z = 216$  – um zwei Massenzahlen mehr das Hauptfragment-Signal aus freiem **P<sub>PMA</sub>** – sowie  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  ( $m/z = 91$ ) auf. Diese Signale können nicht aus einem durch Hydrolyse oder Oxidation mit Luftsauerstoff entstandenen Produkt stammen, sondern weisen auf einen Zerfall von **26b** hin, in dem die verbrückende Methylengruppe offensichtlich eine Rolle spielt. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, dass das in Aceton beobachtete Phosphanoxid nicht durch Luftsauerstoff, sondern durch die Metathese-Reaktion eines intermediär gebildeten Phosphor-ylids (aus der  $\text{CH}_2$ -Brücke) mit Aceton stammt.

In der Literatur ist die doppelte oxidative Addition von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch  $d^8$ -Rhodiumkomplexe lediglich in drei Fällen beschrieben worden. Die Spaltung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bisher ausschließlich bei stark basischen Phosphan-Liganden am Rhodium, nämlich mit  $d\text{ppe}$  bzw.  $\text{PEt}_3$ -Liganden, beobachtet.<sup>[100,101]</sup> Zu diesen beiden Verbindungen existieren Kristallstrukturen, die ein zu **26b** analoges Dimeres enthalten. Der Abstand der Rh-Atome zu den beiden terminalen Cl-Liganden ist deutlich größer (2.52 Å) als in **26b**, auch die Bindungen zum  $\text{CH}_2$  sind geringfügig länger (2.06 Å), während die übrigen Bindungslängen und -winkel sich stark ähneln. Die Spaltung von einfach substituiertem oder unsubstituiertem Dichlormethan durch einen basischen Pyrazolato-Komplex ist in der Literatur<sup>[102]</sup> ebenfalls beschrieben.

#### 2.4.3.2 Iridium(I)

Die frühen Arbeiten<sup>[84,87]</sup> über Iridium(I)-Komplexe mit **P<sub>PMA</sub>** behandeln dieses meist simultan mit den entsprechenden Rhodium(I)-Verbindungen. Die durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[87]</sup> belegte Verbindung  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}_{\text{PMA}})$  ist in der Lage, verschiedene kleine Moleküle wie  $\text{HCl}$  oder  $\text{MeI}$  oxidativ zu spalten,<sup>[86]</sup> und somit isolierbare Iridium(III)-Komplexe zu bilden, und auch mit Sauerstoff unter Oxidation der CO-Gruppe zu  $\text{CO}_2$  und Bildung blauer Oxo-Komplexe zu reagieren.<sup>[89]</sup> Neuere Arbeiten<sup>[98,103]</sup> verwenden Iridium-Komplexe von **P<sub>PMA</sub>** gemeinsam mit asymmetrischen Liganden wie *binap*, die so bessere katalytische Ergebnisse in der Hydrierung von Allyl-Ketonen zu Allyl-Alkoholen erreichen als bei Verwendung anderer Hilfsliganden. Ir-**P<sub>PMA</sub>**-Komplexe wurden auch für die Cyclotrimerisierung von Acetylenen zur Synthese hochsubstituierter Aromaten in Betracht gezogen,<sup>[104]</sup> hier erweisen sich allerdings andere Liganden als geeigneter.

Die Reaktion von  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  mit  $\text{P}_{\text{PMA}}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt zu einer Vielzahl verschiedener Produkte, die leider keine Isolierung zulassen.

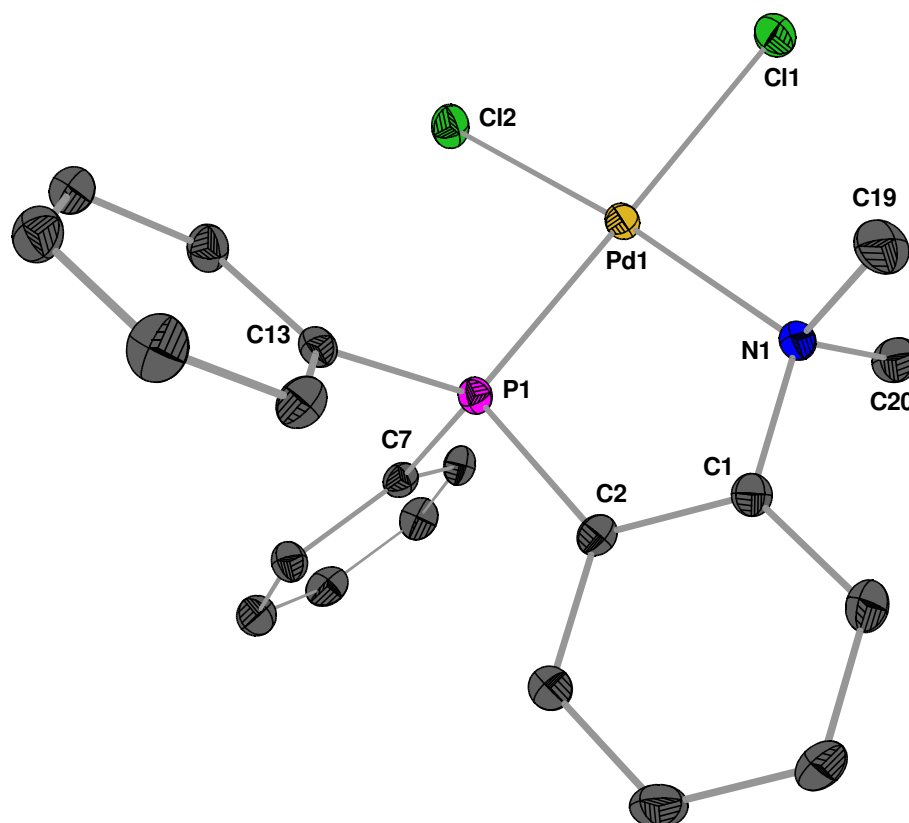
### 2.4.3.3 Palladium(II)

Seit 1965 die Synthese des ersten Palladium-Komplexes mit  $\text{P}_{\text{PMA}}$  durch *Fritz et al.*<sup>[81]</sup> erfolgreich durchgeführt wurde, haben sich verschiedene Gruppen mit  $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})$  (**27**) beschäftigt, dessen Liganden modifiziert und Untersuchungen zu dessen katalytischen Eigenschaften angestellt. Es ist möglich,  $\text{P}_{\text{PMA}}$  etwa an  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  zu addieren und anschließend zu oxidieren, oder man tauscht geeignete Liganden wie *cod* gegen  $\text{P}_{\text{PMA}}$  aus. Auf diesen Wegen konnten neutrale und kationische  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Komplexe mit Palladium synthetisiert<sup>[105]</sup> und die Molekülstrukturen von  $\text{PdI}(\text{Ph})(\text{P}_{\text{PMA}})$ <sup>[105]</sup> und von  $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{P}_{\text{PMA}})]\text{PF}_6$ <sup>[105,106]</sup> aufgeklärt werden. Bei den neueren Untersuchungen zur katalytischen Aktivität werden oft modifizierte  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -artige Liganden eingesetzt, etwa mit einem asymmetrisch substituierten Pyrollidinring<sup>[107]</sup> anstelle der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe, aber z.T. auch Komplexe mit dem unmodifizierten  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Liganden untersucht.<sup>[108]</sup> Durch eine kürzlich erschienene Arbeit<sup>[109]</sup> ist  $\text{PdI}(\text{Ph})(\text{P}_{\text{PMA}})$  auch aus  $\text{PdI}(\text{NMe}_2\text{Ph-C,N})(\text{PPh}_3)$  zugänglich, welches aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  und 2-Iodo-*N,N*-Dimetylanilin erhalten wird.  $\text{P}_{\text{PMA}}$  kann zur Optimierung seiner katalytischen Aktivität an verschiedenen Stellen modifiziert werden, so geht etwa ein aktueller Katalysator<sup>[110]</sup> für die asymmetrische allylische Alkylierung auf  $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})$  (**27**) zurück. In diesem wurde die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe durch (*S*)-Prolinol ersetzt und in 6-Position am "Anilin-Ring" eine Methoxy-Gruppe eingefügt.

Eine Kristallstruktur von **27** wurde bislang noch nicht veröffentlicht und genauere analytische Daten sind nicht bekannt. Für die Diskussion der Bindungseigenschaften von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  stellt dieser Komplex ein typisches Beispiel dar.

Die Reaktion von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  mit wasserfreiem  $\text{PdCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt, auch bei Überschuß an  $\text{P}_{\text{PMA}}$ , gelbes **27**, wie für die Synthese aus  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  in  $\text{EtOH}$  beschrieben.<sup>[81]</sup> Die analytischen Daten weisen darauf hin, dass in beiden Reaktionen derselbe Komplex gebildet wird. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Diffusion von *n*-Pentan in die Lösung von **27** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Die Molekülstruktur von **27** (*Abbildung 40*) zeigt ein quadratisch planar koordiniertes Palladium(II)-Zentrum, das cisoid von zwei Chlor-Atomen und dem chelatisierenden  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -

Liganden umgeben ist. Die Abstände Pd1–Cl1 (2.36 Å) und Pd1–Cl2 (2.29 Å) sind deutlich voneinander verschieden, der Abstand Pd1–N1 ist mit 2.11 Å zwar noch merklich länger als der in den Imin- und Amido-Komplexen **9** oder **15**, es handelt sich aber – anders als in **23** oder **26b** – um einen normalen Abstand zwischen Palladium(II) und dem N-Atom eines tertiärenamins. Der Abstand Pd1–P1 ist mit 2.19 Å ebenfalls nicht aussergewöhnlich.



**Abbildung 40:** ORTEP-Darstellung von **27** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1–N1 2.115(3), Pd1–P1 2.1934(9), N1–C1 1.483(4), C1–C2 1.390(4), P1–C2 1.804(3), Pd1–Cl1 2.3629(9), Pd1–Cl2 2.2945(9), P1–C7 1.804(3), P1–C13 1.811(3), N1–C19 1.482(4), N1–C20 1.501(4); N1–Pd1–P1 86.91(7), Pd1–N1–C1 114.05(18), Pd1–P1–C2 102.09(10), N1–C1–C2 119.7(3), P1–C2–C1 117.1(2), N1–Pd1–Cl2 175.74(7), P1–Pd1–Cl1 175.47(3), N1–Pd1–Cl1 91.71(7), P1–Pd1–Cl2 89.65(4), Cl1–Pd1–Cl2 91.90(4), Pd1–P1–C7 119.56(11), Pd1–P1–C13 114.01(10), Pd1–N1–C19 108.9(2), Pd1–N1–C20 106.3(2). Torsionswinkel N1–C1–C2–P1 0.2(4). Fast planarer Fünfring mit quadratisch planarem Pd.

Der Winkel N1–Pd1–P1 liegt bei 86.9°, der 5-Ring-Metallacyclus in **27** ist planar, N2 weist eine fast ideal-tetraedrische Umgebung auf. Das d<sup>8</sup>-System von Pd<sup>II</sup> ist hier also in der Lage, im



Komplex deutlich näher an **PPMA** heranzukommen als dies den  $d^6$ -Systemen  $Re^I$  und  $Rh^{III}$  möglich ist. **P1** zeigt normale Bindungslängen zu den drei benachbarten Kohlenstoff-Atomen C2, C7 und C13. Die drei Winkel Pd–P1–C<sub>*n*</sub> (*n* = 2, 7, 13) sind mit 102.1°, 119.6° und 114.0° deutlich voneinander verschieden, die Ebenen der beiden Phenylgruppen schließen einen Winkel von 79.1° ein.

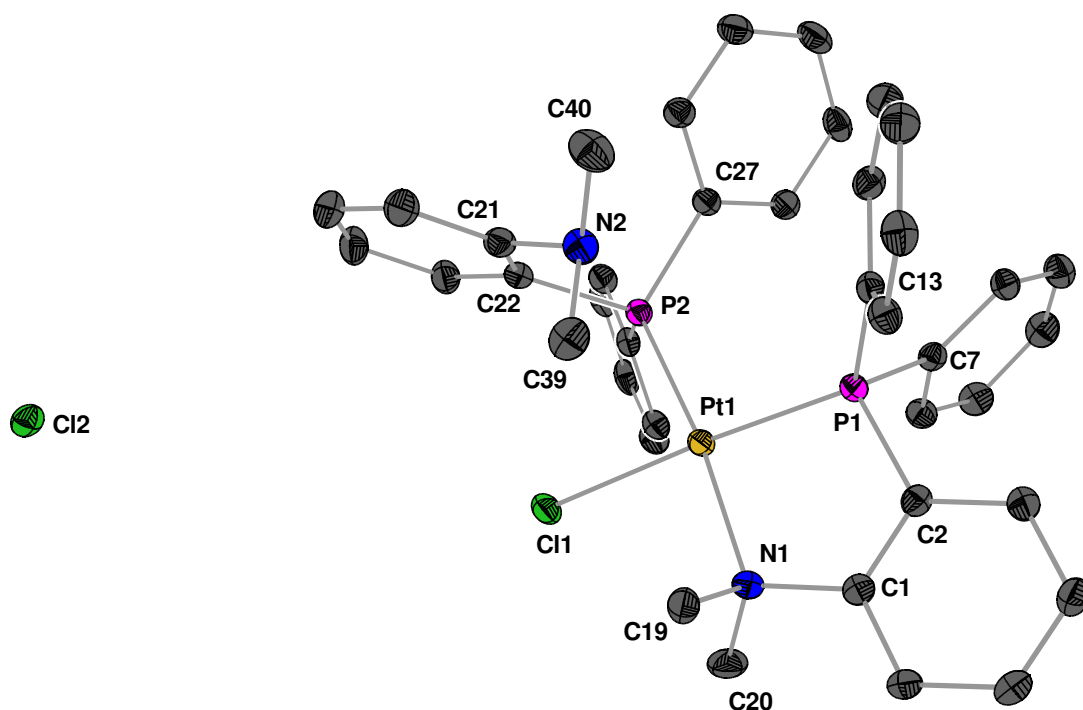
Die NMR-Spektroskopie liefert für **27** übereinstimmende Werte für die beiden Phenyl- bzw. Methylgruppen am Phosphor bzw. Stickstoff. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe eine Tieffeld-Verschiebung gegenüber **PPMA** um 1.0 ppm auf 3.50 ppm auf, die (*o*-, *m*-, *p*-) Protonen der Phenylgruppe werden um 0.5 ppm, 0.3 ppm und 0.3 ppm entschirmt. Im verbrückenden Benzolring wird H6 besonders stark entschirmt (+0.9 ppm), H3 und H4 erfahren ebenfalls eine Tieffeld-Verschiebung von je 0.4 ppm, während H5 lediglich um +0.13 ppm entschirmt wird. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt für die NMe<sub>2</sub>-Gruppe ein einzelnes Signal bei 55.4 ppm (+10.1 ppm), die (*t*-, und *m*-)Signale der Phenylgruppen werden um 10.9 ppm und 4.7 ppm abgeschirmt, während die beiden Kohlenstoffatome in *para*-Position um 4.0 ppm entschirmt werden. Im Anilin-Ring wird C4 (+5.8 ppm) am deutlichsten entschirmt, für C5 (+3.6 ppm), C6 (+1.9 ppm) und C1 (+2.8 ppm) ist die Entschirmung weniger ausgeprägt. C2 zeigt hingegen eine Abschirmung um –6.2 ppm, die somit merklich stärker als in den bisher betrachteten  $d^6$ -Komplexen ausfällt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt der koordinierte Phosphor gegenüber **PPMA** ein um 56 ppm zu tiefem Feld verschobenes Signal.

Im DEI-Massenspektrum wird kein  $M^+$ -Signal detektiert, sondern lediglich die durch Abspaltung von einem und zwei Chloratomen erhaltenen Fragmentensignale. Die übrigen spektroskopischen Daten von **27** (UV, IR) decken sich mit den bereits publizierten Werten (siehe 4.2.4.6).<sup>[81]</sup>

#### 2.4.3.4 Platin(II)

Die in der Literatur beschriebenen **PPMA**-Komplexe von Platin(II) beschränken sich auf einige wenige Beispiele. Ausgehend von PtCl<sub>2</sub>(**PPMA**)<sup>[81]</sup> ist durch weitere Reaktion mit **PPMA** das dikationische [Pt(**PPMA**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> als Perchlorat zugänglich,<sup>[85]</sup> vollständiger charakterisiert sind nur neuere Komplexe<sup>[111]</sup> wie PtMe<sub>2</sub>(**PPMA**) und PtIme(**PPMA**), welche für Untersuchungen an Bis(silyl)-Platin-Komplexen synthetisiert wurden. Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>Si}(**PPMA**)<sup>[111]</sup> und

$\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{-O,O}\}(\text{P}^{\text{PMA}})^{[112]}$  sind die beiden einzigen bisher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Platin-**P**PMA-Komplexe. Kinetische Studien<sup>[113]</sup> zur Chelatbildung bzw. -öffnung, z.B.  $\text{PtPh}_2(\text{P}^{\text{PMA-P,N}})$  zu  $\text{PtPh}_2(\text{CO})(\text{P}^{\text{PMA-P}})$ , basieren daher allein auf spektroskopischen Befunden zur Interpretation der gebildeten Spezies.

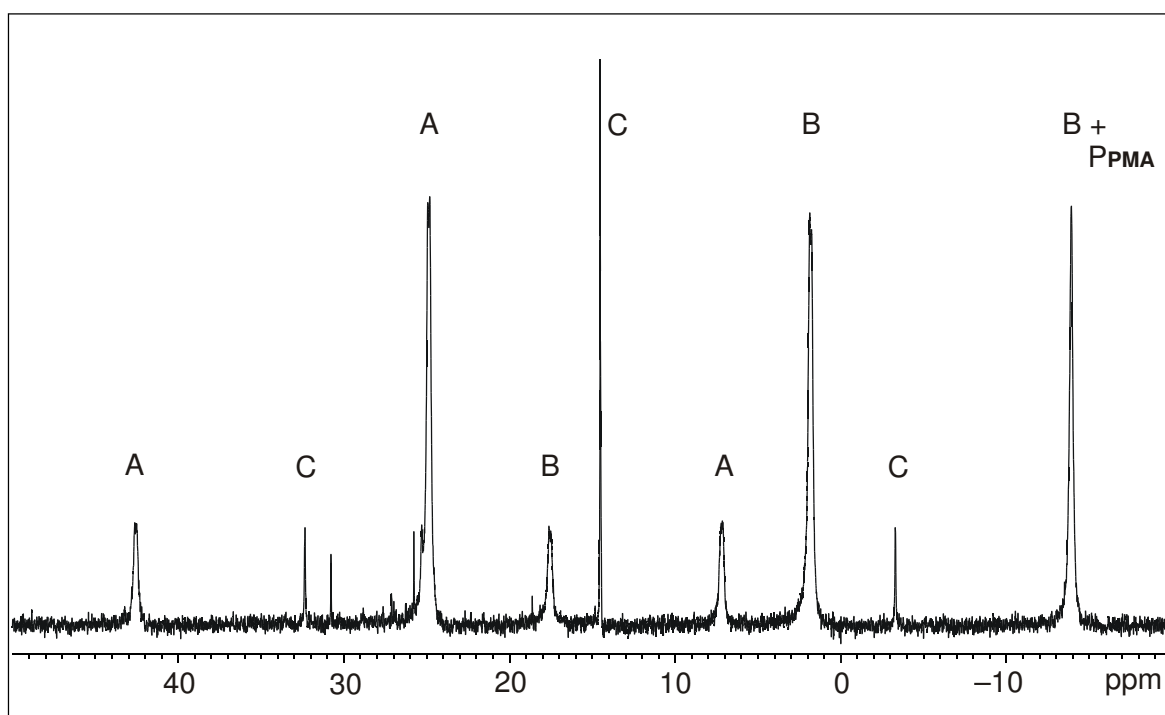


**Abbildung 41:** ORTEP-Darstellung von **28a** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pt1-N1 2.170(4), Pt1-P1 2.2193(13), N1-C1 1.482(6), C1-C2 1.377(7), P1-C2 1.806(5), Pt1-Cl1 2.3604(13), Pt1-P2 2.2633(13), P2-C22 1.825(5), C21-C22 1.394(7), N2-C21 1.432(7), P1-C7 1.813(5), P1-C13 1.819(5), N1-C19 1.494(7), N1-C20 1.492(7), P2-C27 1.817(5), P2-C33 1.828(5), N2-C39 1.456(7), N2-C40 1.464(7); N1-Pt1-P1 85.29(11), Pt1-N1-C1 114.1(3), Pt1-P1-C2 102.49(16), N1-C1-C2 119.4(4), P1-C2-C1 118.2(4), N1-Pt1-P2 173.21(11), P1-Pt1-Cl1 175.48(4), N1-Pt1-Cl1 90.44(11), P1-Pt1-P2 101.47(4), Cl1-Pt1-P2 82.82(4), Pt1-P2-C22 113.21(16) P2-C22-C21 120.1(4), N2-C21-C22 119.5(4), Pt1-P1-C7 118.53(16), Pt1-P1-C13 118.67(16), Pt1-P2-C27 120.80(16), Pt1-P2-C33 109.97(16), Pt1-N1-C19 107.7(3), Pt1-N1-C20 108.9(3). Torsionswinkel N1-C1-C2-P1 -3.8(6), N2-C21-C22-P1 4.9(7). Zwei Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Ebener Metallacyclus mit quadratisch planarem Platin.

Durch Reaktion von zwei Äquivalenten **P<sub>PMA</sub>** mit wasserfreiem PtCl<sub>2</sub> werden anders als bei Palladium zwei Moleküle **P<sub>PMA</sub>** an Platin gebunden. Der in *Abbildung 41* gezeigte Komplex [PtCl(**P<sub>PMA</sub>**-P,N)(**P<sub>PMA</sub>**-P)]Cl (**28a**) enthält aber interessanterweise nicht das Kation [Pt(**P<sub>PMA</sub>**)]<sup>2+</sup>, da Cl1 am Zentralatom verbleibt. Pt1 ist quadratisch planar von einem chelatisierenden **P<sub>PMA</sub>**-Liganden, einem nur über P2 gebundenen **P<sub>PMA</sub>**- und dem Cl1-Liganden koordiniert. Pt1–Cl1 (2.36 Å) und Pt1–P1 (2.22 Å) liegen praktisch in einer Linie (P1–Pt1–Cl1: 175.5°), die Bindung zum chelatisierenden P1 kann daher etwas kürzer sein als Pt1–P2 (2.26 Å). Dieses liegt dem weicheren N1 gegenüber, dessen Bindungsabstand zu Pt1 mit 2.17 Å etwas länger ist als in **27**, aber deutlich kürzer als in den d<sup>6</sup>-Komplexen von **P<sub>PMA</sub>**. Der von **P<sub>PMA</sub>** mit Pt1 gebildete 5-Ring ist planar; vergleicht man die Bindungen von chelatisierendem-*P,N*- und über P2 gebundenem **P<sub>PMA</sub>**, so fallen einige Unterschiede auf. Die Bindung N1–C1 ist durch die Komplexierung mit 1.48 Å deutlich länger als N2–C21 (1.43 Å), die Bindung P1–C2 ist dagegen um 0.02 Å gegenüber P2–C22 verkürzt. Die anderen Bindungen ausgehend von den Phosphor-Atomen werden nicht merklich beeinflusst, für die Methylgruppen an N1 wird eine deutliche Verlängerung von N1–C auf 1.49 Å gegenüber N2–C 1.46 Å in der freien NMe<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet. Der Bisswinkel N1–Pt1–P1 ist mit 85.3° fast genauso groß wie in **27**. Durch die Chelatbildung des ersten **P<sub>PMA</sub>** wird der Winkel Pt1–P1–C2 auf 102.5° verkleinert, die beiden Winkel Pt1–P1–C7 und Pt1–P1–C13 sind gleich groß (118.6°). Beim nicht chelatisierenden **P<sub>PMA</sub>** sind die drei entsprechenden Winkel naturgemäß unterschiedlich, Pt1–P1–C22 ist mit 113.2° trotz des sterischen Anspruchs der NMe<sub>2</sub>-Gruppe nicht vergrößert, Pt1–P1–C27 (120.8°) ist dagegen deutlich größer, Pt1–P1–C33 mit 110.0° etwas kleiner. Das Anion Cl2 hat keinen Kontakt zum restlichen Komplex, in seiner näheren Umgebung befinden sich zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen der im Kristall gebundenen Lösemittelmoleküle CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, hier bildet Cl2 wasserstoffbrücken-artige Kontakte (Cl2–H41A 2.50 Å, Cl2–H41A–C41 171° und Cl2–H42A 2.56 Å, Cl2–H42A,–C42 163°) aus.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **28a** in *Abbildung 42* zeigt ein bei der Reaktion von zwei Äquivalenten **P<sub>PMA</sub>** mit PtCl<sub>2</sub> zunächst sich bildendes Gemisch von Reaktionsprodukten an. Überwiegend wird **28a** gebildet, welches zwei Signale bei 1.8 ppm und 24.9 ppm zeigt. Ein nur über Phosphor an Platin gebundenes **P<sub>PMA</sub>** wird also um +16 ppm zu tiefem Feld verschoben, während das chelatisierende **P<sub>PMA</sub>**-*P,N* eine Verschiebung um +39 ppm erfährt. Beide Signale

(A und B in *Abbildung 42*) zeigen für den Isotopen-Anteil an  $^{195}\text{Pt}$  eine  $^1J_{\text{Pt}}$ -Kopplung (A: 1920 Hz, B: 1720 Hz). Die bei A und B beobachtete  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 13 Hz beweist die Bindung von zwei  $\text{P}_{\text{PMA}}$  an ein Platinatom. In C ist nur ein  $\text{P}_{\text{PMA}}$  an Pt gebunden, bei der Verbindung handelt es sich um  $\text{PtCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})$ . Durch den nicht koppelnden Cl-Liganden in *trans*-Position zum Phosphor sind hier die Signale deutlich schärfer. Das somit in der Reaktionslösung verbleibende zweite  $\text{P}_{\text{PMA}}$  wird unverändert bei  $-13.9$  ppm beobachtet.



**Abbildung 42:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **28a** mit Kopplungsmuster durch  $^{195}\text{Pt}$ . Der chelatisierende (A) und nicht chelatisierende (B)  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Ligand in **28a** bilden im Reaktionsgleichgewicht die Hauptspezies neben etwa 17%  $\text{PtCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})$  (C) und freiem  $\text{P}_{\text{PMA}}$  (bei  $-13.9$  ppm, überlagert mit B).

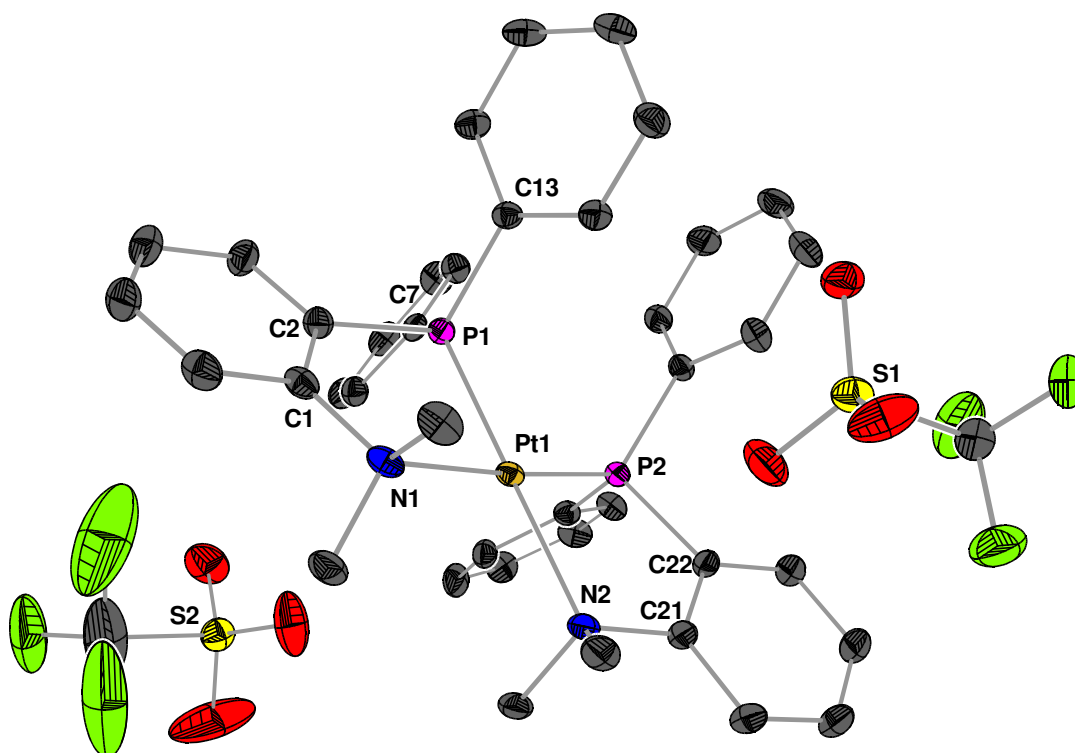
Das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **28a** liefert das gewünschte Signal bei  $m/z = 842$  für  $[\text{Pt}(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NP})_2\text{Cl}]^+$ , im  $\text{DEI}$ -Massenspektrum derselben Probe können stets Signale des freien Liganden  $\text{P}_{\text{PMA}}$  ( $m/z = 305$ ) und von  $\text{PtCl}_2(\text{P}_{\text{PMA}})$  ( $m/z = 571$ ) beobachtet werden.

Setzt man eine Lösung **28a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit zwei Äquivalenten Silbertriflat je Platin um, so erhält man den Komplex  $[\text{Pt}(\text{P}_{\text{PMA-}P,N})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**28b**). Die aus einer Lösung von **28b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Einkristalle führen zur in *Abbildung 43* dargestellten Molekülstruktur. Diese kann aus **28a** durch Verdrängung des Cl-Liganden durch die freie  $\text{NMe}_2$ -Gruppe von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  entstehen.

Pt1 ist in **28b** quadratisch planar durch die beiden P- und N-Atome zweier **P<sub>PM</sub>**-Liganden koordiniert. Jeweils ein Phosphor- steht dem Stickstoff-Atom des anderen **P<sub>PM</sub>** gegenüber. Durch die Stellung der Phenylgruppen und die Position der beiden Triflat-Anionen kommt es nicht zu einer echten  $C_s$ -Symmetrie, in der Umgebung von Platin sind die jeweiligen Bindungsparameter aber sehr ähnlich.

Der Abstand Pt1–P1 in **28b** liegt mit 2.23 Å zwischen den Werten der beiden unterschiedlichen Phosphoratome in **28a**, der Abstand Pt1–N1 ist mit 2.25 Å deutlich vergrößert. Die Bindungen N–Me sind mit 1.50 Å gegenüber dem nicht gebundenen Zustand deutlich verlängert, die Abstände P–C liegen alle zwischen 1.79 Å und 1.81 Å. Der Bisswinkel N1–Pt1–P1 ist gegenüber **28a** auf 82° merklich verkleinert, der Abstand N1–C1 bleibt mit 1.48 Å aber sehr lang. Der gebildete Metallacyclus von Platin mit **P<sub>PM</sub>** ist nicht mehr planar, sondern zeigt eine leichte Abwinkelung in "Briefumschlag"-Konformation mit einem Interplanarwinkel von 17.8° der durch N1, C1–C6 und P1 gegebenen Ebene gegenüber der Ebene N1–Pt1–P1. Die beiden "Briefumschläge" zweier **P<sub>PM</sub>** mit Pt1 bilden eine treppenförmige Anordnung. Die beiden 5-Ring-Metallacyklen sind nicht mehr völlig eben, es handelt sich aber noch nicht um eine *twist*-Konformation, wie sie im folgenden Kapitel für einige mit dem **P<sub>ININ</sub>**-Liganden gebildeten Metallacyklen beobachtet wird.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **28b** tritt nur noch ein einziges Signal bei 16.6 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub>-Kopplung von 1750 Hz auf. Bei 54.3 ppm wird im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein einzelnes, etwas verbreitertes Signal für die Methylgruppen beobachtet, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegen diese bei 3.70 ppm. Dort zeigen sie ein Dublett von 2.3 Hz aufgrund einer <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>-Kopplung des *trans*-ständigen Phosphors des anderen **P<sub>PM</sub>**-Liganden und breite Satelliten (ca. 6 Hz) durch eine <sup>3</sup>J<sub>HPt</sub>-Kopplung. Die weiteren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale sind im Experimentellen Teil (4.2.4.8) angegeben, aufgrund der jeweils koppelnden P- und Pt-Atome werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht alle Signale detektiert.



**Abbildung 43:** ORTEP-Darstellung von **28b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pt1-N1 2.252(3), Pt1-P1 2.2255(9), N1-C1 1.475(5), C1-C2 1.381(5), P1-C2 1.802(3), Pt1-N2 2.240(3), Pt1-P2 2.2362(10), N2-C21 1.483(5), C21-C22 1.383(5), P2-C22 1.791(3), P1-C7 1.805(3), P1-C13 1.807(3), P2-C27 1.800(3), P2-C33 1.808(3), N1-C19 1.504(4), N1-C20 1.491(4), N2-C39 1.500(4), N2-C40 1.510(4); N1-Pt1-P1 81.91(8), Pt1-N1-C1 113.59(19), Pt1-P1-C2 104.29(12), N1-C1-C2 119.9(3), P1-C2-C1 116.1(3), N2-Pt1-P2 82.59(8), Pt1-N2-C21 112.6(2), Pt1-P2-C22 103.28(12), N2-C21-C22 119.8(4), P2-C22-C21 117.1(3), N1-Pt1-P2 176.07(7), N2-Pt1-P1 176.33(8), N1-Pt1-N2 101.12(11), P1-Pt1-P2 94.43(4), Pt1-P1-C7 118.04(11), Pt1-P1-C13 115.12(11), Pt1-P2-C27 113.59(12), Pt1-P2-C33 118.05(11), Pt1-N1-C19 107.2(2), Pt1-N1-C20 111.6(2), Pt1-N2-C39 108.0(2), Pt1-N2-C40 112.4(2). Torsionswinkel N1-C1-C2-P1 -8.4(4), N2-C21-C22-P2 -5.1(4). Zwei Metallacyklen in einer flachen "Briefumschlag"-Konformation ergeben eine "Treppenstufe" (Interplanarwinkel 17.8° und 18.2°) mit der Ebene N1,P1,Pt1,N2,P2 des quadratisch planar koordinierten Platin.

#### 2.4.4 Vergleich der PPMA-Komplexe

Die PPMA-Komplexe weisen viele Gemeinsamkeiten im Molekülgerüst des Liganden auf. In allen *P,N*-chelatisierenden Komplexen wird die Bindung N1-C1 merklich (um bis zu 0.04 Å)

vergrößert, während sie im nur *P*-gebundenen Liganden von **28a** sogar eine leichte Verkürzung erfährt. Auf die Bindungslängen C1–C2 wie auch P1–C2 wirkt sich die Koordination nicht aus, während der Winkel N1–C1–C2 stets um 1°–3° erweitert und der Winkel P1–C2–C1 bei *P,N*-gebundenem **P<sub>PM</sub>A** geringfügig (1°–2°) verkleinert wird. Im *P*-gebundenen Liganden von **28a** wird dieser Winkel dagegen etwas größer. Der Torsionswinkel N1–C1–C2–P1 variiert in den Komplexen (0° bis 8°) und ermöglicht so ein breites Spektrum an komplexierten Metallfragmenten ohne größere Veränderungen des **P<sub>PM</sub>A**-Liganden. Insgesamt bleibt also die Struktur von **P<sub>PM</sub>A** durch die Komplexierung an die verschiedenen Übergangsmetalle weitgehend unverändert, *Tabelle 9* zeigt allerdings Unterschiede in der Bindungssituation zu den Metallzentren.

**Tabelle 9:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **P<sub>PM</sub>A** und der **P<sub>PM</sub>A**-Komplexe **23**, **26b**, **27**, **28a,b**.

	<b>P<sub>PM</sub>A</b> <sup>[82]</sup>	<b>23</b>	<b>26b</b>	<b>27</b>	<b>28a</b>	<b>28b</b>
M–N1	-	2.33	2.36 / 2.36	2.11	2.17 / -	2.25 / 2.24
M–P1	-	2.45	2.21 / 2.21	2.19	2.22 / 2.26	2.23 / 2.24
N1–C1	1.44	1.48	1.45 / 1.46	1.48	1.48 / 1.43	1.48 / 1.48
C1–C2	1.40	1.41	1.40 / 1.39	1.39	1.38 / 1.39	1.38 / 1.38
P1–C2	1.82	1.81	1.82 / 1.82	1.80	1.81 / 1.83	1.80 / 1.79
N1–M–P1	-	76.5	80.1 / 80.5	86.9	85.3 / -	81.9 / 82.6
M–N1–C1	-	112.0	108.5 / 109.4	114.1	114.1 / -	113.6 / 112.6
M–P1–C2	-	99.9	102.9 / 102.6	102.1	102.5 / 113.2	104.3 / 103.3
N1–C1–C2	116.8	117.9	117.9 / 118.9	119.7	119.5 / 119.5	119.9 / 119.8
P1–C2–C1	118.0	117.8	117.1 / 117.0	117.1	118.2 / 120.1	116.1 / 117.1
N1–C1–C2–P1	1.5	-4.9	-8.2 / 0.3	0.2	-3.8 / 4.9	-8.4 / -5.1
M–P1–C7	-	124.7	115.0 / 117.6	119.6	118.5 / 120.8	118.0 / 118.0
M–P1–C13	-	117.2	121.5 / 123.1	114.0	118.7 / 110.0	115.1 / 113.6
Metalla-5-Ring	-	Brief.	Brief. / Brief.	flach	flach	2 × flacher Brief.

Hier variieren die Abstände der Metallzentren zu N1 und P1 deutlich und es treten z.T. sehr

lange Bindungen auf. Die Dimethylamino-Gruppe erlaubt durch die Abschirmung der beiden Methylgruppen keine so nahe Annäherung des Metalls an N1 wie in den zuvor behandelten Amido- und Imin-Komplexen. Die  $d^6$ -Metallzentren sind offensichtlich nicht in der Lage, eine kurze Bindung zu N1 auszubilden, während dies den  $d^8$ -Komplexen besser gelingt. In **27** erreicht Palladium(II) mit 2.11 Å die kürzeste M–N1-Bindung aller  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Komplexe. Die Phosphan-Gruppe wird dagegen durch die Metallzentren mit relativ konstanten Bindungen koordiniert, fast alle M–P1-Bindungen liegen um 2.2 Å. Aus dem Rahmen fällt in **23** die längere Bindung Re1–P1 von 2.45 Å. Der Vergleich mit den  $\text{PPh}_3$ -enthaltenden Komplexen **1** und **16** zeigt aber, dass dies eine ganz normale Bindungslänge zwischen Rhenium(I) und Triaryl-Phosphan ist, die auch mit  $\text{P}_{\text{PMA}}$  offensichtlich nicht unterschritten wird. In **23** wird diese Änderung der M–P1-Bindungslänge durch veränderte Winkel begleitet. Der kleine Bisswinkel ( $76.5^\circ$ ) von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  und der kleine Winkel am Phosphan Re1–P1–C2 ( $99.9^\circ$ ) sind auf diese längere Bindung Re1–P1 zurückzuführen.

Die Winkel N1–M–P1 in den anderen Komplexen sind größer als die in **23**, die  $d^8$ -Metalle erreichen fast (z.B.  $86.9^\circ$  in **27**) eine ideale quadratisch planare Anordnung. Die Winkel an N1 und P1 variieren entsprechend, in der Stellung der Phosphan-Gruppen ist kein allgemeiner Trend auszumachen. Die Winkel M–P–C zu den beiden Phenylgruppen variieren im normalen Rahmen ( $110^\circ$ – $125^\circ$ ), exakte Tetraederwinkel sind am Phosphor nicht zu erwarten, da im Chelat-5-Ring kleinere Winkel ( $100^\circ$ – $104^\circ$ ) benötigt werden und die Anordnung der Phenylgruppen diese Winkel deutlich beeinflusst. Im Gegensatz zu den relativ starren C–P-Bindungslängen (1.82 Å) wirkt sich bei den Winkeln eine mäßige Veränderung energetisch nicht stark aus. Bemerkenswert ist die Fähigkeit des  $\text{P}_{\text{PMA}}$ -Liganden, relativ flache 5-Ring-Metallacyklen, aber auch solche auszubilden, bei denen das Metall nicht in der Ligandenebene liegt ("Briefumschlag").

Die NMR-Spektren der Komplexe sind in *Tabelle 10* denen von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  gegenüber gestellt. Ausser im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, wo stets eine deutliche, vom Zentralatom abhängige Tieffeld-Verschiebung beobachtet wird, kann man den Typ des gebildeten Komplexes leicht an den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der beiden Methylgruppen am Stickstoff erkennen. Deren Signale werden stets zu tiefem Feld verschoben, bei den oktaedrischen Komplexen **23** – **25** treten unterschiedliche Signale für die beiden Methylgruppen auf, da sie durch die Liganden unterschiedlich beeinflusst werden.



**Tabelle 10:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{31}\text{P}$ -Signale [ppm] von  $\text{PPMA}$ , der  $d^6$ -Komplexe **23–25** sowie des  $d^8$ -Komplexes **27**.

	$\text{PPMA}$	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>27</b>
C1	158.2	160.2	159.4	161.0	161.0
C2	134.7	n.d.	133.8	131.3	128.5
H3	7.22	7.12	7.39	<b>B</b>	7.68
C3	134.1	135.3	134.0	134.3	134.3
H4	6.97	7.57	7.60	<b>B</b>	7.38
C4	124.5	127.3	128.6	129.0	130.3
H5	7.30	<b>A</b>	7.52	<b>B</b>	7.43
C5	130.0	133.0	132.9	133.4	133.6
H6	6.75	7.57	7.73	7.86	7.66
C6	120.7	120.0	120.8	120.7	122.6
C7	138.6	n.d.	130.3	129.9	127.9
C13	138.6	n.d.	125.8	124.9	127.9
H8/12	7.30	7.86	7.80	7.72	7.78
H14/18	7.30	7.47	7.60	<b>B</b>	7.78
C8/12	133.8	135.3	135.5	135.2	133.8
C14/18	133.8	132.8	133.0	132.8	133.8
H9/11	7.22	7.47	7.53	<b>B</b>	7.49
H15/17	7.22	<b>A</b>	7.33	<b>B</b>	7.49
C9/11	133.8	129.1	129.6	129.4	129.1
C15/17	133.8	128.6	128.9	128.7	129.1
H10	7.30	<b>A</b>	7.53	<b>B</b>	7.60
H16	7.30	<b>A</b>	7.33	<b>B</b>	7.60
C10	128.4	131.4	132.7	132.5	132.4
C16	128.4	130.8	132.5	132.4	132.4
$-\text{CH}_3$	2.59	3.76	3.60	3.78	3.50
$-\text{CH}_3$	2.59	3.11	3.22	3.53	3.50
$-\text{CH}_3$	45.3	63.2	60.6	64.3	55.4
$-\text{CH}_3$	45.3	56.4	54.3	55.6	55.4
P1	-13.7	20.6	44.1	21.0	42.5

**A)** Multiplett bei 7.29–7.44 ppm. **B)** zwei Multiplett-Gruppen bei 7.42–7.64 ppm (8H) und 7.31–7.39 ppm (3H).

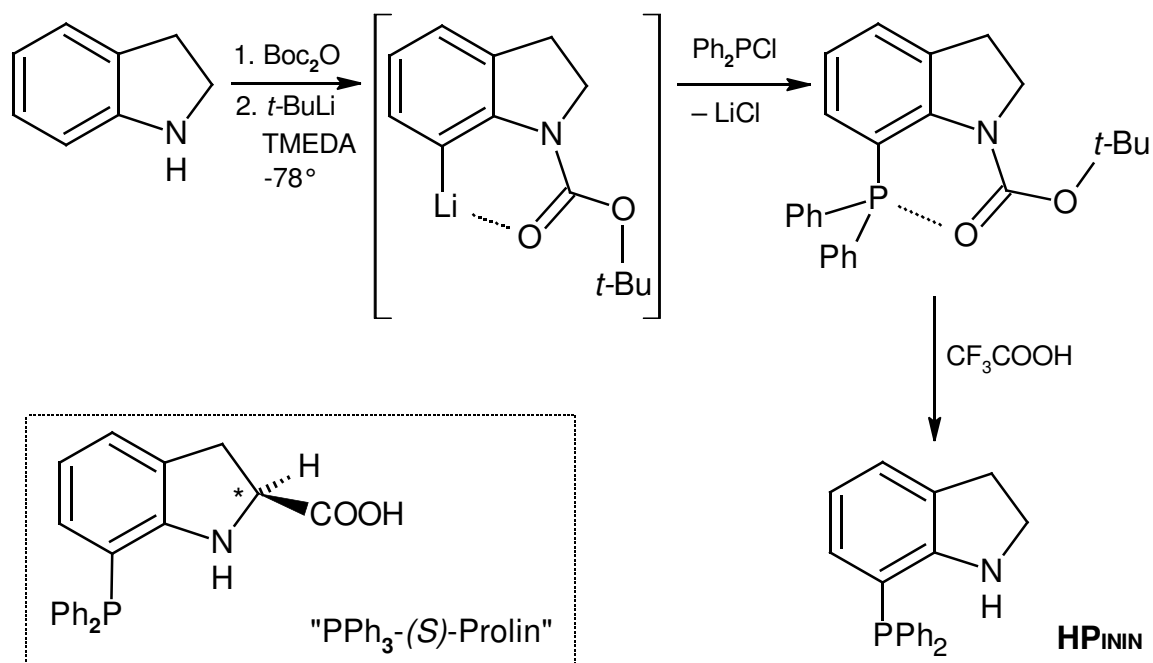
Der in *Tabelle 10* nicht aufgeführte Komplex **28a**, für den eine eindeutige Signalzuordnung der stark verbreiterten aromatischen Signale nicht möglich ist, zeigt zwei verschiedene

Signalsysteme für den *N,P*-chelatisierenden und den *P*-gebundenen **P<sub>PM</sub>A**-Liganden. Hier wird für den *P*-gebundenen Liganden keine Tieffeld-Verschiebung der freien NMe<sub>2</sub>-Gruppen, aber eine um 23 ppm geringere Tieffeld-Verschiebung des *P*-gebundenen (1.8 ppm für *-P*, gegenüber 24.8 ppm für *-N,P* in **28a**) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum registriert.

Für die "aromatischen Signale" der gebildeten Komplexe sind insbesondere die in den Komplexen entschirmten Signale H4 und H6 sowie die voneinander verschiedenen Signale der beiden Phenylgruppen ein Indiz für eine erfolgreiche Komplexbildung des **P<sub>PM</sub>A**-Liganden.

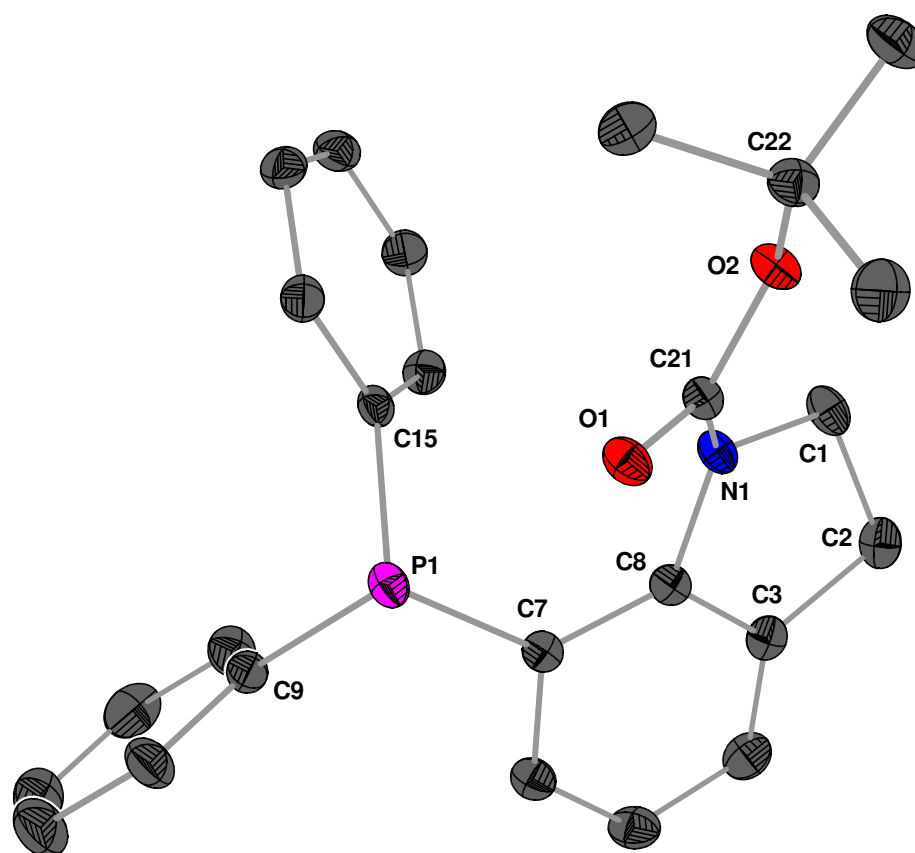
## 2.5 Komplexe mit 7-(Diphenylphosphanyl)indolin ( $\text{HP}_{\text{ININ}}$ )

Für weitere Untersuchungen von aromatischen  $N,P$ -Liganden wurde ein bisher unbekannter Ligand dargestellt. Wie  $\text{P}_{\text{PMA}}$  basiert auch 7-(Diphenylphosphanyl)indolin ( $\text{HP}_{\text{ININ}}$ ) auf einem Triaryl-phosphan, bei dem eine *ortho*-Position eines Phenylrings durch eine Amino-Funktion substituiert ist; anders als in  $\text{P}_{\text{PMA}}$  ist dies in  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  ein sekundäres Amin. Zudem wurde als weitere Modifikation die verbleibende Methylgruppe von  $\text{P}_{\text{PMA}}$  durch eine aliphatische Brücke ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) zur *meta*-Position des Phenylrings ersetzt. Hierbei waren folgende Veränderungen im Komplexverhalten von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  im Vergleich zu  $\text{P}_{\text{PMA}}$  beabsichtigt: Durch den gewellten 5-Ring am Stickstoff sollte für diesen eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung begünstigt und die Inversion des pyramidalen Stickstoff-Atoms unterdrückt werden. Dies hat im Allgemeinen eine gesteigerte Basizität des Stickstoff-Zentrums zur Folge. Durch die Verwendung eines sekundärenamins sollte die sterische Abschirmung am Amin gegenüber  $\text{P}_{\text{PMA}}$  verringert werden, die prinzipielle Möglichkeit der Deprotonierung unter Bildung eines Amido-Liganden bleibt erhalten, wenn auch deutlich gegenüber den zuvor behandelten  $N,N'$ -Liganden erschwert.



**Schema 8:** Syntheseroute von Indolin zu  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ . Im Kasten unten links ist ein chirales Derivat von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  formuliert.

**HP<sub>ININ</sub>** stellt den erstmaligen Versuch dar, Triphenylphosphan mit einem aliphatisch ringanellierten Amin zu funktionalisieren. *Schema 8* zeigt die Syntheseroute für **HP<sub>ININ</sub>** sowie einen Ausblick auf eine mögliche Funktionalisierung von **HP<sub>ININ</sub>** zu einem neuartigen chiralen *N,P*-Liganden. Der Ligand **HP<sub>ININ</sub>** selbst konnte nicht kristallisiert werden, es bilden sich stets wachsartige Klumpen. Sowohl das Salz von protoniertem **HP<sub>ININ</sub>** mit Trifluoracetat als auch das in *Abbildung 44* gezeigte Derivat *N*-BOC-**P<sub>ININ</sub>** bilden schöne Kristalle, man erkennt in der Molekülstruktur einen gewellten 5-Ring N1–C1–C2–C3–C8.



**Abbildung 44:** ORTEP-Darstellung von *N*-BOC-**P<sub>ININ</sub>** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.491(2), C1-C2 1.528(3), C2-C3 1.503(3), N1-C8 1.423(3), C7-C8 1.403(3), P1-C7 1.836(2), P1-C9 1.839(2), P1-C15 1.836(2), N1-C21 1.363(2), C21-O1 1.217(2), C21-O2 1.340(2), O2-C22 1.482(2); N1-C8-C7 128.94(18), P1-C7-C8 125.62(16), C7-P1-C9 101.40(10), C7-P1-C15 103.09(10), C9-P1-C15 100.92(11). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1 2.3(3), N1-C8-C3-C2 0.8(2). Fünfring N1-C1-C2-C3-C8 in "Briefumschlag" Konformation mit C1 als Spitze.

Das P1-Atom steht zu N1 in einer 1,4-Relation. Der Abstand zwischen P1 und O1 beträgt in der Kristallstruktur 2.80 Å, der Winkel P1–C7–C8 ist mit 125.6° sehr groß. Bei der Abspaltung der Boc-Schutzgruppe wurden demzufolge auch keine P–O-haltige Spezies beobachtet. Der in *Schema 8* angedeutete sechsgliedrige Ring (–P1–C7–C8–N1–C21–O1–) spielt also in der realen Synthese von **HPININ** keine Rolle.

Im unkoordinierten Liganden **HPININ** werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alle Signale der beiden Phenylgruppen isochron bei 7.3 ppm detektiert. Die drei Signale im Anilin-Ring sind durch die abschirmende Wirkung des anellierten Pyrollidin-Rings deutlich Hochfeldverschoben. Die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen werden bei 3.46 ppm und 3.0 ppm detektiert. Im DEI-Massenspektrum wird neben dem intensiven Molekül-Peak die Abspaltung einer Phenyl-Gruppe sowie die Eliminierung von H<sub>2</sub> aus der aliphatischen Brücke beobachtet. Das IR-Spektrum zeigt eine breite ν(N–H) Valenzschwingung bei 3390 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.1 Komplexe von **HPININ** mit d<sup>6</sup>-Metallen

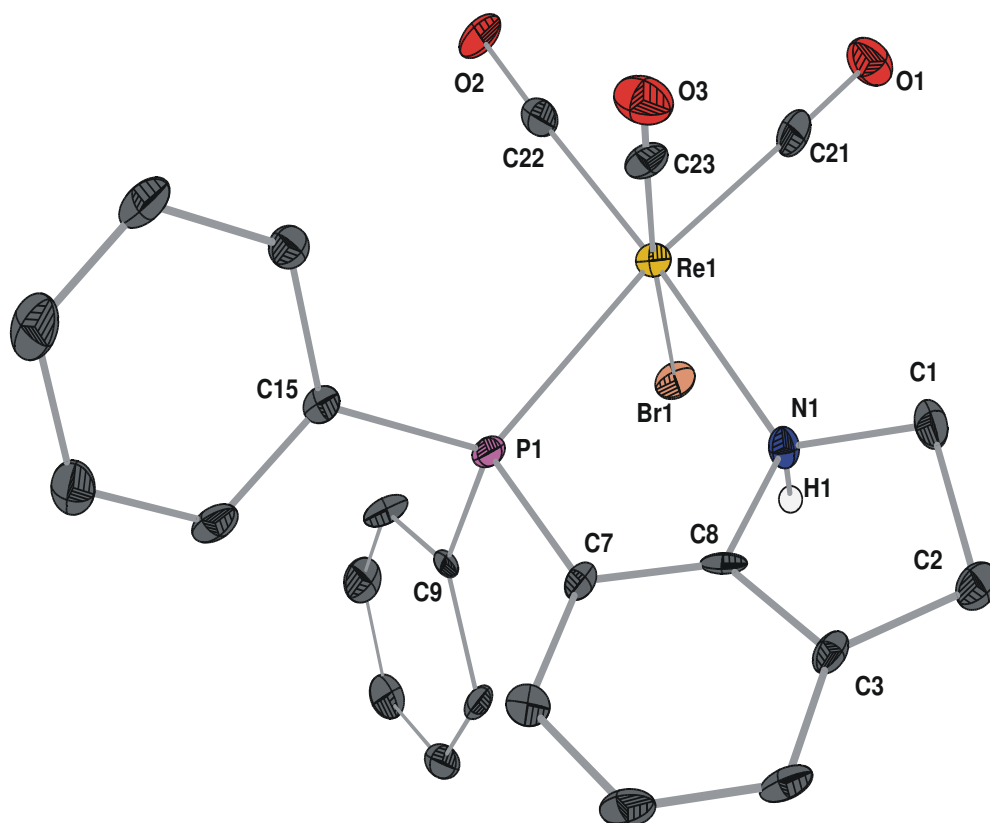
**HPININ** koordiniert wie **PPMA** als neutraler 4e<sup>-</sup>-Ligand an die untersuchten Metallzentren. Versuche, mit dem zuvor deprotoniertem (**PININ**)<sup>-</sup>-Liganden zu Amido-Phosphan-Komplexen mit dem nunmehr anionischen 4e<sup>-</sup>-Donor **PININ** zu gelangen, oder die erhaltenen **HPININ**-Komplexe mit NEt<sub>3</sub> oder der stärkeren Base NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu deprotonieren, führten in keinem Fall zu verwertbaren Ergebnissen – auch wenn bei einigen der nachfolgend gezeigten Molekülstrukturen eine Eliminierung von HCl o.ä. geradezu prädestiniert zu sein scheint. Es wurde entweder keine Deprotonierung erreicht, oder es traten nicht analysierbare Zersetzungsprodukte auf.

Von jedem der untersuchten d<sup>6</sup>-Metalle konnte zumindest ein **HPININ**-Komplex zur Kristallisation gebracht und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Es liegt somit eine komplette Serie von **HPININ**-Komplexen mit Re<sup>I</sup>, Ru<sup>II</sup>, Rh<sup>III</sup>, und Ir<sup>III</sup> vor.

#### 2.5.1.1 Rhenium(I)

Die Reaktion von Re(CO)<sub>5</sub>Br mit **HPININ** in Toluol bei 80 °C liefert den neutralen Komplex ReBr(CO)<sub>3</sub>(**HPININ**) (**29**). Die Molekülstruktur von **29** ist in *Abbildung 45* gezeigt. Das Rhenium-

Zentrum ist oktaedrisch koordiniert ( $\sigma_{90}(12) = 4.96^\circ$ ,  $\sigma_{90}(9) = 3.02^\circ$ ),<sup>[63]</sup> die drei CO-Liganden liegen in facialer Anordnung vor. Br1 und der *P,N*-Chelatligand **HPININ** komplettieren die Koordinationssphäre. Der Abstand Re1–N1 (2.23 Å) ist deutlich kürzer als im **PpMA**-Komplex **23** (2.33 Å), dagegen Re1–P1 (2.47 Å) um 0.02 Å größer.



**Abbildung 45:** ORTEP-Darstellung von **29** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Re1–N1 2.226(7), Re1–P1 2.472(2), N1–C8 1.481(10), C7–C8 1.372(12), P1–C7 1.813(9), Re1–Br1 2.6143(15), Re1–C21 1.964(10), Re1–C22 1.947(11), Re1–C23 1.933(12), C21–O1 1.122(11), C22–O2 1.136(11), C23–O3 1.082(11), P1–C9 1.811(8), P1–C15 1.823(9); N1–Re1–P1 78.72(18), Re1–N1–C8 113.8(5), Re1–P1–C7 100.0(3), N1–C8–C7 123.0(8), P1–C7–C8 115.5(6), P1–Re1–C21 173.1(3), N1–Re1–C22 176.5(3), Br1–Re1–C23 174.4(3), N1–Re1–C21 94.6(3), N1–Re1–C23 91.3(3), N1–Re1–Br1 83.62(19), P1–Re1–C22 98.2(3), P1–Re1–C23 90.2(3), P1–Re1–Br1 91.05(6), Br1–Re1–C21 86.6(3), Br1–Re1–C22 94.8(3), C21–Re1–C22 88.5(4), C21–Re1–C23 91.5(4), C22–Re1–C23 90.4(4), Re1–P1–C9 120.2(3), Re1–P1–C15 121.2(3). Torsionswinkel N1–C8–C7–P1  $-0.1(11)$ , N1–C8–C3–C2  $0.8(10)$ . "Doppelter Briefumschlag" mit C1 ( $31.8^\circ$ ) und Re1 ( $28.4^\circ$ ) an den Spitzen, diese beide nach "oben". Wasserstoffbrücke: N1–H1 0.93, H1–Br1# 2.74, N1–Br1# 3.498(8) N1–H1–Br1#  $139.7^\circ$  zu Br1# ( $-x, 2-y, -z$ )

Die CO-Gruppe in *trans*-Position zu Br1 zeigt eine merklich kürzere Bindung (C23–O3 = 1.08

Å) als die beiden anderen (1.13 Å), denen ein Atom mit stärkeren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften gegenüberliegt. Die Bindung N1–C8 (1.48 Å) zeigt keine Verkürzung gegenüber einer C–N-Einfachbindung, C7–C8 (1.37 Å) besitzt starken Doppelbindungscharakter. Der Bisswinkel von **HP<sub>ININ</sub>** ist mit 78.7° etwas größer als der von **P<sub>PMa</sub>** in **23**; wie dort liegt der gebildete 5-Ring-Metallacyclus deutlich in Briefumschlag-Konformation vor. Weil in den **HP<sub>ININ</sub>**-Komplexen stets zwei 5-Ring-Systeme vorliegen, nämlich der Metallacyclus und das Aza-Cyclopenten (N1–C1–C2–C3–C8), stellt sich stets die Frage nach deren Position zueinander. Der Benzolring (C3...C8) bildet zusammen mit P1, N1 und dem CH<sub>2</sub>-Atom C3, die "Ligand-Ebene" von **HP<sub>ININ</sub>**. Durch die Angabe zweier Torsionswinkel N1–C8–C7–P1 und N1–C8–C3–C2 kann die Planarität der Ligandebene einfach veranschaulicht werden, in **29** ist diese gegeben (0.1° und 0.8°). Bei der Angabe von Standardabweichungen wäre stets zu beachten, auf wieviele Atome sich die gemittelte Ebene bezieht, was zumindest die Werte unterschiedlicher Liganden beeinflusst, d.h. ob sie durch bestimmte Atome gelegt wurde, ob mit der unterschiedlichen Genauigkeit der Atomkoordinaten gewichtet ist, ob einzelne Atomlagen (H-Atome!) nicht unabhängig sind etc. In **29** stehen Re1 und C1 beide auf einer Seite der Ligand-Ebene, die beiden 5-Ringe bilden also zwei "Briefumschläge" mit jeweiligen Interplanarwinkeln der Ebene P1–Re1–N1 von 28.4° bzw. der Ebene N1–C1–C2 von 31.8° zur Ligand-Ebene.

Der Winkel P1–C7–C8 (115.5°) in **29** ist gegenüber dem von **BOC-P<sub>ININ</sub>** deutlich verkleinert und auch etwas kleiner als der in **23**. Der Winkel Re1–P1–C7 im Metallacyclus ist mit 100.0° sehr klein, die Winkel Re1–P1–C9 (120.2°) und Re1–P1–C15 (121.2°) sind entsprechend vergrößert. Eine Übersicht über Bindungslängen und -winkel der **HP<sub>ININ</sub>**-Komplexe gibt *Tabelle 9* in Kapitel 2.5.3.

In den NMR-Spektren von **29** erkennt man mehrere Einflüsse der Komplexierung. Zunächst ist dies eine mäßige Tieffeld-Verschiebung des N–H-Signals von 3.93 ppm auf 5.37 ppm. Die beiden jeweils an C2 (H2A/B) bzw. C3 (H3A/B) gebundenen Methylen-Protonen sind nun nicht mehr wie in **HP<sub>ININ</sub>** isochron (3.46 ppm, 3.00 ppm), sondern liefern jetzt durch die stärkere Fixierung des aliphatischen 5-Rings getrennte Signale; die liegen bei chemischen Verschiebungen von 4.12 ppm (H2A), 3.59 (H2B), 3.36 (H3A) und 3.07 (H3B). Durch je eine geminale Kopplung und zwei vicinalen Kopplungen zu den drei anderen dieser vier Protonen sowie durch die Kopplung mit N–H, ergibt sich für jedes dieser Protonen ein entsprechend kompliziertes Kopplungsmuster, in dem z.T. nicht alle Kopplungskonstanten gefunden werden.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **29** werden gegenüber unkoordiniertem  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  die Atome C2 bzw. C3 von 47.1 ppm auf 58.1 ppm bzw. von 29.6 ppm auf 33.1 ppm deutlich entschirmt. Im aromatischen Bereich des Indolin-Rings werden C4 und C5 um +5.6 ppm bzw. +9.9 ppm entschirmt, während C6 nur eine leichte Abschirmung (-2.8 ppm) erfährt. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der beiden Phenylgruppen am Phosphor treten nur geringe Änderungen auf, beide Phenylgruppen in **29** zeigen etwas voneinander verschiedene Signale. Die aromatischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale können nicht genau zugeordnet werden, da sie zu stark übereinander liegen. Die drei Protonen H4, H5 und H6 im Indolin-Ring liegen jetzt bei 7.10–7.29 ppm, also deutlich zu tiefem Feld verschoben, die Signale der beiden Phenylgruppen sind bei 7.33–7.57 ppm ebenfalls mäßig entschirmt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **29** wird ein einziges Signal bei +30 ppm beobachtet, dies bedeutet eine Tieffeld-Verschiebung von +48 ppm im Vergleich zu  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ .

Für die drei CO-Gruppen kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Hinweis auf die *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Anordnung erbracht werden. Die drei Signale werden bei unterschiedlichen Verschiebungen beobachtet (195.2 ppm, 191.8 ppm, 190.4 ppm); das Signal bei 191.8 ppm zeigt eine große  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 69.5 Hz, es ist also dem zum Phosphor *trans*-ständigen Atom zuzuordnen, die beiden anderen Signale in *cis*-Position zum Phosphor weisen lediglich eine Kopplung von 7.2 Hz bzw. 7.8 Hz auf. Im IR-Spektrum von **29** werden drei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei  $2030\text{ cm}^{-1}$  (A'),  $1939\text{ cm}^{-1}$  (A') und  $1897\text{ cm}^{-1}$  (A'') beobachtet entsprechend der  $\text{C}_s$ -Symmetrie von **29**. Die energiereichste Absorption (CO *trans* zu Br) hat also exakt dieselbe Energie wie in **23**, die beiden anderen sind nur geringfügig verschieden.

### 2.5.1.2 Ruthenium(II)

Der Versuch,  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  mit Ruthenium(II)-Komplexfragmenten umzusetzen, erweist sich als kompliziert. Zunächst wurde versucht,  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  mit  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  zu spalten. Dies gelingt zwar, die aus diesen auch mehrfach modifizierten Reaktionen erhaltenen Kristalle waren aber stets für die Röntgenstrukturanalyse ungeeignet. Daher wurde mit  $\text{RuCp}^*(\text{CO})_2\text{Cl}$  ein alternatives Komplexfragment erprobt. Dies liefert zwar die in *Abbildung 46* dargestellte, gesicherte Struktur des angestrebten Komplexes  $[\text{RuCp}^*(\text{CO})(\text{HP}_{\text{ININ}})]\text{Cl}$  (**30**), es liegt in Lösung aber eine zweite, nicht identifizierbare Spezies vor. Lässt man den aus der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$  erhaltenen Komplex  $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HP}_{\text{ININ}})$  (**31**) an Luft stehen, so reagiert er zu einem weiteren

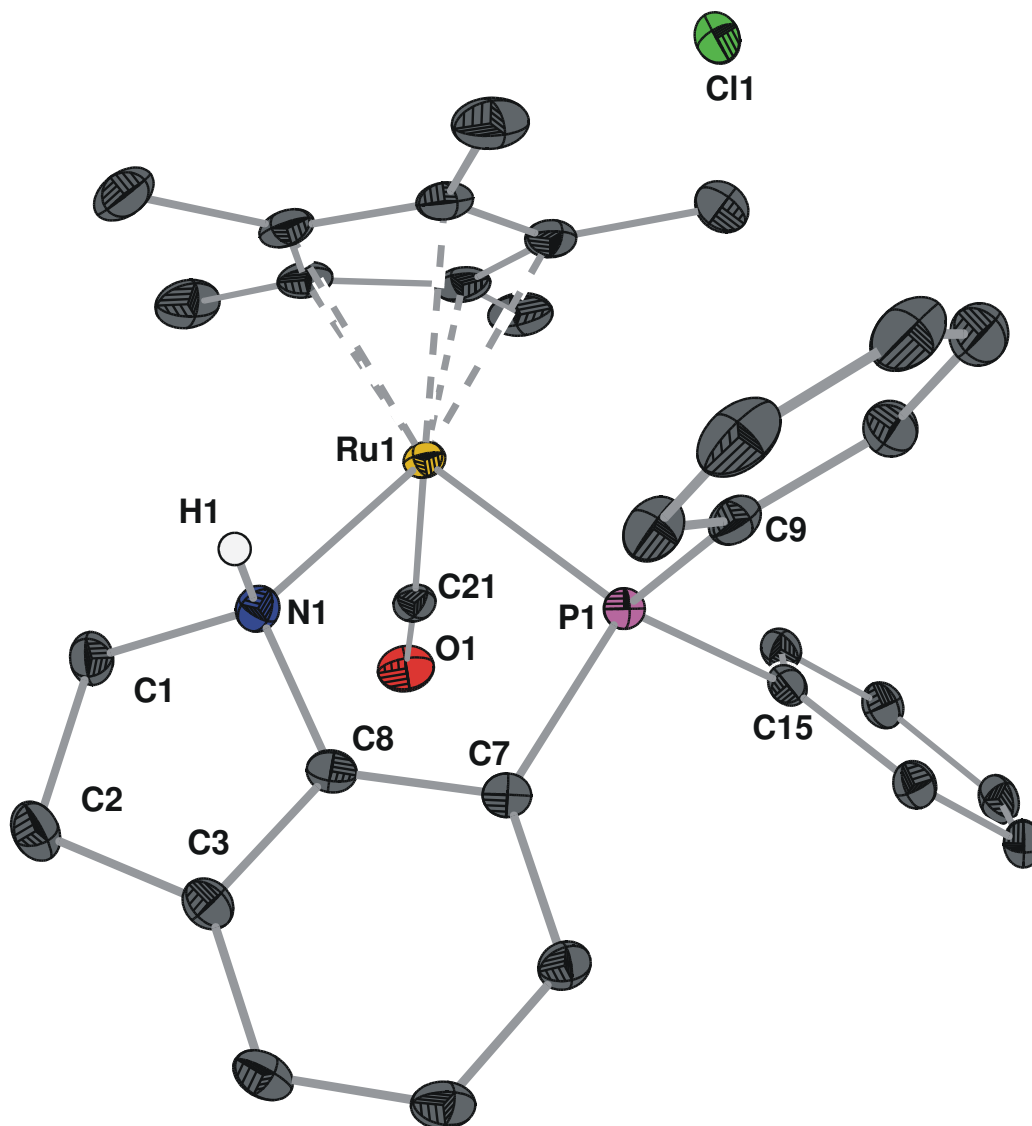


Ruthenium-Komplex, bei dem sowohl  $C_6Me_6$  als auch **HP<sub>ININ</sub>** (zumindest über P) noch am Metall gebunden sind, hier weist aber insbesondere der aliphatische Teil des Indolins deutliche Veränderungen auf. Für diesen nicht in Substanz isolierten Komplex wird vermutet, dass Indolin durch Reaktion mit Luftsauerstoff und unter Abspaltung von  $H_2O$  am Komplex zu einem Indolin-2-on Derivat ("**HP<sub>ININ</sub>-on**") oxidiert wird. Für diesen Komplex käme also die in *Schema 8* gezeigte Struktur  $[RuCl(C_6Me_6)(HP_{ININ-on})]Cl$  (**32**) in Frage. Für das neben **30** auftretende Produkt könnten neben Oxidation bzw. Hydrolyse auch Reaktionen mit dem abzuspaltenden zweiten CO-Liganden, etwa Insertion in eine C–N-Bindung, verantwortlich sein.

Die Molekülstruktur von **30** zeigt ein durch den CO-, den chelatisierenden *P,N*-Liganden **HP<sub>ININ</sub>** und den drei Koordinationsstellen besetzenden  $Cp^*$ -Liganden oktaedrisch konfiguriertes Ruthenium(II)-Zentrum. Die Bindungsabstände Ru1–P1 (2.33 Å) und Ru1–N1 (2.16 Å) sind wie erwartet kürzer als in **29**, der Amin-Stickstoff weist eine vergleichbare Länge zu dem in **15** koordinierten primären Amin (2.15 Å) auf. Die Bindung N1–C8 (1.45 Å) ist anders als in **29** etwas verkürzt, die drei C–P-Bindungslängen liegen typischerweise um 1.82 Å. **HP<sub>ININ</sub>** bildet einen Metallacyclus in einer deutlichen "Briefumschlag"-Konformation (Interplanarwinkel 26.4°), der mit dem aliphatischen "Briefumschlag" (Interplanarwinkel 27.8°) auf eine Seite hin weist. N1 ist hierbei ein wenig zur gegenüberliegenden Seite aus der Ebene ausgelenkt. Cl1 ist über eine Wasserstoffbrücken-Bindung (N1–Cl1: 3.10 Å) mit dem sekundären Amin von **HP<sub>ININ</sub>** verknüpft.

In Lösungen von **30** treten die beiden schon erwähnten Spezies in gleicher Intensität auf. Es werden zwei Signale im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum beobachtet, bei 47.3 ppm ein sehr breites Signal und ein weiteres Signal bei 58.8 ppm, die beide zu Ruthenium-Komplexen gehören müssen. Simultan werden nämlich im NMR-Spektrum je zwei Signale für die  $Cp^*$ -Liganden beobachtet. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum liegen deren Resonanzen bei +1.78 ppm und 1.51 ppm, beide Signale sind durch eine Kopplung zum Phosphor zu einem Dublett aufgespalten ( $^4J_{HP} = 2.0$  Hz bzw. 1.7 Hz). Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum werden die  $Cp^*$ -Methylgruppen bei 9.78 ppm und 9.20 ppm detektiert, die Signale der fünf Ringatome liegen bei +96.6 ppm ( $^2J_{CP} = 2.3$  Hz) und 96.2 ppm ( $^2J_{CP} = 2.0$  Hz). Die Signale der  $CH_2$ -Gruppen sind im  $^1H$ -NMR-Spektrum zu mehreren kleinen, aber scharfen Signalen zwischen 2.8 ppm und 4.2 ppm aufgespalten; die aromatischen Signale sind nicht getrennt zu benennen, zwei kleinere (je 1H) Signale sind merklich Hochfeld-

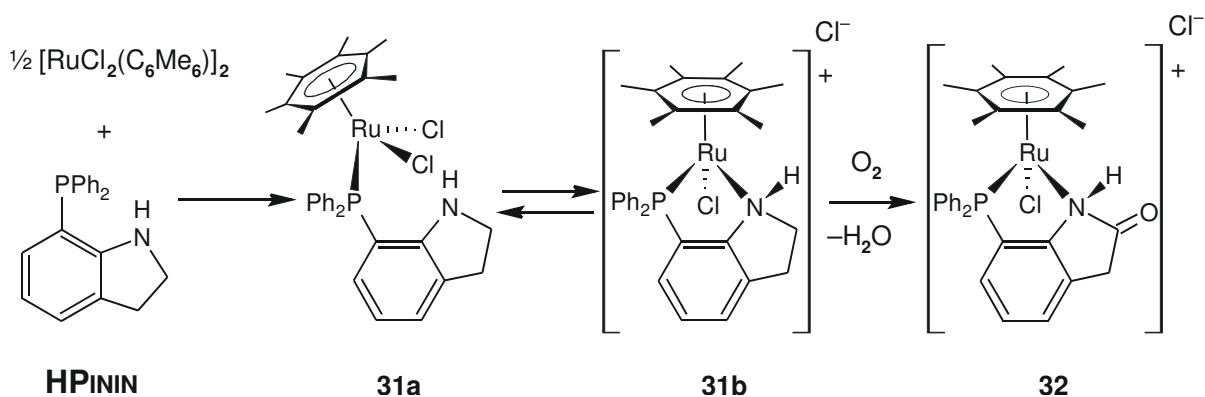
verschoben (6.3–6.6 ppm). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist zwischen 10 – 70 ppm ca. ein Dutzend scharfer Signale auszumachen.



**Abbildung 46:** ORTEP-Darstellung von **30** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1-N1 2.1629(18), Ru1-P1 2.3253(7), Ru1-C21 1.853(2), C21-O1 1.150(3), N1-C8 1.445(3), C8-C7 1.381(3), P1-C7 1.815(2) P1-C9 1.824(2) P1-C15 1.823(2); C21-Ru1-N1 90.19(8), C21-Ru1-P1 92.91(6), N1-Ru1-P1 81.45(5), Ru1-N1-C8 112.25(12), Ru1-P1-C7 101.51(7), N1-C8-C7 123.58(18) P1-C7-C8 112.95(15) Ru1-C21-O1 172.16(18), Ru1-P1-C9 119.26(7), Ru1-P1-C15 119.75(7). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1 6.6(2), N1-C8-C3-C2 -4.3(2). "Doppelter Briefumschlag" mit C1 (27.8°) und Ru1 (26.4°) nach "hinten" aus der Ligandenebene und N1 ganz leicht nach vorne. Wasserstoffbrücke: N1-H1 0.91(3), H1-Cl1# 2.22(3), N1-Cl1# 3.101(2), N1-H1-Cl1# 163(2) zu symmetrieäquivalentem Cl1# (1+x, y, z).

Im DEI-Massenspektrum (!) wird lediglich **30** mit dem Molekülpeak bei  $m/z = 567$ , und das bei Abspaltung von CO resultierende Signal  $m/z = 539$  beobachtet; nimmt man ein solches Spektrum aus einer nicht völlig abreagierten Lösung auf, so erhält man zudem ein Signal für  $[\text{RuCp}^*(\text{CO})_2(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}P)]^+$  bei  $m/z = 595$ . Das IR-Spektrum von **30** zeigt eine einzelne breite  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1925 \text{ cm}^{-1}$ .

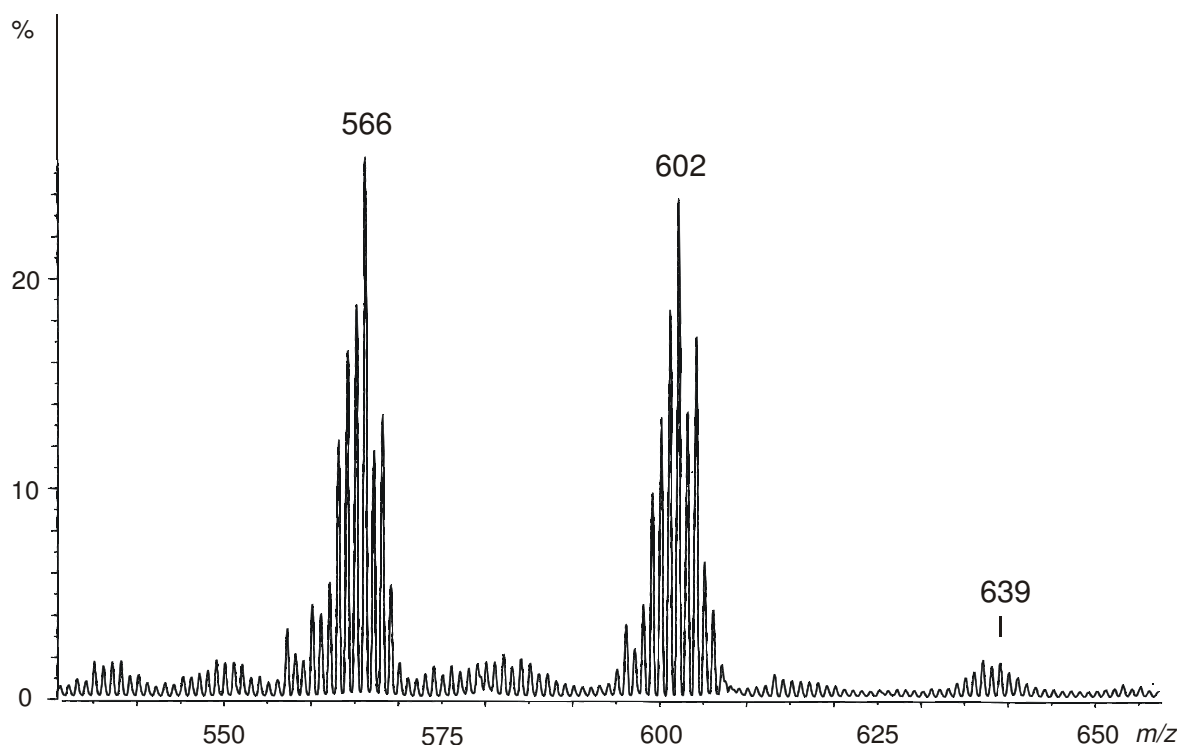
Die Versuche mit  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$  führen zur Verbindung  $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HP}_{\text{ININ}})$  (**31**), *Schema 9* zeigt ein mögliches Reaktionsschema. Wie die NMR-Daten zeigen wird  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  zunächst nur über das Phosphor-Atom gebunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das N-H-Signal nur mäßig zu tiefem Feld ( $5.51 \text{ ppm}$ ) verschoben. Die Signale für H2 und H3 sind kaum von denen des freien  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  verschieden, die aromatischen Signale im Indolin-Ring sind nicht zu tiefem Feld verschoben, wie es für die *P,N*-Chelate in allen anderen  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ -Komplexen beobachtet wird. Die Signale der am Phosphor gebundenen Atome verändern sich deutlich, die *ortho*-H an einer der Phenylgruppen erfahren eine Tieffeld-Verschiebung um  $+0.6 \text{ ppm}$  nach  $7.92 \text{ ppm}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für C2 und C3 liegen ebenfalls fast unverändert gegenüber  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  bei  $46.5 \text{ ppm}$  und  $28.9 \text{ ppm}$ . Deutlichstes Signal für die erfolgte Koordinierung von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  an das Metallzentrum ist die Entschirmung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $-17.8 \text{ ppm}$  auf  $+27.1 \text{ ppm}$ .



**Schema 9:** Reaktion von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  zu **31a,b** und weitere Umsetzung zum Indolin-on-Komplex **32** durch Oxidation an Luft.

In dieser Lösung liegt **31** also als neutraler Komplex  $\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}P)$  (**31a**) vor, in dem noch zwei Cl-Atome direkt an das Metall gebunden sind. In der weiteren Reaktionsfolge tritt offensichtlich eine weitere isomere Form von **31** auf, das Salz  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}N,P)]\text{Cl}$

(**31b**). Dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wird bei 46 ppm nochmals um 19 ppm zu tieferem Feld als im neutralen Komplex **31a** beobachtet. Das FAB<sup>+</sup>-MS-Spektrum zeigt diese Spezies, die in *Abbildung 47* gezeigte Isotopenverteilung entspricht genau dem für  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{M}_6)(\text{HPININ-}N,P)]^+$  (**31b**) mit  $m/z = 602$ , die Abspaltung von HCl führt zum Signal bei  $m/z = 566$ . Das neutrale Isomere **31a** kann hier (bei  $m/z = 637/39$ ) methodenbedingt nur schwach detektiert werden.



**Abbildung 47:** FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **31**. Das ionische Isomere **31b** wird bei  $m/z = 602$  beobachtet, Abspaltung von HCl führt zu  $[\text{RuCp}^*(\text{PININ})]^+$  bei  $m/z = 566$ .

Bei zukünftigen Versuchen zur Isolierung von Komplexen des Typs **31** sollte versucht werden, durch Variation von Lösemitteln oder Reaktionstemperatur die ionische Form zu begünstigen, um dann durch Austausch des Anions mittels stöchiometrisch eingesetztem AgOTf o.ä. zu einer stabileren Verbindung zu kommen; dies war aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

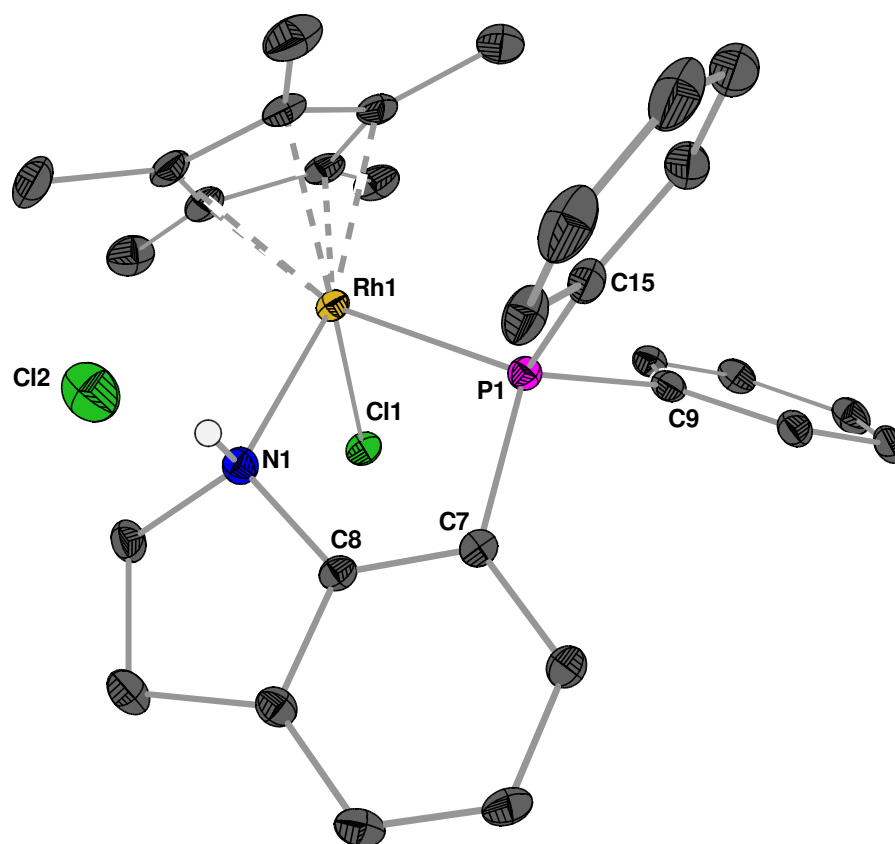
Hierbei wäre allerdings zu beachten, dass ausgehend von **31** ein weiteres nicht völlig charakterisiertes Folgeprodukt auftritt. Der aliphatische 5-Ring am Ruthenium-Komplex ist deutlich reaktiver als **HPININ** selbst, welches für mehrere Tage in Lösung unzersetzt verbleiben kann, aber dann bevorzugt am Phosphor oxidiert wird. In *Schema 9* ist ein durch Oxidation von

C2 entstehender Komplex **32** formuliert, der mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren übereinstimmt, welche von einer Probe von **31** stammen, die 3 Tage Luft ausgesetzt war. In diesen wird das ursprüngliche Signal für C2 nicht mehr detektiert, das C3-Signal liegt mit ausreichender Signalstärke bei 32.2 ppm, die Signale für H5 und H6 erfahren eine deutliche Tieffeld-Verschiebung (+0.62 ppm und +0.32 ppm), die Signale für H2 und H3 sind zu mehreren kleinen, aber scharfen Signalen zwischen 2.84 – 4.05 ppm mit einem gesamten Integral von etwa zwei H-Atomen verändert. Das Amin ist also im Komplex **32** nicht in der Lage, ein freies Elektronenpaar zur Abschirmung in den Indolin-Ring einzusetzen. Die *ortho*-Protonen in den an Phosphor gebundenen Phenylgruppen werden deutlich entschirmt, das NH-Signal liegt bei 9.90 ppm. Dies spricht für einen *N,P*-gebundenen  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ -Liganden, bei dem C2 deutlich verändert wurde, vermutlich zu einer Keto-Funktion (Oxindol). Im IR-Spektrum von **32** wird bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  eine mäßig starke Bande beobachtet, deren Intensität durch tautomere Formen (2-Hydroxy-indol) erklärt werden kann.

### 2.5.1.3 Rhodium(III)

Die Reaktion von  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$  mit  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  führt ausschließlich zur Bildung des Komplexes  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{HP}_{\text{ININ}})]\text{Cl}$  (**33**), der aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan zur Kristallisation gebracht wird. Die Molekülstruktur von **33** ist in *Abbildung 48* gezeigt.

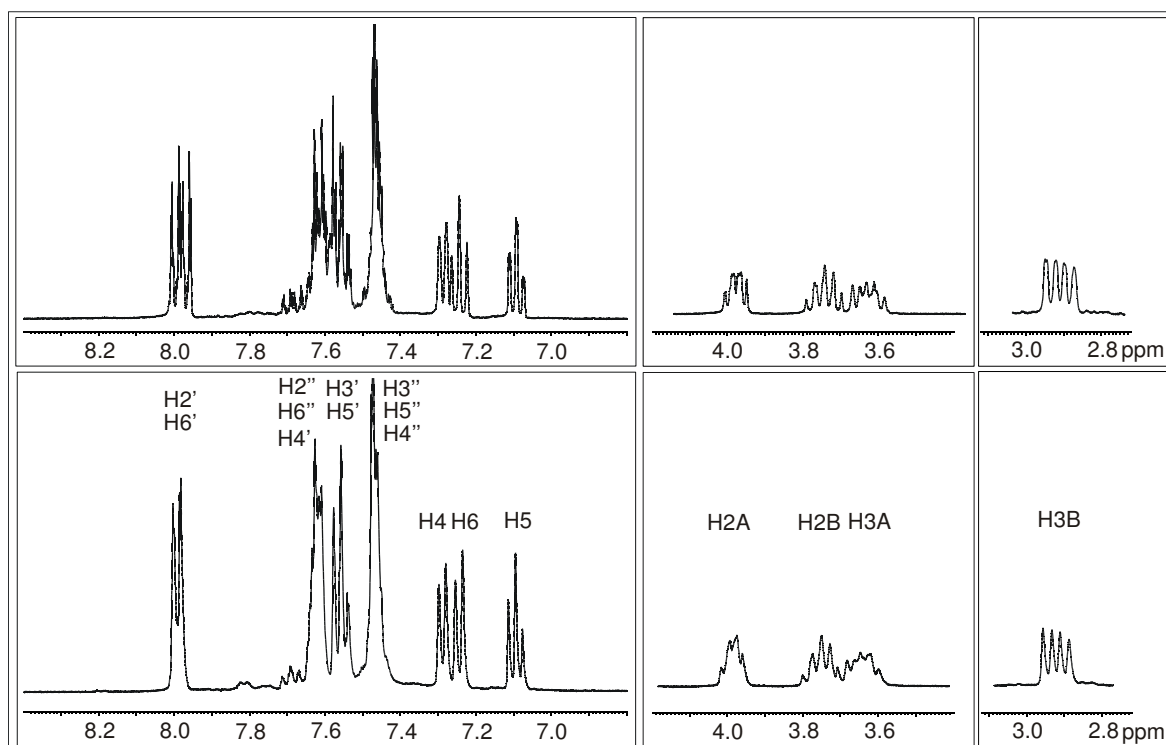
Die Abstände Rh1–N1 (2.14 Å) und Rh1–P1 (2.33 Å) weisen normale Bindungslängen für den chelatisierenden  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ -Liganden auf. Durch diesen, Cl1- und den  $\text{Cp}^*$ -Liganden ist Rh1 oktaedrisch koordiniert. Der Bisswinkel von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  N1–Rh1–P1 beträgt  $82.0^\circ$ , was durch eine merkliche Auslenkung von N1 aus der Ligand-Ebene ermöglicht wird. Der Metallacyclus liegt also in "twist"-Konformation vor, wobei in *Abbildung 48* N1 aus der Papierebene nach vorne, Rh1 nach hinten weist. Die starke Auslenkung aus der Ebene setzt sich auch für C2 fort, auch der zweite 5-Ring liegt in "twist"-Konformation vor. Anhand der anderen Winkel ist nicht genau erkennbar, warum Rhodium(III) diese "twist"-Konformation bevorzugt. Die Winkelsumme im Metallacyclus beträgt  $532.6^\circ$ , ist also sogar etwas größer als in **31** ( $531.9^\circ$ ) und **29** ( $531.0^\circ$ ). In *Tabelle 11* sind die einzelnen Winkel zum Vergleich aufgeführt. Auch die Winkel zu den Phenylgruppen Rh1–P1–C9 ( $120.2^\circ$ ) und Rh1–P1–C15 ( $118.0^\circ$ ) lassen hier keinen Unterschied erkennen. Eine mögliche Erklärung liegt in den H-Brückenbindungen im Kristall.



**Abbildung 48:** ORTEP-Darstellung von **33** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.143(2), Rh1-P1 2.3349(8), Rh1-Cl1 2.4008(8), N1-C8 1.442(3), C8-C7 1.379(3), P1-C7 1.808(3) P1-C9 1.823(2) P1-C15 1.815(2); Cl1-Rh1-N1 85.54(7), Cl1-Rh1-P1 92.43(2), N1-Rh1-P1 82.01(6), Rh1-N1-C8 112.36(15), Rh1-P1-C7 100.87(8), N1-C8-C7 123.6(2) P1-C7-C8 113.56(18), Rh1-P1-C9 120.24(9), Rh1-P1-C15 118.00(9). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1 -8.2(3), N1-C8-C3-C2 6.3(3). "Doppeltwist" mit C1 (27.8°) und Rh1 (26.4°) nach "hinten" aus der "Ligandenebene" und N1 merklich nach vorne. Wasserstoffbrücke: N1-H1 0.88(3), H1-Cl2 2.23(3), N1-Cl2 3.098(3), N1-H1-Cl2 166(3).

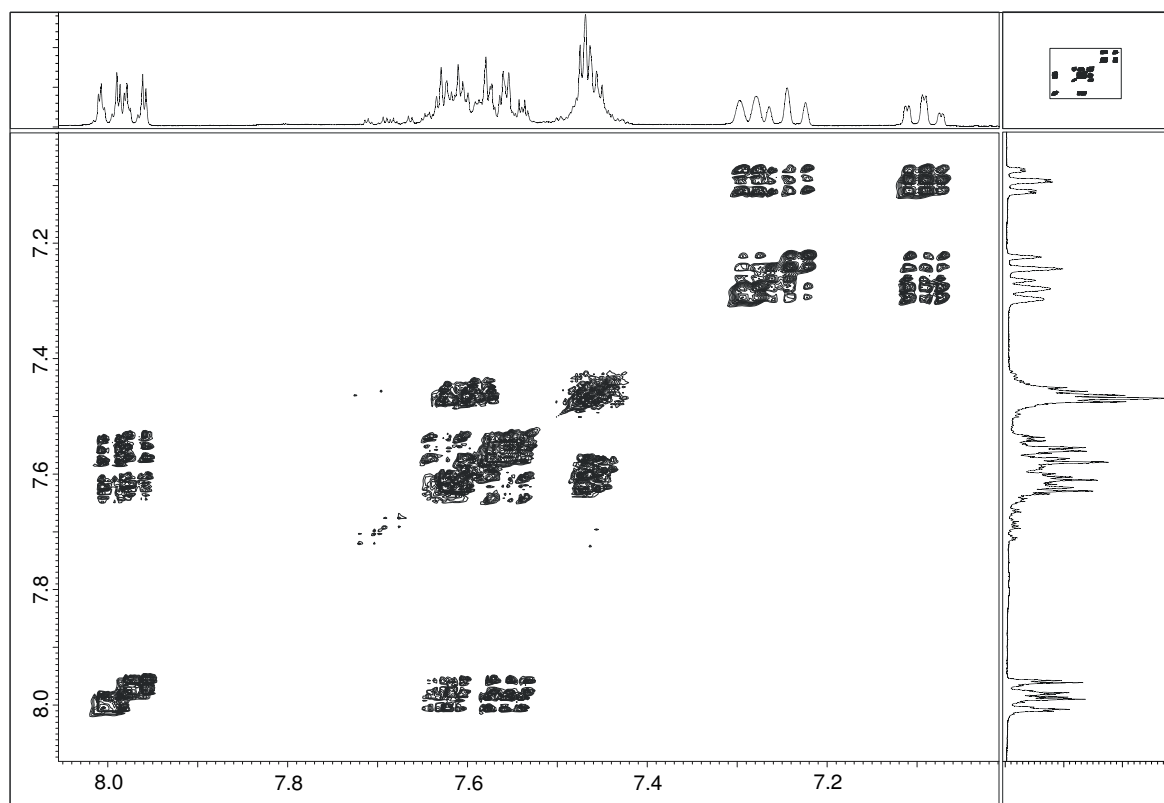
Während in **29** nur ein mäßig ideal-gebundenes Brom-Atom ( $N1-Br1 = 3.49 \text{ \AA}$ ,  $N1-H1-Br1 = 139.7^\circ$ ) in einer benachbarten asymmetrischen Einheit als Akzeptor zur Verfügung steht, ist in **31** ( $N1-H1 = 0.91 \text{ \AA}$ ,  $H1-Cl1 = 2.22 \text{ \AA}$ ,  $N1-H1-Cl1 = 163^\circ$ ) wie auch in **33** ( $N1-H1 = 0.88 \text{ \AA}$ ,  $H1-Cl1 = 2.23 \text{ \AA}$ ,  $N1-H1-Cl1 = 166^\circ$ ) eine ideale H-Brücke vorhanden. Demzufolge liegt N1 in **29** völlig in der Ligandenebene, während es in **31** und **33** durch die H-Brücke aus dieser "herausgezogen" wird. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht auch

das im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33** stark entschirmte N–H-Signal bei 10.67 ppm.



**Abbildung 49:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33**. Unten ist das durch Einstrahlen der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz erhaltene  $^{31}\text{P}$ -entkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gezeigt.

Das in *Abbildung 49* gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die aromatischen Phenyl-Protonen unterschiedliche Signale. Durch  $^{31}\text{P}$ -entkoppelte  $^1\text{H}$ -Spektren von **33** (*Abbildung 49*, unten) kann mit geringem messtechnischem Aufwand für **33** eine Zuordnung getroffen werden. Die  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung des Signals der *ortho*-Phenyl-Protonen H2' und H6' bei 8.0 ppm (11.5 Hz) verschwindet im unteren Spektrum, gleiches gilt für H6, das von einem "Triplet" auf ein "Dublett" reduziert wird. Das in *Abbildung 50* gezeigte H,H-COSY-Spektrum zeigt drei "Blöcke" von Signalen, nämlich der zu tiefem Feld verschobenen Phenylgruppe (') bei 7.5–8.0 ppm, der zweiten Phenylgruppe (") bei 7.4–7.65 ppm und der drei Protonen im Indolin-Ring bei 7.0–7.3 ppm.



**Abbildung 50:** H,H-COSY-Spektrum von **33**. Gezeigt ist nur der "aromatische" Bereich.

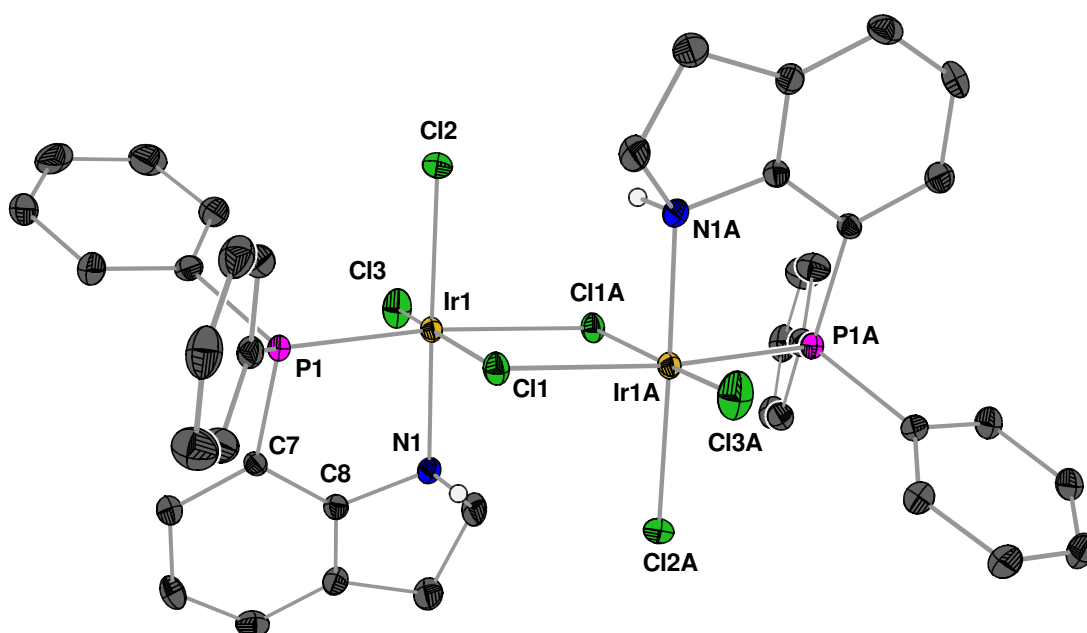
Die Zuordnung ergibt folgendes Bild: Die (*o*-, *m*-, *p*-)H-Atome einer Phenylgruppe werden zu tiefem Feld verschoben (+0.67 ppm, +0.25 ppm, +0.32 ppm), für die andere Phenylgruppe ist die Entschirmung weniger ausgeprägt (+0.32 ppm, +0.16 ppm, +0.16 ppm). Die aromatischen Signale für H4, H5 und H6 im Indolin-Ring werden ebenfalls entschirmt (+0.21 ppm, +0.52 ppm, +0.44 ppm). An H4 und H5 macht sich also das Fehlen der abschirmenden freien Elektronenpaare am Phosphor und Stickstoff im Komplex bemerkbar. Die Signale der beiden Methylengruppen sind in **33** zu vier einzelnen Signalen aufgespalten, während in **HP<sub>IND</sub>** lediglich zwei Signale von je zwei H-Atomen beobachtet werden. Beide Protonen H2A und H2B in der *N*-benachbarten Methylen-Gruppe werden stark zu tiefem Feld verschoben (+0.52 ppm, +0.28 ppm), während sich in der entfernteren Gruppe die Entschirmung (+0.62 ppm, -0.10 ppm) nur auf das H-Atom erstreckt, das in der Ebene des Indolin-Rings liegt und die Veränderung des aromatischen Systems "spürt". Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **33** werden die beiden Phenylgruppen ( ' und " ) unterschiedlich stark entschirmt, im Mittel um +3.8 ppm und +2.1 ppm), im Indolinring tritt für C4 (+8.9 ppm) und C5 (+11.5 ppm) eine besonders starke Entschirmung auf. Für das direkt an N1 bindende quartäre C-Atom C7A ist die Entschirmung weniger stark (+4.5 ppm). Beide Methylen-Kohlenstoffatome werden entschirmt, bei C2



(+6.7 ppm) ist dies direkt auf die Veränderung an N1 zurückzuführen, C3 (+4.7 ppm) ist über den aromatischen Teil des Indolin-Rings betroffen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **33** zeigt ein Signal bei 43.6 ppm, welches durch die  $^1J_{\text{PRH}}$ -Kopplung um 143 Hz aufgespalten wird.

#### 2.5.1.4 Iridium(III)

Die Reaktion des Iridium(I)-Komplexes  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  mit **HP<sub>ININ</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT führt zu einer leicht trüben, roten Lösung. Beim Versuch, diese durch eine mit etwas Glaswolle gefüllte Pasteur-Pipette in ein zweites Schlenk-Rohr zu filtrieren, färbt sich diese Lösung schlagartig gelborange, dies scheint eher auf Feuchtigkeit als auf Sauerstoffkontakt zurückzuführen zu sein. Die rote Lösung bildet sich auch bei einer Wiederholung des Versuches, sie ist unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur stabil. Jeder Versuch, zu verlässlichen Analyseergebnissen dieser Lösung zu kommen, scheiterte aber daran, dass diese "rote" Lösung eine Vielzahl von Spezies gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufweist. Im NMR-Röhrchen scheidet sich rasch ein metallisch glänzender Belag auf der Glaswand ab (daher keine Messung der "laufenden Zersetzung" möglich). Dieser kann bis auf einen geringen Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen werden, das NMR-Spektrum der dann gelben Lösung zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei -7.1 ppm (ca. 25% Intensität) und bei 31.9 ppm (ca. 75% Intensität). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist eine Abspaltung von cod zu erkennen, die aromatischen Signale im Indolin-Ring sind (7.1 ppm, 6.98 ppm, 6.55 ppm) nicht merklich Tieffeld-verschoben, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind Signale für C2 und C3 bei 57.7 und 33.0 ppm zu erkennen, nur eine Gruppe von Phenyl-Ring-Signalen (132.9, 130.7, 128.8) tritt hier auf. Dies erlaubt keine klare Aussage über den gebildeten Komplex. Beim Stehen der o.g. Lösung an Luft kristallisiert der in *Abbildung 51* gezeigte Komplex **34** in orangefarbenen, stäbchenförmigen Einkristallen aus.



**Abbildung 51:** ORTEP-Darstellung von **34** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Dimere ist punktsymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums in seiner Mitte. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.087(4), Ir1-P1 2.2374(14), Ir1-Cl1 2.3814(14), Ir1-Cl1A 2.4676(13), Ir1-Cl2 2.3602(14), Ir1-Cl3 2.3386(17), N1-C8 1.450(7), C8-C7 1.390(6), P1-C7 1.803(5), P1-C9 1.806(5), P1-C15 1.822(6); N1-Ir1-Cl2 178.65(15), P1-Ir1-Cl1A 173.26(5), Cl1-Ir1-Cl3 171.45(5), N1-Ir1-P1 85.86(12), Ir1-N1-C8 112.6(3), Ir1-P1-C7 101.64(15), N1-C8-C7 123.4(4), P1-C7-C8 113.5(3), N1-Ir1-Cl1 87.88(15), N1-Ir1-Cl1A 88.97(12), N1-Ir1-Cl3 87.55(15), P1-Ir1-Cl1 91.99(5), P1-Ir1-Cl2 94.90(5), P1-Ir1-Cl3 94.86(6), Cl1-Ir1-Cl2 90.86(5), Cl1-Ir1-Cl1A 83.75(4), Cl1A-Ir1-Cl2 90.39(5), Cl1A-Ir1-Cl3 88.95(5), Cl2-Ir1-Cl3 93.63(6), Ir1-P1-C9 115.58(18), Ir1-P1-C15 121.04(18). Torsionswinkel N1-C8-C7-P1  $-4.5(7)$ , N1-C8-C3-C2  $3.2(7)$ . "Stark-schwacher-Doppeltwist" mit C1 ( $31.7^\circ$ ) und Ir1 ( $17.6^\circ$ ) nach "hinten" aus der "Ligandenebene", dabei N1 deutlich nach vorne.

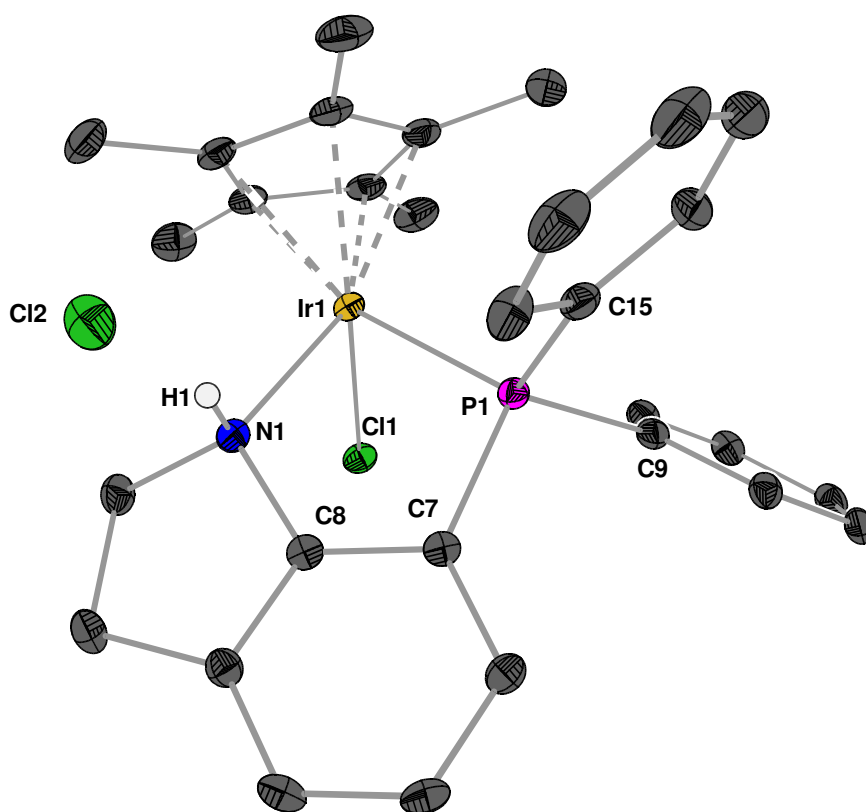
In der Molekülstruktur von **34** erkennt man zwei Iridium(III)-Zentren die von je vier Chloratomen und dem chelatisierenden  $\text{HPININ}$ -Liganden umgeben sind. Sie werden durch zwei unsymmetrische Chloratome verbrückt, es handelt sich also um zwei kantenverknüpfte Oktaeder. Beide Phosphoratome liegen in der durch die beiden Iridium-Atome und vier Cl

gebildeten äquatorialen Ebene. Da das gesamte Dimere ein Inversionszentrum aufweist, stehen sowohl die Phosphor-Atome als auch die beiden axialen Amine in *trans*-Position zueinander. Die Bindungsabstände Ir1–N1 (2.09 Å) und Ir1–P1 (2.24 Å) sind sehr kurz, wenn man sie mit den anderen **HP<sub>ININ</sub>**-Komplexen vergleicht. Der Grund hierfür mag im Fehlen anderer sperriger Liganden sowie darin liegen, dass keine weiteren guten Donor-Liganden zur Verfügung stehen. Dies erlaubt auch die Ausbildung eines Metallacyclus mit sehr großem Bisswinkel N1–Ir1–P1 von 85.9° ohne größere Veränderungen innerhalb des Liganden. Die Winkel zu den beiden Phenylgruppen Ir1–P1–C9 und Ir1–P1–C15 sind mit 115.6° und 121.0° relativ unterschiedlich. Die beiden 5-Ringe liegen in "twist"-Konformation vor, wobei der Metallacyclus deutlich weniger stark gewellt ist als der Indolin-5-Ring; N1 ist hier stark aus der Ligandenebene ausgelenkt.

Welche der NMR-Daten zu **34** gehören und welche zu Intermediaten bei dessen Bildung oder zu anderen Komplexen, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, die im Experimentellen Teil (4.2.5.7) angegebenen Signale müssen also entsprechend kritisch bewertet werden. Im Massenspektrum wird neben **34** eine größere Anzahl von Fragmenten dimerer und monomerer Iridium-Komplexe mit **HP<sub>ININ</sub>** beobachtet.

**34** konnte bisher nicht erfolgreich aus  $\text{IrCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  und **HP<sub>ININ</sub>** dargestellt werden, es stellt sicher nicht die einzige gebildete Komplexspezies dar. Das geringe Auftreten von **HP<sub>ININ</sub>**-Oxid-Signalen im Massenspektrum, die Kristallisation des Chloro-Komplexes **34** ohne Sauerstoff-Anteil und die Präsenz von sechs Chloratomen in **34** lässt einen Reaktionsverlauf ähnlich zu **26** möglich erscheinen. Damit würde sowohl die Oxidation der Iridium-Zentren als auch die Bereitstellung von Chloro-Liganden durch das Lösemittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bewerkstelligt, der Verbleib der Methylen-Gruppen wäre zu klären – was aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden konnte.

Die Reaktion von  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  mit **HP<sub>ININ</sub>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt wie erwartet den Komplex  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{HP}_{\text{ININ}})]\text{Cl}$  (**35**), der sich auch in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  bildet. Die aus der gelben Lösung von **35** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan gewonnenen Kristalle wurden am Röntgendiffraktometer vermessen und führen zu der in *Abbildung 52* dargestellten Molekülstruktur.



**Abbildung 52:** ORTEP-Darstellung von **35** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.126(3), Ir1-P1 2.3132(10), Ir1-Cl1 2.3990(10), N1-C8 1.458(5), C8-C7 1.375(5), P1-C7 1.803(4) P1-C9 1.819(4) P1-C15 1.818(4); Cl1-Ir1-N1 84.10(10), Cl1-Ir1-P1 91.70(3), N1-Ir1-P1 81.83(9), Ir1-N1-C8 113.5(2), Ir1-P1-C7 101.88(12), N1-C8-C7 122.4(3) P1-C7-C8 113.5(3), Ir1-P1-C9 120.06(13), Ir1-P1-C15 112.21(12). Torsionswinkel N1-C8-C7-P1 7.2(4), N1-C8-C3-C2 -5.9(4). "Doppeltwist" mit C1 (23.2°) und Ir1 (25.9°) nach "hinten" aus der "Ligandenebene" und N1 deutlich nach vorne. Wasserstoffbrücke: N1-H1 0.85(5), H1-Cl2 2.26(5), N1-Cl2 3.089(4), N1-H1-Cl2 167(4).

Ir1 ist in **35** oktaedrisch von je einem Cp<sup>\*</sup>-, Cl1- und chelatisierenden HPININ-Liganden umgeben, die Abstände Ir1–N1 (2.13 Å) und Ir1–P1 (2.31 Å) sind geringfügig kürzer als die im Rhodium-Komplex **33**. Dies wird durch eine leichte Aufweitung der Bindung N1–C8 gegenüber **33** um 0.02 Å auf 1.46 Å kompensiert. Somit ist in **35** ein praktisch identischer Bisswinkel N1–Ir1–P1 von 81.8° bei um je 1° vergrößerten Winkeln Ir1–N1–N8 und Ir1–P1–C7 und einem um 1° verkleinerten Winkel N1–C8–C7 im Vergleich zu **33** gegeben. Ein deutlicher Unterschied in den Strukturen von **33** und **35** resultiert für den Winkel Ir1–P1–C15, welcher mit 112.2° deutlich kleiner als der in der Rhodium-Struktur (118.0°) ist. Dies liegt vermutlich an der leicht

unterschiedlichen Geometrie des IrCp\*- gegenüber dem RhCp\*-Fragment. Der Metalla-5-Ring (Ir1–N1–C8–C7–P1) und der 5-Ring (N1–C1–C2–C3–C8) in *Abbildung 52* liegen beide in twist-Konformation vor, wobei N1 aus der Papierebene hinaus, C1 und Ir1 in diese hinein zeigen. Eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen N1 und Cl2 (N1–H1 = 0.85 Å, H1–Cl2 = 2.26 Å, N1–Cl2 = 3.089 Å, N1–H1–Cl2 = 167°) ist wohl auch in Lösung von **35** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorhanden bzw. wird durch eine äquivalente H-Brücke zu einem Cl-Atom des Lösemittels ersetzt, wie die Tieffeld-Verschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der NH-Gruppe bei 11.46 ppm nahe legt. Bei den weiteren spektroskopischen Daten finden sich deutliche Übereinstimmungen zum zuvor diskutierten Komplex **33**. Wie dort werden vier Signale für die H-Atome der beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen Tieffeld-verschoben, eine der beiden Phenylgruppen ist stärker entschirmt als die andere, H4 und H5 werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum analog zu den Signalen von C4 und C5 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zum tiefen Feld verschoben. Die genauen Zahlenwerte finden sich in *Tabelle 12* (Kapitel 2.5.3). Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **35** wird das Phosphor-Signal durch die Komplexierung um 41 ppm entschirmt, die somit um 20 ppm schwächere Entschirmung bei der Koordination an Iridium(III) im Vergleich zum Rhodium(III) ist eine typische Erscheinung.

Das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum zeigt neben dem Signal  $m/z = 666$  für [IrCpCl(HP<sub>ININ</sub>)]<sup>+</sup> auch die Abspaltung von HCl aus diesem. Im IR-Spektrum einer Lösung von **35** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird das  $\nu(\text{NH})$ -Signal bei 3368 cm<sup>-1</sup> beobachtet, also bei geringfügig niedriger Energie als im freien HP<sub>ININ</sub> (3390 cm<sup>-1</sup>).

## 2.5.2 Komplexe von HP<sub>ININ</sub> mit d<sup>8</sup>-Metallen

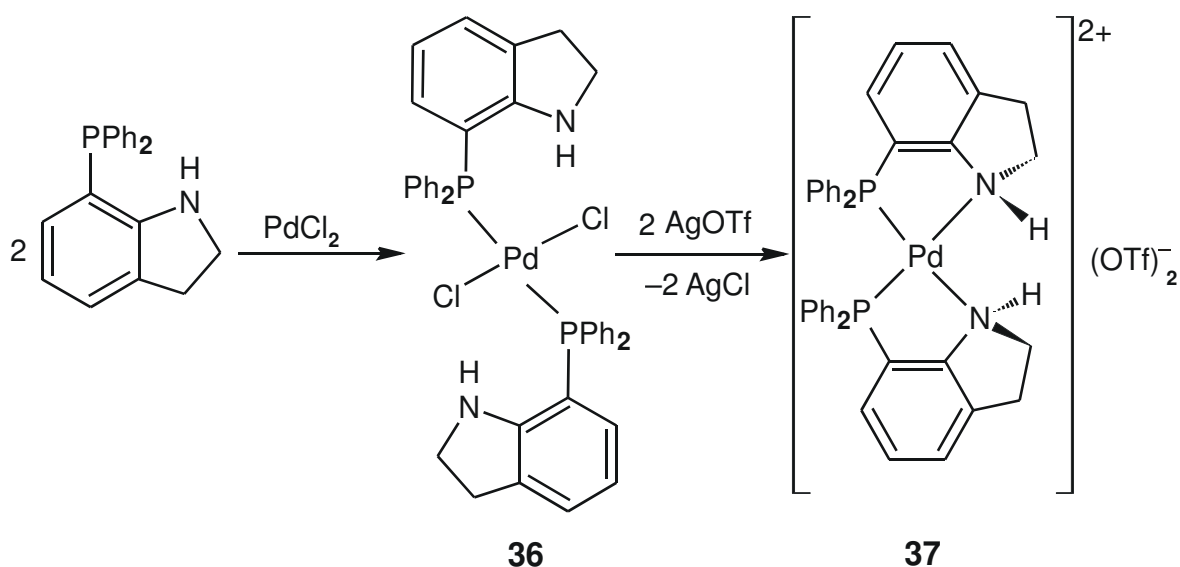
### 2.5.2.1 Rhodium(I) und Iridium(I)

Versuche, mit [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, [RhCl(cod)]<sub>2</sub> und [IrCl(cod)]<sub>2</sub> zu charakterisierbaren d<sup>8</sup>-Komplexen von HP<sub>ININ</sub> zu gelangen, führten in dieser Arbeit nicht zum Erfolg. Es finden wohl Reaktionen des Liganden mit den Eduktkomplexen statt, in deren Verlauf die cod- bzw. CO-Liganden abgespalten werden. Es konnten jedoch keine gewünschten Komplexe aus den Reaktionslösungen isoliert werden, beim Entfernen der Lösemittel scheiden sich oft glänzende Schichten ab, die Untersuchung der Reaktionslösungen selbst mittels IR und NMR ergibt nur die Abspaltung der Hilfsliganden, im NMR treten oft breite, nicht aufgelöste Signale oder eine

Vielzahl verschiedener kleiner Signale auf. Variationen der Reaktionstemperaturen ( $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Lösemittel (statt  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Toluol bzw. Aceton) könnten hier zu erfolgreichen Synthesen führen, die aus Zeitgründen nicht versucht wurden. Die aus einem  $d^8$ -Komplex resultierende überraschende "Synthese" des  $d^6$ -Komplexes **34** ist schon in Kapitel 2.5.1.4 beschrieben worden.

### 2.5.2.2 Palladium(II)

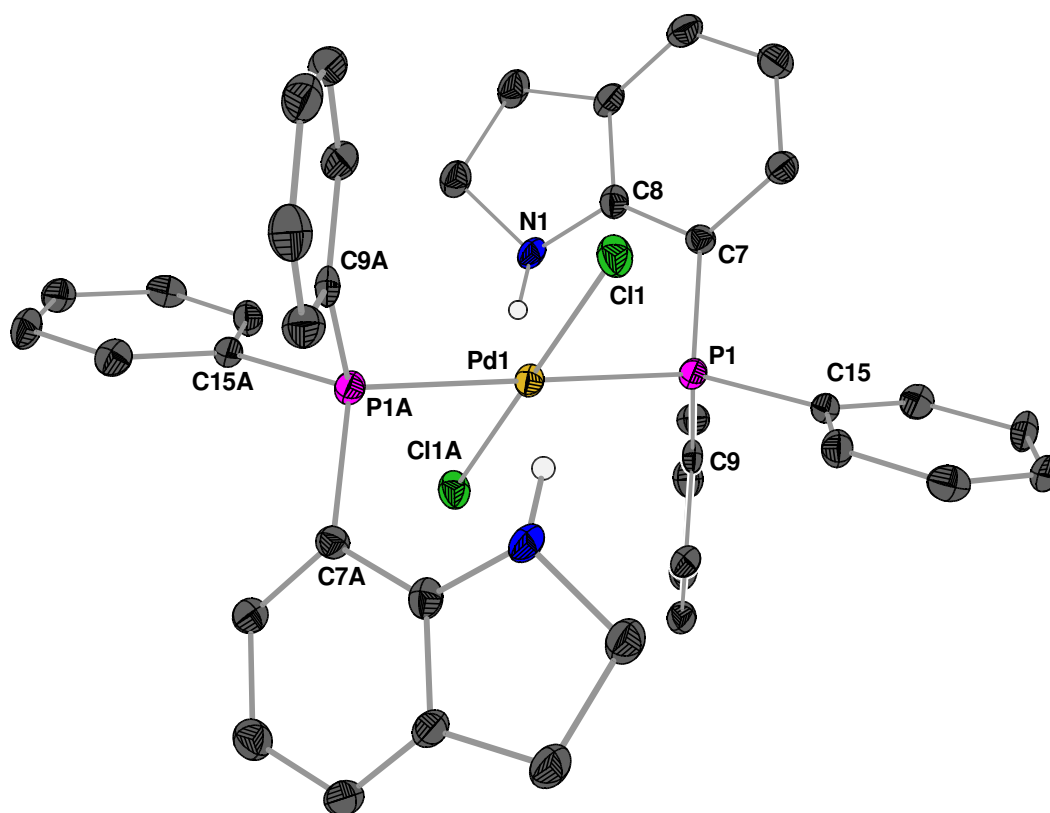
Bei der Umrsetzung von wasserfreiem  $\text{PdCl}_2$  mit  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist es gelungen, eine hinreichend stabile komplexe Zwischenstufe zu isolieren, sie spektroskopisch zu charakterisieren und in Form von Einkristallen für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. Wie in *Schema 10* dargestellt, reagiert  $\text{PdCl}_2$  zunächst mit zwei Äquivalenten  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  zum neutralen  $\text{PdCl}_2(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}P)_2$  (**36**), bevor durch Zugabe von  $\text{AgOTf}$  die Abspaltung der beiden  $\text{Cl}^-$ -Ionen eingeleitet und der ionische Komplex  $[\text{Pd}(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}N,P)_2](\text{OTf})_2$  (**37**) erhalten wird. Bemerkenswert ist, dass auch hier durch Zugabe von Base keine Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus **36** erreicht werden konnte.



**Schema 10:** Reaktion von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  mit  $\text{PdCl}_2$  zum  $(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}P)$ -Komplex **36** und nach Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  weiter zum  $(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-}N,P)$ -Komplex **37**.

Der gelbliche Komplex **36** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich; wenn Spuren von rotbraunem  $\text{PdCl}_2$  nicht völlig abreagiert sind, kann **36** in heißem Toluol gelöst, von  $\text{PdCl}_2$  abfiltriert und durch Zugabe

von *n*-Hexan ausgefällt werden. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert **36** bei vorsichtigem Überschichten mit *n*-Pentan oder bei Diffusion von *n*-Pentan in die Lösung in gelben Plättchen aus. *Abbildung 53* zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **36**. Zentrales Pd1 ist ideal quadratisch planar von zwei Chlorido-Liganden und den *trans*-ständigen P-Atomen von **HP<sub>INDIN</sub>** koordiniert. In der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  liegt Pd1 im Inversionszentrum, die in *Abbildung 53* mit "A" beschrifteten Atome sind zu den entsprechenden gegenüberliegenden Atomen identisch und werden nicht gesondert diskutiert.



**Abbildung 53:** ORTEP-Darstellung von **36** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Molekül besteht aus zwei kristallographisch identischen asymmetrischen Einheiten mit Pd1 als Symmetriezentrum. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-P1 2.3455(14), Pd1-Cl1 2.3036(14), P1-C7 1.818(5), C7-C8 1.404(7), C8-N1 1.391(7), P1-C9 1.818(5), P1-C15 1.823(5); P1-Pd1-Cl1 86.69(5) Pd1-P1-C7 104.50(16), P1-C7-C8 118.3(4), N1-C8-C7 129.3(5), Pd1-P1-C9 118.46(17), Pd1-P1-C15 115.12(17). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1 11.1(8), N1-C8-C3-C2 -0.8(6). Indolin-5-Ring in "Briefumschlag"-Konformation mit Interplanarwinkel 32.1°, Wasserstoffbrücke: N1-H1 0.91(5), H1-Cl1A 2.68(6), N1-Cl1A 3.580(5), N1-H1-Cl1A 166(5).

Der Abstand Pd1–P1 in **36** ist mit 2.35 Å relativ lang im Vergleich zu dem in **27** (2.19 Å) mit P<sub>PMMA</sub>-Liganden. Diese Verlängerung ist in der *trans*-Stellung der beiden Phosphan-Liganden begründet. Die Bindung P1–C7 ist mit 1.82 Å nicht aussergewöhnlich lang, N1–C8 von **36** erfährt jedoch eine deutliche Verkürzung (1.39 Å) im Vergleich mit den anderen HP<sub>ININ</sub>-Komplexen. Dieser Wert dürfte dem eines unkoordinierten HP<sub>inin</sub> recht nahe kommen, die Verkürzung der Bindung ist auf die Wechselwirkung des freien Elektronenpaars an N1 mit dem aromatischen Ring zurückzuführen, die in **36** möglich, in den anderen Komplexen durch die N-Koordination aber unterbunden ist. Der Winkel P1–Pd1–Cl1 beträgt 86.7°, diese geringfügige Veränderung der quadratisch planaren Geometrie an Pd1 erlaubt eine günstige Anordnung der Phenylreste am Phosphor. Die drei Winkel Pd1–P1–C zu den aromatischen Ringen liegen bei 118.3°, 118.5° und 115.1° – hier zeigt sich die Tendenz von Phosphor, verzerrt tetraedrische Konfigurationen einzugehen mit folglich kleineren Winkeln C–P–C für die PPh<sub>3</sub>-Gruppe. N1 und P1 sind nicht völlig coplanar mit dem dazwischen liegenden Ring (Torsionswinkel N1–C8–C7–P1: 11.1°), dies erlaubt eine solche Anordnung des Indolin-Rings, dass bei entsprechender Vergrößerung des Winkels N1–C8–C7 auf 129.3° eine intramolekulare H-Brücke des an N1 gebundenen Protons zu Cl1A ermöglicht wird. Diese ist zwar nicht so kurz wie etwa die H-Brücken zu den freien Cl<sup>-</sup>-Anionen in **33** oder **35**, weist aber durchaus noch typische Werte für Bindungslängen und -winkel auf (N1–H1 = 0.91 Å, H1–Cl1A = 2.68 Å, N1–Cl1A = 3.58 Å, N1–H1–Cl1A = 166°). Der aliphatische 5-Ring im Indolin liegt in "Briefumschlag"-Konformation vor, die zu N1 benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe bildet hierbei die außerhalb der Ebene liegende Spitze.

Die spektroskopischen Daten von **36** erlauben es, im anschließenden Kapitel 2.5.3 einige allgemeine Aussagen über die Effekte der Komplexbildung über (–P) oder (–P,N), über Wasserstoffbrücken und unterschiedliche Metallzentren zu treffen. Für **36** wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das N–H-Signal bei 9.10 ppm detektiert; diese Tieffeld-Verschiebung liegt an der intramolekularen H-Brückenbindung. Die Signale H4 und H5 sind merklich (+0.20 ppm, +0.34 ppm) zu tiefem Feld verschoben. Für H6 tritt keine Verschiebung gegenüber HP<sub>ININ</sub> auf. Die Signale der beiden Phenylgruppen am Phosphor sind identisch, die (*o*-, *m*-, *p*-)-Protonen sind mäßig stark verschoben, wobei es für die *ortho*- und *para*-Protonen zu einer Entschirmung, für die *meta*-H-Atome zu einer Abschirmung kommt (+0.14 ppm, –0.17 ppm, +0.08 ppm). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird das Signal von C2 stark entschirmt (57.2 ppm), auch für C3 tritt eine deutliche Tieffeld-Verschiebung auf (34.9 ppm). Die Signale von C4 und C5 werden zu tiefem Feld verschoben (+7.9 ppm, +10.9 ppm), das C6 zugeordnete Signal wird nicht zu hohem Feld

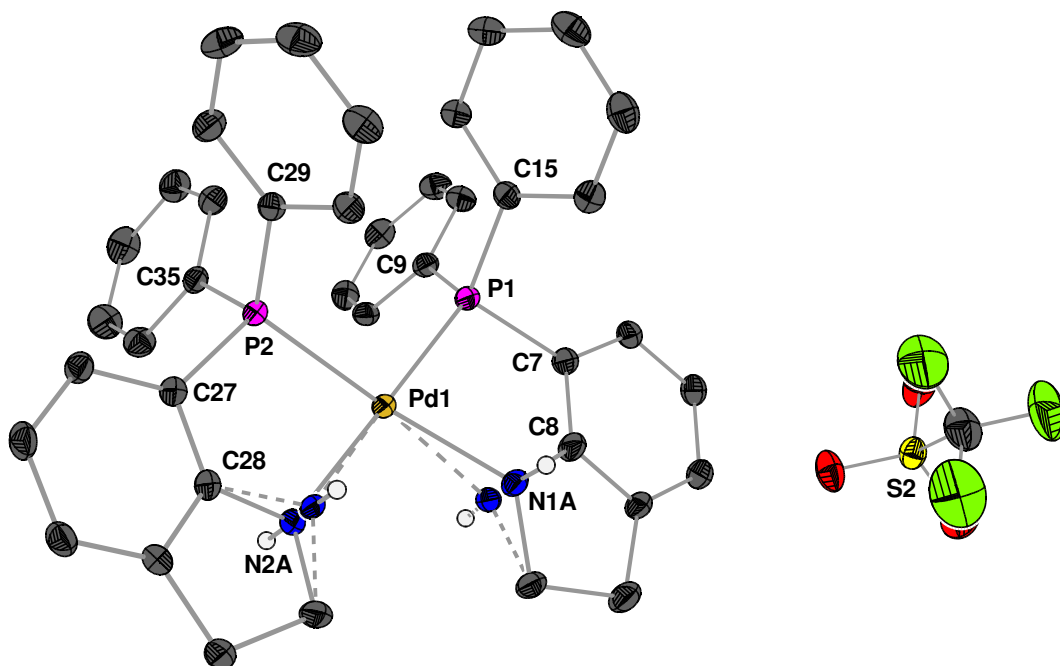


verschoben (+0.9 ppm). Für C7 und C7A ist eine Entschirmung um 8.5 ppm bzw. 4.2 ppm zu beobachten, die an P gebundenen C-Atome der Phenylgruppen werden gleichmäßig um 3.3 ppm entschirmt. Auch bei den anderen (*o*-, *m*-, *p*-)Signalen der Phenylgruppen ist kein Unterschied zwischen beiden Gruppen, aber ein genereller Tieffeld-shift zu erkennen (+4.7 ppm, +4.1 ppm, +7.1 ppm). Der Grund für die größere Entschirmung der *para*-ständigen C-Atome ist nicht klar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt **36** ein Signal bei 31.8 ppm, dies bedeutet im Vergleich zu **HP<sub>ININ</sub>** eine Entschirmung um rund +50 ppm durch Metall-Koordination.

Das DEI-Massenspektrum von **36** zeigt neben dem Molekül-Signal bei  $m/z = 784$  auch den Zerfall des Moleküls. Hierbei ist neben der doppelten Eliminierung von HCl anscheinend auch die Abspaltung von H<sub>2</sub> aus den beiden benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen möglich, da verschiedene Fragmentensignale mit  $\Delta(m/z) = -2$  neben den Fragmentationen aus bekannten Zerfallsreaktionen von **36** beobachtet werden. Das IR-Spektrum liefert ein  $\nu(\text{NH})$ -Signal bei  $3310\text{ cm}^{-1}$ , also bei deutlich kleineren Wellenzahlen als **HP<sub>ININ</sub>** ( $3390\text{ cm}^{-1}$ ).

Von dem nach Behandlung von **36** mit AgOTf entstehenden Komplex **37** konnten ebenfalls messbare Einkristalle erhalten werden, die Molekülstruktur ist in *Abbildung 54* gezeigt.

In **37** liegt eine *cis*-Konfiguration der beiden **HP<sub>ININ</sub>**-Liganden vor, was deshalb beachtenswert ist, da hierfür die P-Atome von **36** aus ihrer *trans*- zur *cis*-Position ihre Lage verändern müssen. Dies spricht für eine Reaktion über die potentielle Zwischenstufe eines  $[\text{Pd}(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-P})(\text{HP}_{\text{ININ}}\text{-N,P})\text{Cl}]$ -Kations, welches vor der zweiten Abspaltung eines Chlorido-Liganden isomerisieren kann, und gegen eine simultane Abspaltung von zwei Cl-Atomen. In der bei 200 K durchgeführten Messung des Kristalls von **37** sind die beiden Stickstoffatome N1 und N2 fehlgeordnet (A und B). Bevorzugt ist dabei die *trans*-Anordnung beider N-H-Gruppen (70%), während eine Anordnung, bei der beide Wasserstoffatome in dieselbe Richtung zeigen – in *Abbildung 54* durch die gestrichelte Atomlage angedeutet – zu etwa 30% besetzt wird. Ob dies einer statischen oder schnell wechselnden statistischen Verteilung entspricht, ist durch diese Messung nicht zu ermitteln. Die beiden **HP<sub>ININ</sub>**-Liganden sind kristallographisch nicht äquivalent, der einzige signifikante Unterschied liegt allerdings in der Stellung der Phenyl-Gruppen, die durch die Packung mit den Triflat-Anionen etwas unterschiedlich sind. Die Bindungslänge Pd1–N1A ist mit 2.17 Å vergleichsweise lang, Pd1–P1 mit 2.28 Å relativ kurz, wenn man diese Abstände mit denen der anderen **HP<sub>ININ</sub>**-Komplexe vergleicht.



**Abbildung 54:** ORTEP-Darstellung von **37** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-N1A 2.174(5), Pd1-N2A 2.167(6), Pd1-P1 2.2813(11), Pd1-P2 2.2741(12), N1A-C8 1.482(6), N2A-C28 1.482(7), C7-C8 1.377(5), C27-C28 1.378(5), P1-C7 1.802(3), P2-C27 1.806(3), P1-C9 1.803(3), P1-C15 1.808(3), P2-C35 1.808(3), P2-C29 1.803(3); N1A-Pd1-N2A 96.8(2), N1A-Pd1-P1 84.55(13), N1A-Pd1-P2 167.5(3), N2A-Pd1-P2 85.09(17), N2A-Pd1-P1 170.4(2), Pd1-N1A-C8 109.8(4), Pd1-N2A-C28 109.6(4), Pd1-P1-C7 101.14(11), Pd1-P2-C27 101.35(11), N1A-C8-C7 122.0(3), N2A-C28-C27 123.0(4), P1-C7-C8 115.9(2), P2-C27-C28 115.2(2), Pd1-P1-C9 117.63(11), Pd1-P2-C35 118.58(11), Pd1-P1-C15 118.56(11), Pd1-P2-C29 115.26(11), Torsionswinkel (°): N1A-C8-C7-P1 15.3(6), N2A-C28-C27-P2 15.0(6), Pd1-P1-C9-C10 -17.3(3), Pd2-P2-C35-C40 78.6(3), Pd1-P1-C15-C16 81.1(3), Pd-P2-C29-C30 -23.8(3). Drei Moleküle CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie ein weiteres Triflat-Anion der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Wasserstoffbrücken (zu OTf) N1A-O4# 3.334(11), N1A-H1A-O4# 150.4; N2A-O1 2.851(10), N2A-H2A-O1 171.3, bzw. bei den weniger besetzten Atomlagen N1B-O3 2.591(19), N1B-H1B-O3 152.9; N2B-O6# 2.84(2), N2B-H2B-O6# 163.7. Die mit # bezeichneten Atomlagen ergeben sich durch (x-1, y, z).

Die ähnlich dimensionierten Bindungslängen erlauben eine besser angenäherte quadratisch planare Koordination des zentralen Pd1, der Winkel N1A–Pd1–P1 beträgt 84.6°. Um dies zu

erreichen, resultiert allerdings eine veränderte Geometrie des Indolin-Rings. Der Winkel Pd1–N1–C8 beträgt lediglich 109.8°, N1 und nicht die CH<sub>2</sub>-Gruppe wie in **36** ist deutlich aus der Liganden-Ebene von **HP<sub>ININ</sub>** ausgelenkt, was zu einem Torsionswinkel N1A–C8–C7–P1 von 15.3° führt. Somit besetzt N1A die Spitze des Metallacyclus N1A–Pd1–P1–C7–C8 ("Briefumschlag"-Konformation), bei dem die vier letztgenannten Atome in der modifizierten Ligandenebene liegen. Diese Ligandenebene schließt mit der Ebene C1–N1–C8 einen Winkel von 22.5° ein. N1A ist gleichzeitig die Spitze des Indolin-5-Rings, der ebenfalls als "Briefumschlag" konformiert. In *Abbildung 54* ist deutlich die Stellung der Phenylgruppen zueinander zu erkennen. Je zwei Phenylgruppen stehen zueinander annähernd parallel, die zueinander versetzten Ringe sind etwa 3.40 Å bzw. 3.55 Å weit voneinander entfernt, also in einem geringfügig größeren Abstand als der Schichtabstand in Graphit.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **37** zeigt zwei NH-Signale bei 8.33 ppm und 7.96 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 70/30, dies ist auf die o.g. *trans*- und *cis*-Anordnung der 5-Ringe zurückzuführen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum treten ebenfalls zwei Signale bei 36.8 ppm (*trans*-) und 37.6 ppm (*cis*-) mit dieser Intensitätsverteilung auf. Dies bedeutet, dass die Inversion (*cis/trans*) der Ringe "langsam" bezogen auf die Lebensdauer eines im NMR zur Resonanz angeregten Kernspins ist. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine Verbreiterung der Signale. Dies kann einerseits durch die Kopplungen der beiden P-Atome bedingt sein, die im <sup>1</sup>H-Spektrum zu einer Vielzahl von Kopplungen führen. Für Komplexe mit Triflat-Anionen wird bisweilen eine Aggregation in Lösung beobachtet, die helfen kann, eine Signalverbreiterung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erklären. Die im <sup>13</sup>C-NMR-Versuch benötigte relativ hohe Konzentration von **37** in Lösung begünstigt diesen Effekt.

Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **37** wird als Signal mit dem größten *m/z* = 861 das Kation {Pd(**HP<sub>ININ</sub>**)<sub>2</sub>}(OTf)<sup>+</sup> beobachtet, ein durch Abspaltung von HCN aus diesem Kation entstehendes Signal (*m/z* = 834), und [Pd(**HP<sub>ININ</sub>**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* = 711) ist ebenfalls vorhanden. Das Vorhandensein eines Signals, bei dem das Triflat-Anion gemeinsam mit dem Dikation [Pd(**HP<sub>ININ</sub>**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> aus der NBA-Matrix desorbiert wird, ist bei größeren Triflat-Komplexen nicht ungewöhnlich.

### 2.5.3 Vergleich der HPININ-Komplexe und mit PPMA-Komplexen

In allen hier untersuchten Komplexen mit dem HPININ-Liganden bleibt die Amin-Gruppe als solche erhalten, es ist nicht gelungen, PININ-Komplexe mit dem deprotonierten PININ, also Amido-Phosphan-Komplexe zu erhalten. Stattdessen tritt wie in PPMA ein tetraedrisches koordinierendes Amin in Form eines Metallo-Ammonium-Derivats auf. Der *N,P*-koordinierende Ligand HPININ ist damit ein neutraler, zweizähniger  $4e^-$ -Ligand. Mit dem Palladium(II)-Komplex **36** ist es gelungen, auch einen Komplex mit einzähnig koordinierendem HPININ-Liganden zu isolieren. Dies kann als Zwischenstufe bei der Bildung einiger der untersuchten HPININ-Komplexe (etwa mit dimeren Edukt-Komplexen) angenommen werden.

Die in *Tabelle 11* angegebenen Bindungslängen aus den Röntgenstrukturanalysen zeigen für die Metall-Stickstoff-Abstände eine deutlich kleinere Bandbreite als in den PPMA-Komplexen. Es kommt nicht wie dort zu extrem langen M–N-Abständen, da das sekundäre Amin HPININ stets eine sterisch wenig abgeschirmte Position bietet. Im Vergleich mit den Imin- und Amido-Komplexen (*N,N'*-) sind die Bindungen zum neutralen,  $sp^3$ -hybridisierten Amin etwas länger als die zu den  $sp^2$ -hybridisierten *N*-Donatoren in HPYND, HP<sub>PC</sub>, und AMC. Die Bindungen der Metalle zum Phosphor sind in HPININ- den in PPMA-Komplexen vergleichbar, sie sind sogar tendentiell etwas länger, was man als Ausgleich zu den kürzeren Bindungen zum Stickstoff sehen kann. HPININ hat die Möglichkeit, sich durch Verlängerung der Bindung N1–C8 an die jeweiligen Metallzentren anzupassen. Dies muss keine gravierenden Auswirkungen auf den aromatischen Ring des Indolins haben, da das koordinierte N-Atom kein freies p-Elektronenpaar mehr besitzt, welches mit diesem in Wechselwirkung treten könnte. Interessanterweise wird in den HPININ-Komplexen **33**, **34**, **35** und **37** das Stickstoffatom aus der Ebene des aromatischen Rings ausgelenkt, so dass C8 (ist C7A in den NMR-Spektren) nicht mehr eine völlig planare Umgebung aufweist. Die große Variabilität von HPININ wird durch den Torsionswinkel N1–C8–C7–P1 verdeutlicht, es treten sowohl Komplexe auf, in denen diese vier Atome völlig planar liegen (**29**) und das Metallatom die Spitze eines "Briefumschlages" bildet, als auch solche, in denen C8, C7, P1, und das Metallatom in einer Ebene liegen (**37**) und N1 die "Spitzenposition" einnimmt. Eine ähnliche Freiheit zeigt der mit den beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen gebildete 5-Ring, hier wird entweder C1 (C2 im NMR) oder N1 aus der Ligandenebene ausgelenkt. Die Variationen in den Winkeln zu den Phenylgruppen können somit als Folge der Anordnung der beiden 5-Ringe verstanden werden. Die eingenommenen Winkel sind zwar

unterschiedlich, nehmen allerdings keine extremen Werte an, die auf eine ernsthafte sterische "Belastung" in den Komplexen schließen lassen. Man muss hierbei berücksichtigen, dass in den Kristallen Packungen der Phenylgruppen durchaus steuernden Einfluß auf die gesamte Anordnung der Komplexmoleküle haben können, dass aber die hier gezeigten Komplexe in Lösung durch die Molekülgestalt bestimmt werden. Aggregate der Komplexe werden hier durch relativ schwache Kräfte zusammengehalten, die in Lösung wohl kaum Bestand haben dürften. Eine Ausnahme bilden nur die Wasserstoff-Brückenbindungen zu den Anionen, die hier nicht zur Bildung größerer Strukturen geeignet sind, da die Komplex-Kationen zwar eine polare H-Bindung enthalten, aber keinen H-Brücken-Akzeptor.

**Tabelle 11:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von BOC-PININ, der HPININ-Komplexe 29, 30, und 33–37.

	BOC- PININ	29	30	33	35	37	34	36
M-N1	-	2.23	2.16	2.14	2.13	2.17 / 2.17	2.09	-
M-P1	-	2.47	2.33	2.33	2.31	2.28 / 2.27	2.24	2.35
N1-C8	1.42	1.48	1.45	1.44	1.46	1.48 / 1.48	1.45	1.39
C7-C8	1.40	1.37	1.38	1.38	1.38	1.38 / 1.38	1.39	1.40
P1-C7	1.84	1.81	1.82	1.81	1.80	1.80 / 1.81	1.80	1.82
N1-M-P1	-	78.7	81.5	82.0	81.8	84.6 / 85.1	85.9	-
M-N1-C8	-	113.8	112.3	112.4	113.5	109.8 / 109.6	112.6	-
M-P1-C7	-	100.0	101.5	100.9	101.9	101.1 / 101.4	101.6	104.5
N1-C8-C7	128.9	123.0	123.6	123.6	122.4	122.0 / 123.0	123.4	129.3
P1-C7-C8	125.6	115.5	113.0	113.6	113.5	115.9 / 115.2	113.5	118.3
N1-C8-C7-P1	2.3	-0.1	6.6	-8.2	7.2	15.3 / 15.0	-4.5	11.1
N1-C8-C3-C2	0.8	0.8	-4.3	6.3	-5.9	11.3 / 9.8	3.2	-0.8
M-P1-C9	-	120.2	119.3	120.2	120.1	117.6 / 118.6	115.6	118.5
M-P1-C15	-	121.2	119.8	118.0	112.2	118.6 / 115.3	121.0	115.1
M-Fünfring	-	Brief.	Brief.	twist	twist	2 × N-Brief	twist	-
C-Fünfring	Brief.	Brief.	Brief.	twist	twist	2 × N-Brief	twist	Brief

**Tabelle 12:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Signale [ppm] von  $\text{HP}_{\text{ININ}}$ , der  $d^6$ -Komplexe **29**, **31**, **33** und **35**, der  $d^8$ -Komplexe von Pd (**37** =-N,P, **36** =-P) sowie des Ru- $\text{P}_{\text{ININ}}$ -on-Komplexes **32**.

	$\text{HP}_{\text{ININ}}$	<b>29</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>37</b>	<b>36</b>	<b>32</b>
H2 <sub>A/B</sub>	3.46	4.12	3.52	3.98	3.93	4.25	3.96	H
		3.59		3.74	3.74	3.45		
C2	47.1	58.1	46.5	53.8	52.0	53.4	57.2	-
H3 <sub>A/B</sub>	3.00	3.36	3.07	3.62	3.74	3.24	3.14	H
		3.07		2.90	3.03			
C3	29.6	33.1	28.9	34.3	32.2	31.8	34.9	32.3
C3A	129.3	128.4	n.d.	n.d.	D	n.d.	130.9	n.d.
H4	7.08	A	6.57	7.29	E	F	7.28	7.02
C4	125.5	131.1	132.0	134.4	132.2	G	133.4	127.2
H5	6.57	A	6.54	7.09	7.15	F	6.91	7.19
C5	118.4	128.3	126.4	129.9	128.0	G	129.3	126.9
H6	6.80	A	C	7.24	E	F	6.84	7.12
C6	131.7	128.9	129.1	130.0	128.7	G	132.6	127.4
C7	114.3	n.d.	115.7	n.d.	D	n.d.	122.8	n.d.
C7A	155.6	158.3	149.0	160.1	D	155.1	159.8	158.2
C1'	136.2	136.5	n.d.	139.0	D	136.8	139.5	n.d.
C1''	136.2	134.9	n.d.	n.d.	D	136.8	139.5	n.d.
H2' H6'	7.31	B	7.92	7.98	7.94	F	7.46	7.93
C2' C6'	133.6	133.9	136.8	138.4	136.0	G	138.3	136.2
H2'' H6''	7.31	B	C	7.63	E	F	7.46	7.76
C2'' C6''	133.6	132.9	134.3	135.5	133.4	G	138.3	132.9
H3' H5'	7.31	B	C	7.56	E	F	7.17	K
C3' C5'	128.7	128.8	127.5	131.0	128.8	G	132.8	128.9
H3'' H5''	7.31	B	C	7.47	E	F	7.17	K
C3'' C5''	128.7	128.4	127.1	131.0	128.6	G	132.8	128.4
H4'	7.31	B	C	7.63	E	F	7.39	K
C4'	128.7	130.9	130.9	133.3	131.1	G	135.8	131.9
H4''	7.31	B	C	7.47	E	F	7.39	K
C4''	128.7	130.7	130.3	129.9	128.0	G	135.8	130.8
N-H	3.93	5.37	5.51	10.67	11.46	8.0/8.3	9.10	9.90
P1	-17.8	30.0	27.1	43.6	23.5	36.8/37.6	31.8	n.d.

**A)** Signale bei 7.10–7.29 ppm, nicht separierbar. **B)** Signale bei 7.33–7.57 ppm, nicht separierbar. **C)** Signale bei 7.10–7.80 ppm, nicht separierbar. **D)** zwei der fünf Signale bei 128.9 ppm und 128.7 ppm, sonst n.d. **E)** Multiplett-Gruppen bei 7.54–7.65(5H), 7.42–7.46(2H) und 7.27–7.36(3H) für diese (10H). **F)** Multiplett-Gruppen bei 7.30–7.70 (16H), 7.07–7.27(8H), 6.90–7.02(2H), Linienverbreiterung. **G)** Signale bei 135.5–134.0(m), 132.9, 132.7, 132.6, 129.9–130.1(m), 129.3–129.6(m), 128.9, Linienverbreiterung im Spektrum. **H)** CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Signale bei 4.05(½H), 3.50–3.80(1H) und 2.84(½H) ersetzt. **K)** Multiplett bei 7.44–7.60(6H) für diese sechs Protonen.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die markantesten Veränderungen von **HP<sub>ININ</sub>** bei der Bildung von **HP<sub>ININ</sub>**-Komplexen für die Signale der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen beobachtet. Diese zeigen die Einbeziehung des *N*-Donors in den Komplex durch eine Aufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Signale in zwei einzelne Signale für das axial und äquatorial stehende H-Atom. Die beiden Protonen an C2 erfahren hierbei eine deutliche Verschiebung zu tiefem Feld. Die Einflüsse auf C2 selbst sind nicht in einfacher Weise auf eine erfolgte Komplexbildung über Stickstoff zurückzuführen. Eine Tieffeld-Verschiebung wird in besonders starkem Maße in **29** beobachtet (58.1), im nicht chelatisierenden **36** ist sie aber fast ebenso stark (57.2 ppm), während für andere Komplexe eine deutlich geringere oder gar keine Verschiebung (**31**) ins tiefe Feld stattfindet.

Die Phenylgruppen am Phosphor liefern bei chelatisierendem **HP<sub>ININ</sub>-*P,N*-Liganden** voneinander verschiedene Signale. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sind dabei tendenziell zu tiefem Feld verschoben. Die exakte Zuordnung bereitet aber bisweilen Schwierigkeiten, da die Größe der Verschiebung in den verschiedenen Komplexen nicht konstant verläuft. Die Signale eines Komplexes, können also nicht einfach analog zu denen in einem schon bekannten Komplex zugeordnet werden, wie auch die Unterschiedlichkeit der einzelnen Komplexe in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen (*Tabelle 12*) erkennen läßt. Die aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren führen hier nur teilweise zum Erfolg, da durch die Entkopplung bisweilen die Auflösung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums deutlich beeinträchtigt wird. Für die Zuordnung einzelner Signale mit einer großen Kopplungskonstante zum Phosphor (z.B. *o*-Ph) ist diese Technik aber bei geringem Aufwand an Messzeit sehr hilfreich. Bei den NH-Signalen kann eine Parallele zwischen den chemischen Verschiebungen und dem Vorhandensein von H-Brückenbindungen im Kristall gezogen werden. Während **29** (5.37 ppm) nur eine kleine Verschiebung des NH-Signals von **HP<sub>ININ</sub>** (3.93 ppm) ins tiefe Feld zeigt, ist diese selbst für den nicht chelatisierenden Komplex **36** (9.10 ppm) mit intramolekularen H-Brückenbindungen merklich stärker, im chelatisierenden Triflat-Salz **37** (8.0/8.3 ppm), dem ein gutes Akzeptor-Ion fehlt, wieder schwächer und für den ionischen Chelatkomplex **35** (11.5 ppm) mit einem Chlorid-Gegenion am stärksten. Diese Interpretation setzt allerdings ein intaktes Kontaktionenpaar in Lösung voraus, welches in den Lösungen der NMR-Experimente ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) durchaus gegeben sein kann. Durch Veränderung der Lösungspolarität sollte folglich ein deutlicher Einfluß auf die NH-Signale resultieren.

## 2.6 Komplexe mit 7-(Diphenylphosphanyl)indol (HPINOL)

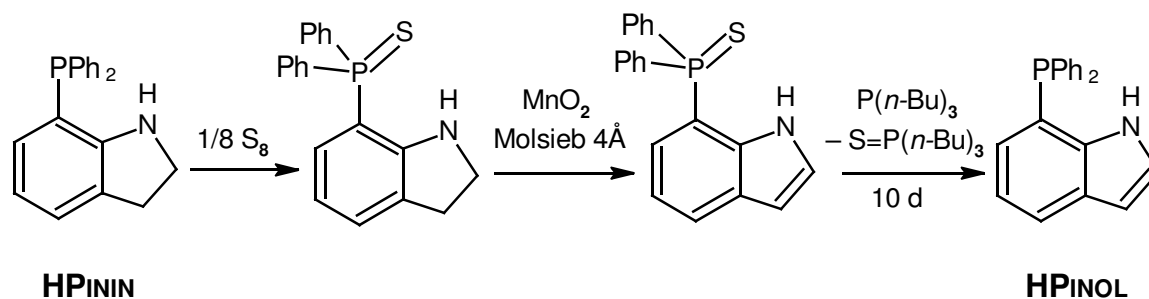
Da sich **HPININ** nicht als monoanionischer Phosphan-Amido-Ligand eignet, wie in Kapitel 2.5. dargestellt, wurde ein weiterer neuer Ligand benötigt, bei dem die Deprotonierung des Amins zur Amido-Gruppe deutlich leichter von statten gehen sollte. Der Austausch der aliphatischen -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- Brücke im Indolin gegen eine olefinische Brücke bezieht das freie Elektronenpaar am Stickstoff in das  $\pi$ -System des Aromaten ein, das H-Atom am somit "zwangsweise" sp<sup>2</sup>-hybridisierten Stickstoff muss daher in einer Ebene mit dem neu formierten Indol-Ring und dem Phosphan liegen. Bei der Koordination eines geeigneten Übergangsmetallfragments sollte nun dieses H-Atom genügend sauer sein, um durch eine Hilfsbase abgespalten zu werden. Diese Überlegungen führen zum 7-(Diphenylphosphanyl)indol (**HPINOL**), dessen Synthese und erste Komplexe nachfolgend beschrieben werden.

### 2.6.1 Synthese des Liganden

Die Darstellung eines so einfachen Moleküls wie **HPINOL** erwies sich als zeitraubendes Unterfangen. In der Literatur finden sich zwar einige wenige Beispiele, bei denen ein substituiertes Indol eine phosphorhaltige Gruppe trägt, es handelt sich hierbei aber um Phosphonsäuren bzw. Phosphonsäureester<sup>[114,115]</sup> und Phosphinsäuren bzw. deren Ester mit zwei aromatischen Resten<sup>[116,117,118,119,120]</sup>. In einer einzigen Arbeit<sup>[121]</sup> wird ein mit der Gruppe P(=O)(*t*-Bu)<sub>2</sub> am Stickstoff geschütztes Indol durch ein Phosphan in 7-Position funktionalisiert. Die Schutzgruppe am Stickstoff dient hier als dirigierende Gruppe für eine Lithiierung an C7 und anschließende Reaktion mit PPh<sub>2</sub>Cl. Es ist hier allerdings nicht möglich, die Schutzgruppe zu entfernen, ohne den empfindlicheren PPh<sub>2</sub>-Substituenten gleich wieder mit abzuspalten. Andere Schutzgruppen am Stickstoff erwiesen sich als nicht ausreichend, in 7-Position zu dirigieren, um den begünstigten Angriff an 2- bzw. 3-Position des Indol-Rings zu unterdrücken. Auch eine Blockierung dieser Positionen, etwa durch einen daran annelierten aliphatischen 5-Ring führt nur dazu, dass nach Lithiierung der Phosphan-Rest relativ gleichmäßig an allen verbleibenden Positionen gefunden wird. Selbst die in vielen Fällen mögliche C-P-Verknüpfung<sup>[122]</sup> von HPPPh<sub>2</sub> mit 7-Bromindol führte nicht zum gewünschten Erfolg, noch brachten Versuche zur Synthese des Indol-Rings mit einer Phosphan-substituierten Vorstufe ein zufriedenstellendes Ergebnis.



Die schließlich erfolgreiche Synthese von **HPINOL** bedient sich des schon vorhandenen **HPININ**, welches nach vorherigem Schutz der Phosphan-Gruppe zum Indol oxidiert werden kann.

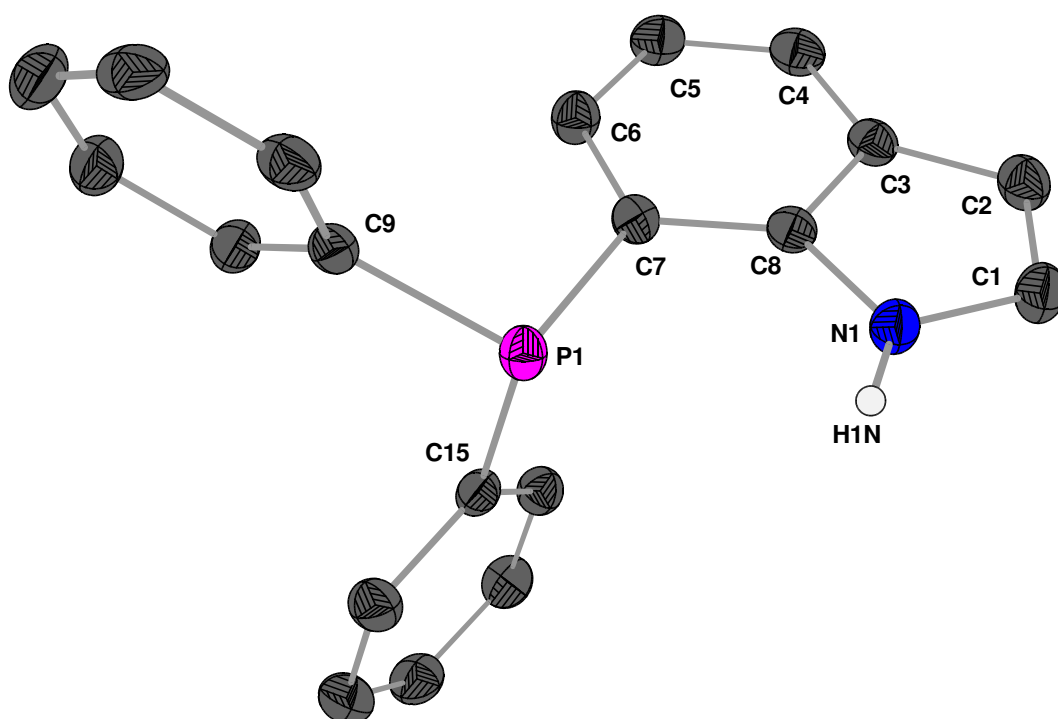


**Schema 11:** Synthese von **HPINOL** aus **HPININ**.

Wie in *Schema 11* gezeigt wird zunächst das Phosphan in **HPININ** durch Reaktion mit elementarem Schwefel zum Thiophosphan oxidiert. Es ist somit gegen die Reaktion mit anderen Oxidationsmitteln weitgehend geschützt; organische Thiophosphorane (z.B.  $S=PPh_3$ ) sind eine seit langem bekannte Verbindungsklasse, der Einsatz von Schwefel als "Schutzgruppe" für Phosphane ist allerdings bisher kaum dokumentiert. Im zweiten Schritt wird der Indolin-Ring zum Indol oxidiert. Hierfür wird das für diese Reaktion<sup>[123]</sup> gebräuchliche Oxidationsmittel  $MnO_2$  eingesetzt; durch Verwendung<sup>[124]</sup> von zerstoßenen handelsüblichen Molsieb-Kügelchen ( $4\text{ \AA}$ ) zur weiteren Aktivierung von  $MnO_2$  kann eine recht gute Ausbeute erreicht werden. Im dritten Arbeitsschritt muss der Schwefel vom Phosphoran wieder entfernt werden, was in einer Gleichgewichtsreaktion mit dem basischeren Phosphan  $P(n-Bu)_3$  erreicht wird. Ein deutlicher Überschuss an  $P(n-Bu)_3$  ist hierbei zu vermeiden, da sonst in der abschließenden Reinigung durch Säulenchromatographie das neben dem abreagierten  $P(=S)(n-Bu)_3$  verbleibende  $P(n-Bu)_3$  gemeinsam mit **HPINOL** eluiert wird. Reste von mit eluiertem  $P(=S)(n-Bu)_3$  können durch Umkristallisation von **HPINOL** aus siedendem *n*-Hexan entfernt werden. Die Ausbeute jedes Einzelschritts lag schon beim erstmaligen Arbeiten im 1 g-Maßstab bei etwa 90%, bei Optimierung dieses Verfahrens ist also **HPINOL** aus **HPININ** sehr gut zugänglich.

Mit den erhaltenen hellgelben Kristallen von **HPINOL** wurde am Röntgendiffraktometer eine Strukturbestimmung durchgeführt, das Ergebnis ist in *Abbildung 55* gezeigt. Der Indol-Ring, das Phosphan und das in der Strukturlösung frei isotrop verfeinerte H-Atom am Stickstoff (H1N) liegen in einer Ebene. Die Bindung N1–C8 ( $1.37\text{ \AA}$ ) ist geringfügig kürzer als N1–C1 ( $1.38\text{ \AA}$ ) zur

praktisch idealen Doppelbindung C1–C2 (1.34 Å) im 5-Ring. Die aromatische Bindung C7–C8 (1.40 Å) bildet die Brücke zu P1, dessen Bindung zu C7 (1.83 Å), wie auch zu den Phenylgruppen, etwas länger ist als in den vorangehenden Komplexen (je 1.83 Å zu C9 und C15). Der Winkel P1–C7–C8 = 119.0° zeigt keine sterische Spannung zwischen dem PPh<sub>2</sub>-Substituenten und dem Indol-Ring, da die drei aromatischen Ringe in verschiedene Raumrichtungen orientiert sind ("Propeller-artig").



**Abbildung 55:** ORTEP-Darstellung von **HPINO<sub>L</sub>** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1–C8 1.374(2), C7–C8 1.400(2), P1–C7 1.8332(19), N1–C1 1.380(2), C1–C2 1.348(3), P1–C9 1.8307(19), P1–C15 1.828(2); N1–C8–C7 129.84(16), P1–C7–C8 118.95(14), N1–C1–C2 110.12(19), C7–P1–C9 102.79(9), C7–P1–C15 103.26(9), C9–P1–C15 102.05(9). Torsionswinkel (°): N1–C8–C7–P1 0.8(3), C8–C7–P1–C9 -157.78(14), C8–C7–P1–C15 96.35(15). Nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit ist dargestellt, welche durch Wasserstoffbrücken verbunden sind: N1–H1N 0.89(2), P2–H1N 2.68(2), N1–P2 3.535(2) N1–H1N–P2 163.4(18); N2–H2N 0.88(2), P1–H2N 2.69(2), N2–P1 3.524(2), N2–H2N–P1 160.2(18).

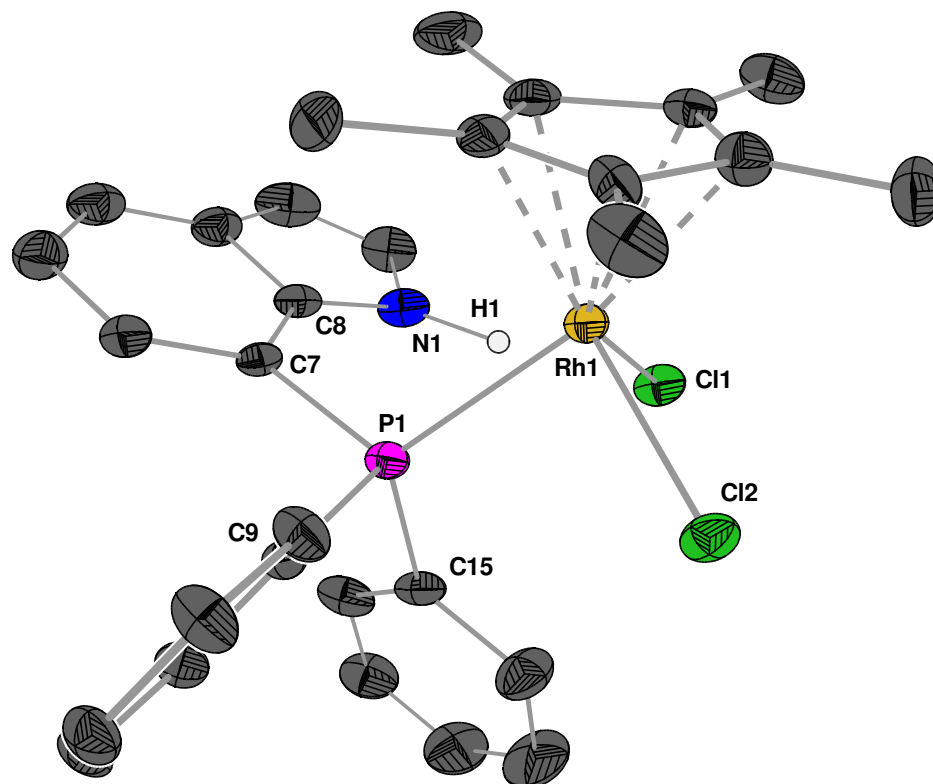
Dies ermöglicht im Kristall die Anordnung von **HPINOL** in bimolekularen Einheiten, die jeweils durch zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen N1 und P1 des anderen Moleküls verbunden sind, und bei denen nach "ausen" ausschließlich aromatische Ringe zeigen. Anders als im ebenfalls dimeren **HPYIND** (Kapitel 2.1) sind die vier Heteroatome in einer flachen "butterfly"-Struktur angeordnet, deren Höhe, also der Abstand der Verbindungslinie P–P (4.24 Å) von N–N (5.02 Å) lediglich 0.75 Å beträgt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt **HPINOL** ein Singulett bei  $-17.7$  ppm, die Resonanz der NH-Gruppe (8.34 ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt deutlich höher als im **HPININ**, die beiden Protonen im elektronenreichen Pyrrol-Ring werden bei relativ hohem Feld (7.11 ppm und 6.55 ppm) beobachtet, während die anderen Signale (6.96–7.67 ppm) keine Besonderheiten aufweisen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist das Signal von C3 (102.5 ppm) geeignet, Veränderungen von **HPINOL** durch Komplexierung schnell zu beurteilen. Die genauen Werte für die einzelnen Signale sind im Experimentellen Teil angegeben, *Tabelle 14* (2.6.3) liefert eine schnelle und gute Übersicht.

## 2.6.2 Komplexbildung mit $d^6$ -Metallen

Mit dem **PINOL**-Liganden wurden Komplexe von Rhodium(III) und Iridium(III) gebildet, auf die nachfolgend eingegangen wird. Mit anderen Übergangsmetallen wurden bislang noch keine Versuche unternommen, diese werden momentan im Arbeitskreis durch *Susanne Kammerer* durchgeführt. Amido-Phosphan-Liganden sind ein bislang kaum beachtetes Arbeitsgebiet. Der einzige nennenswert beachtete Ligand-Motiv ist *o*-Aminophenyl-diphenylphosphan, von dem bei Deprotonierung Amido-Phosphan-Komplexe erhalten werden. Nach ersten Arbeiten von *McPartlin*<sup>[125,126,127,128]</sup> in den 1980er Jahren ist es lange nur für Komplexe<sup>[129,130,131,132]</sup> der 7. Gruppe bearbeitet und erst in jüngster Zeit breiter untersucht<sup>[133,134,135,136,137]</sup> worden.

### 2.6.2.1 Rhodium(III)

In der Reaktion von  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$  mit **HPINOL** wird das Dimere gespalten und **HPINOL** über Phosphor an Rhodium koordiniert. Das gebildete  $\text{RhCp}^*\text{Cl}_2(\text{HPINOL})$  (**38**) kristallisiert in roten stäbchenförmigen Kristallen aus. Die röntgenographische Untersuchung ergibt die in *Abbildung 56* gezeigte Molekülstruktur.



**Abbildung 56:** ORTEP-Darstellung von **38** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-P1 2.3466(16), Rh1-Cl1 2.4123(15), Rh1-Cl2 2.4086(16), N1-C8 1.360(9), C8-C7 1.422(8), P1-C7 1.834(6), P1-C9 1.814(5), P1-C15 1.833(6); Cl1-Rh1-Cl2 92.02(6), Cl1-Rh1-P1 88.22(6), Cl2-Rh1-P1 90.45(6), Rh1-P1-C7 112.64(19), P1-C7-C8 120.0(4), N1-C8-C7 130.3(6), Rh1-P1-C9 117.3(2), Rh1-P1-C15 103.6(3). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1  $-4.1(10)$ , Die Ebene Rh1-P1-Cl1 bildet mit dem Ligand einen Winkel von  $106.4^\circ$ . Wasserstoffbrücke N1-H1 0.88, H1-Cl1 2.34, N1-Cl2 3.163(6), N1-H1-Cl2  $155.0$  bei fixiertem H-Abstand zum Stickstoff.

In **38** ist Rh1 durch den Cp<sup>\*</sup>-, zwei Cl<sup>-</sup> und den HPINOL-Liganden oktaedrisch koordiniert. HPINOL bindet in **38** ausschließlich über P1, dessen Abstand zum Zentralatom relativ groß ist. (Rh1-P1: 2.35 Å). Die Bindung P1-C7 ist gegenüber der Molekülstruktur von unkoordiniertem HPINOL unverändert, C7-C8 ist etwas vergrößert (1.42 Å). In **38** sind die aromatischen Ringe am Phosphor so angeordnet, dass nicht der Indol-Ring den kleinsten Winkel (Rh1-P1-C7 =  $112.6^\circ$ ) einnimmt, sondern eine der Phenylgruppen (Rh1-P1-C15 =  $103.6^\circ$ ). Dadurch liegt die NH-Gruppe vom RhCp<sup>\*</sup>Cl<sub>2</sub>-Fragment relativ weit entfernt. Gleichzeitig wird auch P1 aus der Ebene des Indol-Rings etwas ausgelenkt (N1-C8-C7-P1 =  $-4.1^\circ$ ) und somit HPinol geringfügig

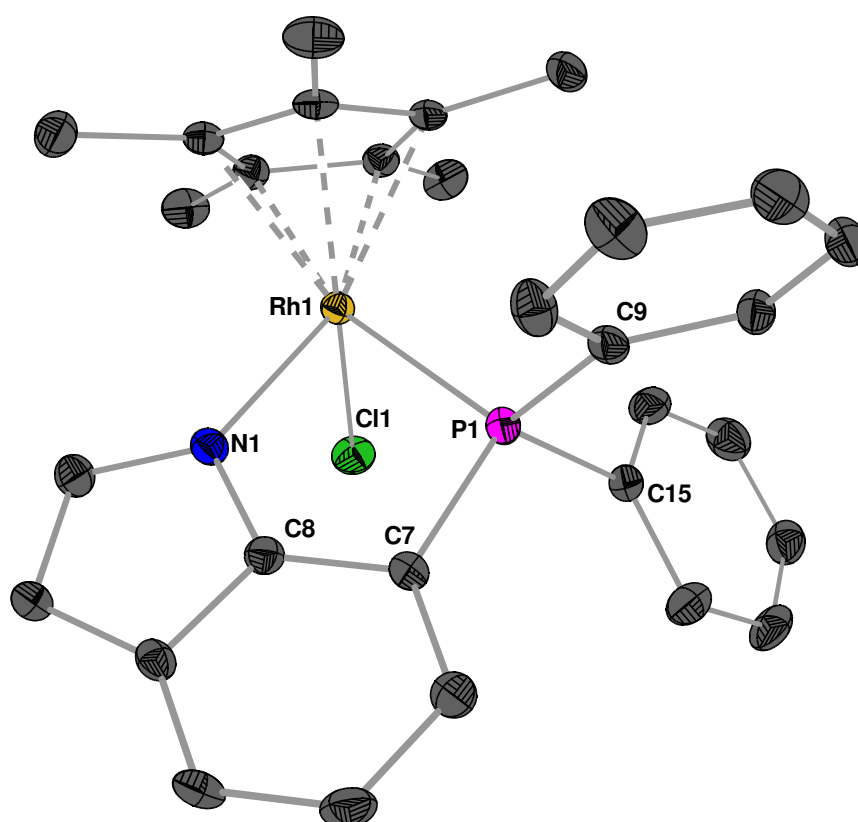
deformiert. Diese Anordnung ermöglicht der N1H1-Gruppe eine intramolekulare H-Brückenbindung zu Cl1 mit dem günstigen Abstand N1–Cl1 = 3.16 Å. Diese H-Brücke zeigt den Weg für eine gezielte intramolekulare Eliminierung von HCl aus **38** auf, die tatsächlich direkt zum gewünschten Amido-Phosphan-Komplex **39** führt (vgl. unten).

Komplex **38** ist allerdings in Lösung und Substanz stabil; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen wie erwartet einen geringen Einfluß der Komplexierung auf die Signale des Indol-Rings, einzig das nahe am koordinierten Phosphor-Atom liegende H6 wird merklich zu hohem Feld verschoben (–0.15 ppm); der Grund für diese Hochfeld-Verschiebung ist allerdings nicht klar. Die beiden Phenylgruppen am Phosphor ergeben in **38** wie schon in den **HP<sub>INOL</sub>**-Komplexen zwei unterschiedliche Signalgruppen, interessant sind hierbei gegenläufige Tendenzen der *o*-, *m*-, und *p*-ständigen Protonen. In unkomplexiertem **HP<sub>INOL</sub>** liegen diese alle relativ isochron bei 7.32–7.37 ppm. In **38** werden alle *o*-Signale zu tiefem Feld verschoben (7.69 ppm und 7.60 ppm), die *m*-Signale der ersten Phenyl-Gruppe zu hohem Feld (7.14 ppm), die der zweiten zu tiefem Feld (7.46 ppm) verschoben, für die *p*-Signale tritt eine dazu parallele Verschiebung (7.28, 7.46 ppm) auf. Das NH-Signal wird vom schon hohen Wert in **HP<sub>INOL</sub>** (8.34 ppm) noch weiter ins tiefe Feld (10.70 ppm) verschoben, was auf die H-Brücke zurückzuführen ist. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt zum <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konforme Entwicklungen der Signallagen. Insgesamt bleiben die Veränderungen im Spektrum klein, die direkt an Phosphor gebundenen C7, C1' und C1'' zeigen die markantesten Veränderungen, sie werden um –4.0, –4.3 und –7.3 ppm zu hohem Feld verschoben. Die *ortho*-ständigen C-Atome nur einer der Phenylgruppen werden leicht Tieffeldverschoben (+3.1 ppm), während für alle drei zum Phosphor *para*-ständigen Atome C4 (+1.9 ppm), C4' (+2.3 ppm) und C4'' (+2.4 ppm) eine leichte Entschirmung zu beobachten ist. Das Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird zu tiefem Feld verschoben (+44 ppm) und spaltet durch die <sup>1</sup>J-Kopplung (143 Hz) zu <sup>103</sup>Rh in ein Dublett auf.

Führt man die Synthese von **38** in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge NaOMe oder NEt<sub>3</sub> durch, so bildet sich zunächst **38**, das aber bald in Lösung irreversibel zu RhCp\*Cl(**P<sub>INOL</sub>**) (**39**) abreagiert. Dieses kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in großen roten, blockförmigen Kristallen. Zur Reinigung wurde eine getrennte Kristallisation von **39** und HNEt<sub>3</sub>Cl erfolgreich durchgeführt. Eine Reinigung durch unterschiedliche Löslichkeiten, etwa in EtOH, wurde nicht untersucht, da hierfür keine Substanz mehr zur Verfügung stand. Die Reaktion in NaOMe liefert gut abzentrifugierbares NaCl als Reaktionsprodukt, das entstehende MeOH lässt sich ebenfalls im

Feinvakuum entfernen. Hier wurde allerdings die geringfügige Bildung weiterer Komplexe im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet (evtl. Ersatz von  $\text{Cl}^-$  gegen Methanolat), was keinen Vorteil gegenüber der Verwendung von  $\text{NEt}_3$  bietet.

Die am Röntgendiffraktometer untersuchten Einkristalle von **39** liefern die in *Abbildung 57* gezeigte Molekülstruktur.

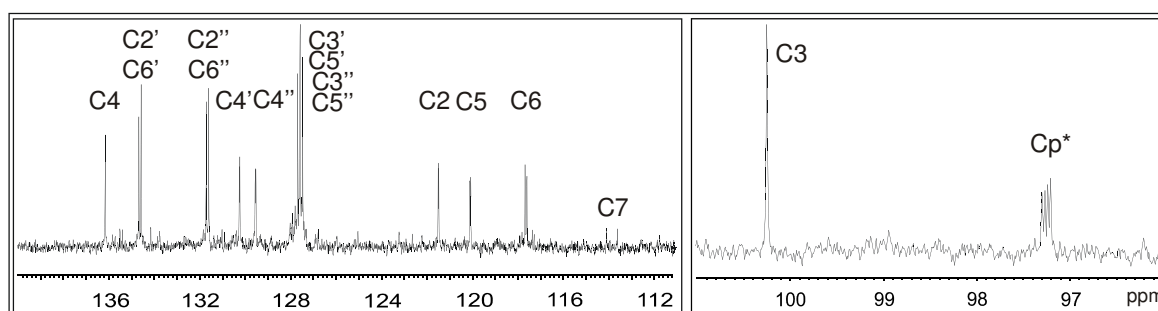


**Abbildung 57:** ORTEP-Darstellung von **39** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Rh1-N1 2.082(4), Rh1-P1 2.3214(11), Rh1-Cl1 2.3954(12), N1-C8 1.370(6), C8-C7 1.396(6), P1-C7 1.808(4), P1-C9 1.832(4), P1-C15 1.823(4); Cl1-Rh1-N1 84.47(11), Cl1-Rh1-P1 88.69(4), N1-Rh1-P1 82.08(11), Rh1-N1-C8 118.4(3), Rh1-P1-C7 102.80(15), N1-C8-C7 125.2(4), P1-C7-C8 111.2(3), Rh1-P1-C9 119.47(14), Rh1-P1-C15 114.93(15). Torsionswinkel (°): N1-C8-C7-P1 0.7(6), ebener Metallacyclus in der Ligandenebene (3.5°)

$\text{HP}_{\text{INOL}}$  wurde nun deprotoniert und das vormals (in **38**) an N1 befindliche Proton zusammen mit einem Chlorido-Liganden eliminiert. **39** stellt also das erste Beispiel eines Amido-Phosphan-

Komplexes mit einem ringannelierten aromatischen 1,4-Chelatliganden dar. Rh1 wird durch **P**<sub>INOL</sub> *N,P*-chelatisiert, der Cl1- und Cp\*-Ligand vervollständigen dessen oktaedrische Koordinationssphäre. Der Abstand Rh1–P1 ist gegenüber **38** etwas verkleinert (2.32 Å), die Bindung C7–C8 ist wieder auf den Wert im **HP**<sub>INOL</sub> (1.40 Å) verkürzt, der Abstand P1–C7 ist ebenfalls etwas verkürzt (1.81 Å). Zur Bildung des 5-Ring-Metallacyclus ist der Winkel Rh1–P1–C7 gegenüber **38** um 10° auf 102.8° verkleinert, die Winkel N1–C8–C7 = 125.2° und P1–C7–C8 = 111.2° sind im Vergleich zu **HP**<sub>INOL</sub> viel kleiner. Dies führt im Gegenzug zu einer Vergrößerung der beiden Winkel zu den beiden Phenylgruppen Rh1–P1–C9 = 119.5° und Rh1–P1–C15 = 114.9°. **HP**<sub>INOL</sub> bildet mit Rh1 einen ebenen Metallacyclus, das Indol-Gerüst bleibt hierbei ebenfalls planar. Der Winkel N1–Rh1–P1 ist mit 82.1° in **39** deutlich größer als in den planaren *N,N*-Metallacyclen von **4** (76.8°) und **12** (79.6°) und gleich groß wie der im nicht-planaren **33** (82.0°).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **39** treten einige Veränderungen gegenüber **38** auf. Das Signal von H2 wird nun deutlich entschirmt, H4 und H5 erfahren eine Abschirmung, selbst wenn man mit freiem **HP**<sub>INOL</sub> vergleicht, H6 ist entgegen der Tendenz von **38** nun auch auf 7.19 ppm entschirmt. Die Unterschiedlichkeit der beiden Phenylgruppen tritt in **39** deutlicher als in **38** zu Tage; die *ortho*-Protonen treten etwa bei 8.00 ppm und 7.04 ppm in Resonanz, auch bei den *meta*- (7.50 und 7.30 ppm) und *para*-Protonen (7.50 und 7.38 ppm) ist noch ein deutlicher Unterschied zu beobachten. *Tabelle 14* in Kapitel 2.6.3 führt nicht nur diese Werte der NMR-Spektren auf, sondern erlaubt auch einen schnellen Vergleich aller Signale von **HP**<sub>INOL</sub> und seiner Komplexe.



**Abbildung 58:** Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **39**. Der rechte Teil mit dem zu <sup>31</sup>P und <sup>103</sup>Rh koppelnden Cp\*-Liganden ist vergrößert dargestellt. Die Signale für C3A (rechts von C4), C7A (rechts von C2'C6') und C1' sowie C1'' (bei C3' etc) sind in der Abbildung nicht beschriftet.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **39** ist in *Abbildung 58* ist gezeigt; in ihr kann man die Kopplungen jedes C-Atoms zu  $^{31}\text{P}$  gerade noch erkennen, im Originalspektrum sind sie deutlich zu erkennen. Hier sollte auch eher Wert auf die unterschiedliche Lage der Signale beider Phenylgruppen (vgl. C2',C6' und C2'',C6'') gelegt werden. Der rechte, vergrößerte (das Signal von C3 ist ähnlich stark wie C4) Ausschnitt des Spektrums zeigt das zu einem doppelten Dublett aufgespaltene Signal der fünf Ring-C-Atome von Cp\*. Dessen Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{CRh}} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 3.1 \text{ Hz}$ ) erlauben für alle P-haltigen Liganden eine schnelle Erfolgsmeldung über Komplexierung mit dem RhCp\*-Fragment.

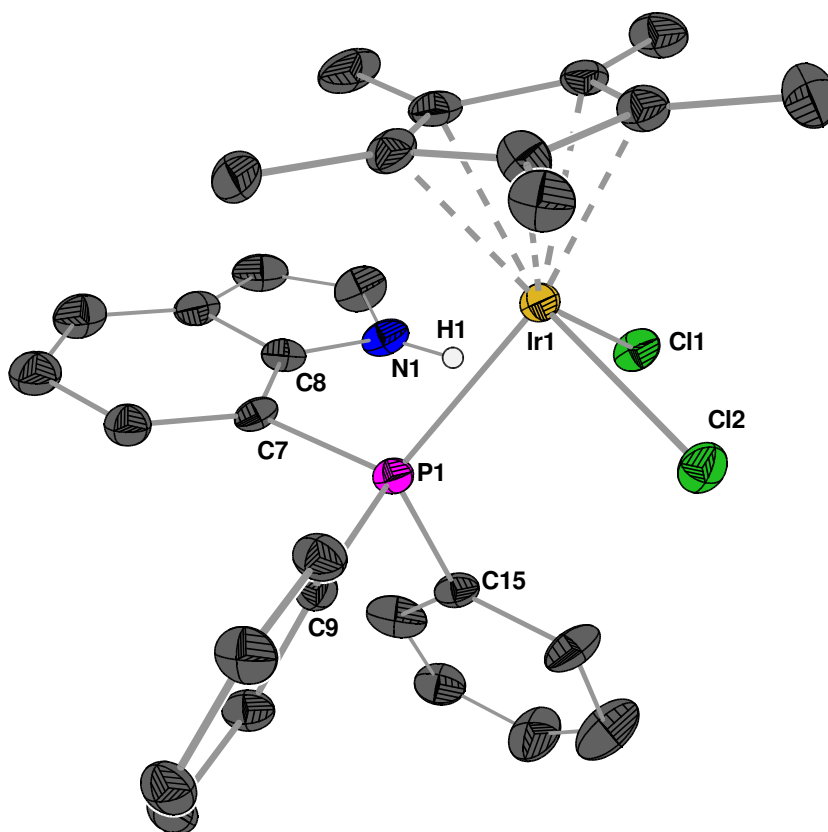
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **39** kommt es zu einer starken Veränderung der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu **38**. Die Signale von C2 (-2.3 ppm), C7 (-3.3 ppm), C7A (-2.4 ppm) und insbesondere C6 (-9.5 ppm) werden im Indol-Ring zu hohem Feld verschoben, also alle C-Atome, die benachbart zu einem der Heteroatome liegen. Dem gegenüber wird C4 (+14.8 ppm) stark entschirmt. Gegen eine denkbare Vertauschung in der Zuordnung dieser beiden Signale spricht das völlige Fehlen einer Kopplung von C4 mit  $^{31}\text{P}$  und die große  $J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 7.3 Hz für C6. Für eine  $^4J_{\text{CP}}$ -Kopplung zu C4 wäre diese Konstante zu groß, für die  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung zu C6 hingegen gerade passend. Für einen detaillierteren Vergleich der Werte sei wiederum auf *Tabelle 14* verwiesen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird durch die Chelatbildung in **39** das P-Atom noch weiter entschirmt als schon in **38** geschehen, sein Signal liegt nun bei 51.6 ppm, also insgesamt um fast 70 ppm gegenüber dem von **HPINOL** zu tiefem Feld verschoben. Die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{PRh}}$  von 142 Hz ist fast identisch mit der in **38**.

### 2.6.2.2 Iridium(III)

Die zu **38** und **39** analoge Synthese eines Iridium(III)-Komplexes mit HPinol verläuft in weiten Teilen so, wie bereits dort beschrieben. Aus  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  und **HPINOL** bildet sich  $\text{IrCp}^*\text{Cl}_2(\text{HPININ-}P)$  (**40**), das allerdings eine geringere Neigung als **38** zeigt, unter Abspaltung von HCl zu  $\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{PININ-}N,P)$  (**41**) weiter zu reagieren. Eine erhöhte Menge an  $\text{NEt}_3$  liefert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur hier nur einen teilweisen Erfolg, die Abspaltung zu **41** gelingt allerdings in Aceton bei  $50^\circ\text{C}$  vollständig. Sowohl von **40** als auch von **41** wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die in *Abbildung 59* gezeigte Molekülstruktur von **40** ist der



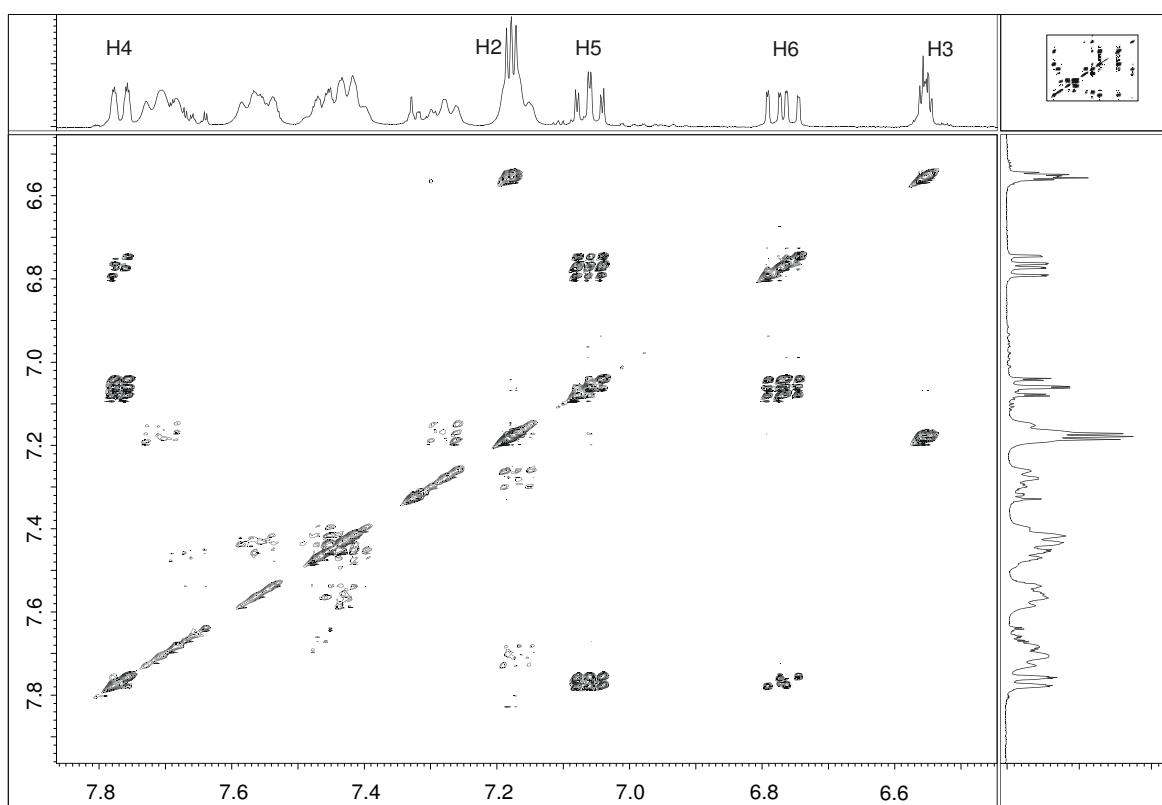
der von **38** in vieler Hinsicht ähnlich. Beide stimmen nicht nur in der Raumgruppe ( $P-3$ ) und den Zellparametern überein, auch die einzelnen Abstände und Winkel in der Molekülstruktur sind nahezu identisch. *Tabelle 13* verdeutlicht diese Übereinstimmung, weshalb hier nur auf die Unterschiede in Details eingegangen werden soll. Der Abstand Ir1–P1 ist in **40** (2.32 Å) etwas kürzer als der in **38** (2.35 Å), dies führt zu einer signifikanten Vergrößerung des Winkels Ir1–P1–C15 (117.2°) gegenüber dem in der Rhodium-Struktur (103.6°).



**Abbildung 59:** ORTEP-Darstellung von **40** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1–P1 2.320(2), Ir1–Cl1 2.412(2), Ir1–Cl2 2.399(2), N1–C8 1.373(13), C8–C7 1.420(13), P1–C7 1.833(9), P1–C9 1.825(9), P1–C15 1.821(9); Cl1–Ir1–Cl2 89.57(8), Cl1–Ir1–P1 88.29(8), Cl2–Ir1–P1 90.60(8), Ir1–P1–C7 112.2(3), P1–C7–C8 119.6(7), N1–C8–C7 130.0(9), Ir1–P1–C9 117.0(3), Ir1–P1–C15 117.2(3). Torsionswinkel N1–C8–C7–P1 –2.7(14), die Ebene Rh1–P1–Cl1 bildet mit dem Liganden einen Winkel von 105.7°. Wasserstoffbrücke N1–H1 0.88, H1–Cl1 2.35, N1–Cl2 3.169(10), N1–H1–Cl2 156.0 bei fixiertem H-Abstand zum Stickstoff.

Die in *Abbildung 59* unterhalb von Cl1, Cl2 und Ir1 liegende Phenylgruppe (C15) wird also von diesen Atomen weggebogen. Entsprechend kleinere Winkel (C–P–C) zwischen den drei C-Atomen am Phosphor sind die Folge (101.1°, 103.7° und 103.9°). Insgesamt wird eine etwas kleinere Verdrillung des Winkels N1–C8–C7–P1 (2.7°) als in **38** (4.1°) erreicht.

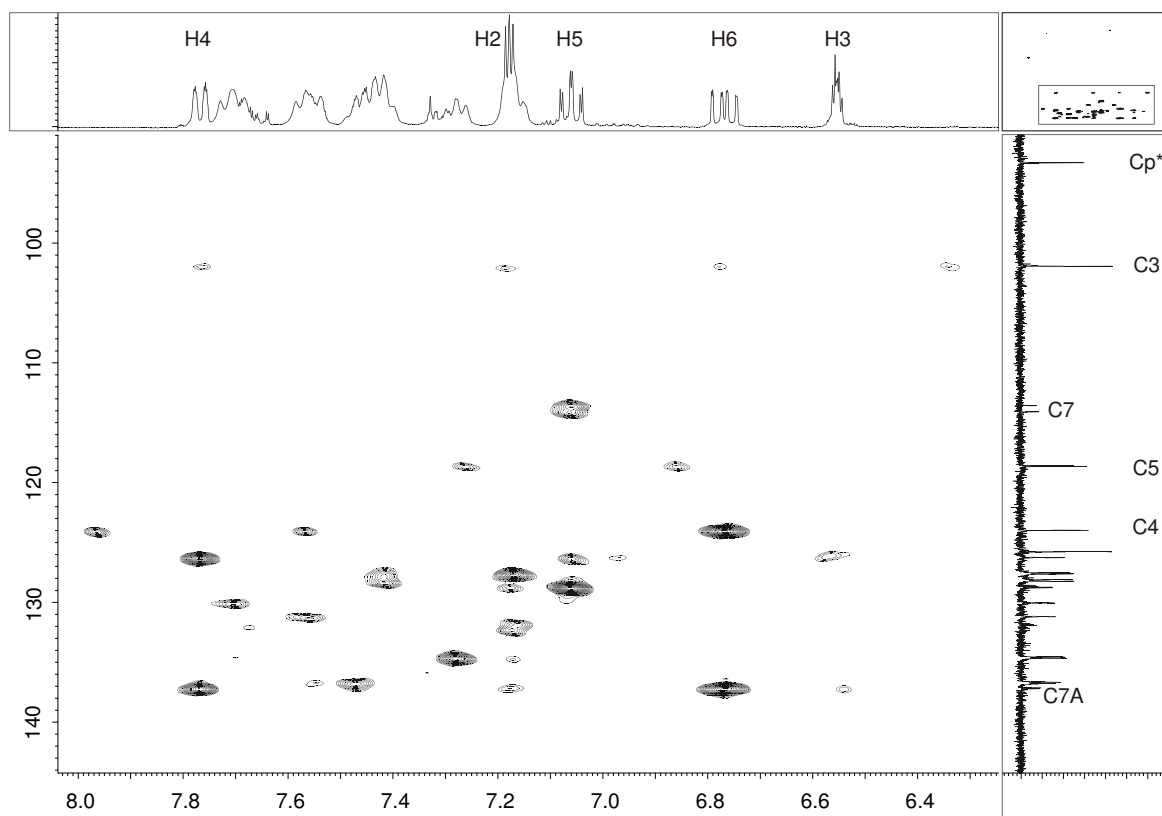
Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **40** wurde ein H,H-COSY-Spektrum sowie ein HMBC-Spektrum aufgenommen, die beide nachfolgend diskutiert werden sollen.



**Abbildung 60:** H,H-COSY-Spektrum von **40**. Die Signale der beiden Phenylgruppen am Phosphor (7.1 –7.7 ppm) sind nicht beschriftet.

Das Signal von H4 wird in **40** gegenüber **HP<sub>INO</sub>L** leicht (+0.09 ppm) zu tiefem Feld verschoben, H5 erfährt keine Verschiebung, während H6 merklich abgeschirmt wird (–0.19 ppm). An letzterem erkennt man in *Abbildung 60* deutlich die  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung (11.4 Hz), die das Dublett von H6 zu einem zweifachen Dublett aufspaltet. Die Signale von H2 und H3 werden kaum verschoben, ihre Kopplung zueinander ist im H,H-COSY-Spektrum klar zu erkennen, während die Phenylgruppen am Phosphor in diesem Spektrum stets schwächere Kreuzsignale zeigen. Bei entsprechender Einstellung lassen sich die einzelnen Signale aber durchaus zuordnen, ein

Vergleich mit  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -Spektren führt auch hier zur vollständigen Zuordnung der beiden Phenylringe (Tabelle 14). Auch in *Abbildung 60* kann man erkennen, dass bei der einen Phenylgruppe alle Signale zwischen 7.4–7.6 ppm liegen ("), während die andere Signale bei 7.6 ppm und zwischen 7.1–7.3 ppm aufweist (').



**Abbildung 61:** HMBC-Spektrum von **40**. Die quartären C-Atome, z.B. C7 und C7A liefern besonders starke Kreuzsignale, die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen, etwa H3-C3 (oben rechts) sind z.T. nicht völlig unterdrückt und ergeben "Satelliten-Signale".

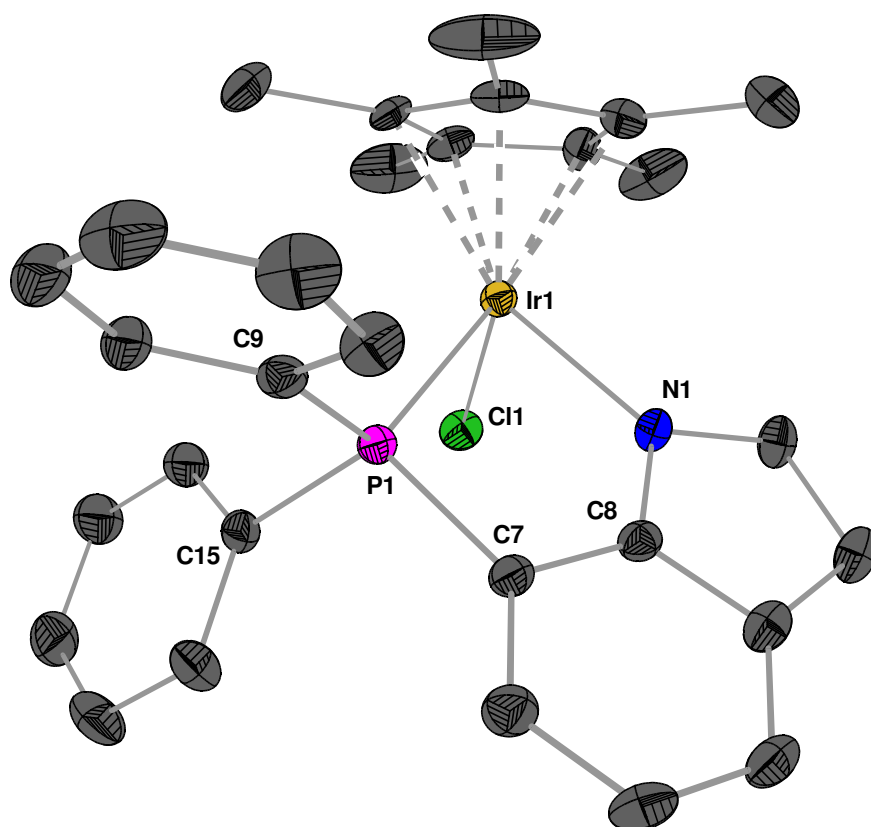
Die Korrelation von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signalen durch ein HMBC-Spektrum (*Abbildung 61*) erlaubt die vollständige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von **40** auch im Bereich eng nebeneinander liegender Resonanzen. C2 und C4 liegen minimal entschirmt gegenüber  $\text{HP}_{\text{INOL}}$  bei 125.8 ppm (+1.3) und 123.9 ppm (+1.8), die Signale von C3 bei 101.9 ppm (–0.6), C5 bei 118.6 ppm (–1.5) und C6 bei 126.3 ppm (–1.6) weisen hingegen geringfügige Hochfeld-Verschiebungen auf. Deutlicher ist die Abschirmung an C7 (–4.1), C1' (–7.1) und C1'' (–7.1) welche die veränderte Situation des koordinierten Phosphors in **40** gegenüber dem freien  $\text{HP}_{\text{INOL}}$  widerspiegelt. Die unterschiedlichen Entschirmungen der *ortho*-C-Atome in den Phenylgruppen etc. wurden

schon zuvor wiederholt behandelt, genaue Werte finden sich in *Tabelle 14*. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird P1 durch die Koordination an Iridium deutlich weniger entschirmt (+17.7 ppm) als dies im Rhodium-Komplex **38** der Fall ist (+44.2 ppm).

Im DEI-Massenspektrum von **40** wird neben dem Molekülsignal ( $m/z = 699$ ) auch die Abspaltung von HCl (zu **41**,  $m/z = 663$ ) und die nachfolgende Abspaltung eines Chlor-Atoms zu  $[\text{IrCp}^*(\text{P}^{\text{INOL}})]^+$  ( $m/z = 628$ ) beobachtet. Das IR-Spektrum zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine starke  $\nu(\text{NH})$ -Bande bei  $3238\text{ cm}^{-1}$ , auch im als KBr-Pressling aufgenommenen IR-Spektrum von **40** ist diese Bande ( $3206\text{ cm}^{-1}$ ) stark. Die in *Abbildung 59* zu erkennende intramolekulare H-Brücke des Indols zu Cl1 ist also sowohl in Lösung als auch im Festkörper präsent, und verschiebt das  $\nu(\text{NH})$ -Signal zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen als in **HPINOL** ( $3272\text{ cm}^{-1}$  in KBr).

Die Abspaltung von HCl aus **40** mit Hilfe von  $\text{NEt}_3$  führt nach erfolgreicher Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan zu orangefarbenen, monoklinen ( $C2/c$ ) Kristallplättchen von **41**. Anders als beim in der tetragonalen Raumgruppe  $P-42_1c$  lösemittelfrei kristallisierten **38** sind in **41** für je zwei Komplexmoleküle drei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der Struktur enthalten. In *Abbildung 62* ist eine asymmetrische Einheit des Kristalls ohne diese  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle gezeigt. Trotz ihrer Präsenz sind alle Abstände und Winkel von **41** denen in **39** sehr ähnlich. Es tritt gegenüber **40** keine weitere Verkürzung der Bindung Ir1–P1 ( $2.32\text{ \AA}$ ) auf. Die Bindungen P1–C7 ( $1.80\text{ \AA}$ ), C7–C8 ( $1.40\text{ \AA}$ ) und N1–C8 ( $1.35\text{ \AA}$ ) werden hingegen merklich verkürzt. Bis auf letztere entsprechen die Bindungslängen also exakt denen in **39**, die kurze Bindung N1–C8 in **41** wird durch geringfügige Anpassungen der Winkel im Komplex egalisiert, so dass insgesamt kein weiterer nennenswerter Unterschied zu **39** resultiert.

Die NMR-Spektren von **41** ähneln denen von **39**, es treten aber einige bemerkenswerte Unterschiede auf: Das Signal von H4 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird gegenüber **HPINOL** merklich entschirmt (+0.31 ppm) und liegt somit bei tieferem Feld als in **39** bzw. **40** und auch weiter entschirmt als alle anderen Signale dieser Komplexe. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale der beiden Phenylgruppen bei merklich höherem Feld als in **39** bzw. **40**. Die schon von **38** nach **39** beobachtete Abschirmung tritt also im Iridium-Komplex deutlicher zu Tage. Auch in **41** sind die Signale der beiden Phenylgruppen nicht zueinander identisch, sie treten nur gegenüber **39** bei etwa 2 ppm höherem Feld auf. Genaue Vergleichswerte liefert *Tabelle 14*.



**Abbildung 62:** ORTEP-Darstellung von **41** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ir1-N1 2.070(4), Ir1-P1 2.3156(14), Ir1-Cl1 2.4122(15), N1-C8 1.351(7), C8-C7 1.398(8), P1-C7 1.801(5), P1-C9 1.826(6), P1-C15 1.820(6); Cl1-Ir1-N1 84.42(13), Cl1-Ir1-P1 91.75(5), N1-Ir1-P1 81.30(13), Ir1-N1-C8 119.9(3), Ir1-P1-C7 103.20(18), N1-C8-C7 124.6(5), P1-C7-C8 110.8(4), Ir1-P1-C9 119.38(17), Ir1-P1-C15 116.61(19). Torsionswinkel N1-C8-C7-P1  $-1.6(7)$ , ebener Metallacyclus in der Ligandenebene ( $3.1^\circ$ ). Eineinhalb Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der asymmetrischen Einheit sind nicht dargestellt. Der  $\text{Cp}^*$ -Ring ist fehlgeordnet, dargestellt ist nur die wahrscheinlichere Konformation (zu 67% optimiert).

Im DEI-Massenspektrum von **41** wird sowohl der Molekülpeak ( $m/z = 663$ ) als auch das durch Abspaltung von einem Cl entstehende Signal bei  $m/z = 628$  beobachtet. Im IR-Spektrum ist keine  $\nu(\text{NH})$ -Schwingung mehr zu erkennen.

### 2.6.3 Vergleich der $\text{HPINOL}$ -Komplexe

Die Komplexe **38–41** wurden untereinander und mit  $\text{HPINOL}$  schon bei ihrer Vorstellung verglichen. *Tabelle 13* verdeutlicht nochmals die gute Übereinstimmung zwischen den  $\text{HPINOL}$ -

Komplexen **38** und **40** einerseits und den durch Abspaltung von HCl entstehenden **P<sub>INOL</sub>**-Chelatkomplexen **39** und **41** andererseits. Bei der Bildung der Chelatkomplexe bleiben die Bindungslängen insgesamt relativ konstant, der Indol-Ring wird also im maßgeblichen Winkel M–P1–C7 mit einem "Gelenk" am Phosphor in Richtung auf das Metall hin gedreht.

**Tabelle 13:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **HP<sub>INOL</sub>**, von **38–41** sowie **33** (*Rh-P<sub>ININ</sub>*) zum Vergleich.

	<b>HP<sub>INOL</sub></b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>33</b>
M–N1	-	-	2.08	-	2.07	2.14
M–P1	-	2.35	2.32	2.32	2.32	2.33
N1–C8	1.37	1.36	1.37	1.37	1.35	1.44
C7–C8	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.38
P1–C7	1.83	1.83	1.81	1.83	1.80	1.81
N1–M–P1	-	-	82.1	-	81.3	82.0
M–N1–C8	-	-	118.4	-	119.9	112.4
M–P1–C7	-	112.6	102.8	112.2	103.2	100.9
N1–C8–C7	129.8	130.3	125.2	130.0	124.6	123.6
P1–C7–C8	119.0	120.0	111.2	119.6	110.8	113.6
N1–C8–C7–P1	0.8	-4.1	0.7	-2.7	-1.6	-8.2
N1–C8–C3–C2		1.7	1.0	2.1	1.0	6.3
M–P1–C9	-	117.3	119.5	117.0	119.4	120.2
M–P1–C15	-	103.6	114.9	117.2	116.6	118.0
M-Fünfring	-	-	planar	-	planar	twist
C-Fünfring	planar	planar	planar	planar	planar	twist

Der zuvor nicht mit dem Metall in einer Ebene stehende Indol-Ring in **38** bzw. **40** ist nach der Chelat-Bildung völlig planar; auch die in den *P*-gebundenen Komplexen geringfügig gestörte Planarität (N1–C8–C7–P1) ist in den Chelat-Komplexen wieder hergestellt. Die Stellung der Phenylgruppen am Phosphor erscheint in den Komplexen als relativ variabel.

**Tabelle 14:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Signale [ppm] von  $\text{HP}_{\text{INOL}}$  und der Komplexe **38–41**.

	<i>HP<sub>INOL</sub></i>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>
H2	7.11	7.19	7.44	7.17	B
C2	124.5	125.8	122.2	125.8	122.6
H3	6.55	6.57	6.55	6.56	6.57
C3	102.5	102.0	101.0	101.9	100.4
C3A	132.2	128.8	134.9	128.6	n.d.
H4	7.67	7.80	7.60	7.76	7.98
C4	122.1	124.0	136.9	123.9	133.9
H5	7.08	7.08	6.96	7.06	B
C5	120.1	118.6	120.8	118.6	119.9
H6	6.96	6.81	7.19	6.77	6.78
C6	127.9	126.7	118.4	126.3	119.7
C7	117.9	113.9	114.6	113.8	n.d.
C7A	138.6	137.0	136.2	137.2	n.d.
C1'	135.9	131.6	n.d.	128.8	n.d.
C1''	135.9	128.6	n.d.	128.8	n.d.
H2' H6'	A	7.69	8.00	7.71	B
C2' C6'	133.5	136.6	135.3	136.7	131.9
H2'' H6''	A	7.60	7.04	7.56	B
C2'' C6''	133.5	134.4	132.6	134.6	130.5
H3' H5'	A	7.14	7.50	7.17	B
C3' C5'	128.9	127.6	128.4	127.6	126.9
H3'' H5''	A	7.46	7.30	7.44	B
C3'' C5''	128.9	128.2	128.2	128.2	126.8
H4'	A	7.28	7.50	7.28	B
C4'	128.7	131.0	131.0	130.0	129.4
H4''	A	7.46	7.38	7.44	B
C4''	128.7	131.1	130.3	131.2	129.0
N–H	8.34	10.70	-	10.49	-
P1	-17.7	26.5	51.6	-0.0	28.7

A) Signale überlagern bei 7.32–7.37 ppm B) nicht auflösbares Multiplett 7.02–7.79 ppm.

Der Vergleich der Komplexe **39** und **41** mit dem Rhodium- $\text{HP}_{\text{ININ}}$ -Chelatkomplex **33** verdeutlicht die Unterschiede zwischen den von  $\text{P}_{\text{INOL}}$  gebildeten Amido-Phosphan-Komplexen und dem Amin-Phosphan-Komplex **33**. Die Bindung des Metalls zum Amin (M–N1) ist

merklich länger als zum entsprechenden Amid. Das  $sp^2$ -hybridisierte Amin erscheint also trotz des höheren  $s$ -Anteils des Hybridorbitals als "weichere" Base gemäß des HSAB-Konzeptes, es ist also hier von einem merklichen Einfluß des "weichen" aromatischen  $\pi$ -Systems auszugehen. Am Phosphor sind hingegen keine markanten Unterschiede festzustellen. Der Bisswinkel  $N1-M-P1$  der Liganden ist praktisch identisch ( $82^\circ$ ), sowohl der von **39** ausgebildete planare Metallacyclus als auch die Anordnung in *twist*-Konformation erlauben einen angenehmen Winkel für das  $d^6$ -Metall in oktaedrischer Umgebung. In **33** verlangt dies aber nicht nur eine nicht-planare Anordnung der aliphatischen Brücke, welche für die  $sp^3$ -hybridisierten  $CH_2$ -Gruppen ja in irgendeiner Weise benötigt wird, es wird auch das Stickstoff-Atom aus der Ebene des Benzol-Rings im Indolin ausgelenkt, wodurch auch  $sp^2$ -hybridisiertes C8 im aromatischen Ring verändert wird. In den durchgehend aromatischen Indol-Ringen von **39** und **41** sind solche Verdrehungen offensichtlich nicht mehr notwendig. Zumindest vom geometrischen Standpunkt aus kann man die Amido-Phosphan-Komplexe **39** und **41** als "stabiler" im Vergleich mit **33** (und auch mit den analogen **PPMA**-Komplexen) bezeichnen.

Die in *Tabelle 14* zusammengefassten  $^1H$ -NMR-Daten zeigen weder extrem entschirmte, noch besonders abgeschirmte Protonen, besonders der im Vergleich zu **HPINOL** kaum veränderte Bereich des Pyrrolrings im Indol ( $N-C2-C3-C3A-C7A$ ) der Komplexe **39** und **41** läßt auf eine ähnliche Reaktivität des Indol-Rings wie in einem unkomplexierten Indol schließen. Es ist hier also weder eine besondere Anfälligkeit gegen Oxidation oder Hydrolyse zu erwarten – was für **HPININ** nicht uneingeschränkt gilt – etwaige an 2- oder 3-Position substituierte **HPINOL**-Liganden mit nicht zu großen funktionellen Gruppen sollten relativ stabil sein. Sowohl der Verlauf der chemischen Verschiebungen für die  $^{13}C$ -NMR-Signale bei Koordination über Phosphor und nachfolgende Chelat-Bildung entspricht den erwarteten Werten, wie dies auch für die  $^{31}P$ -NMR-Resonanzen der Komplexe der Fall ist. Durch einfache Berücksichtigung des Vorhandenseins und der "anderweitigen Benutzung" freier Elektronenpaare am Stickstoff können hier die Trends zur Abschirmung und Entschirmung im aromatischen System erklärt werden.







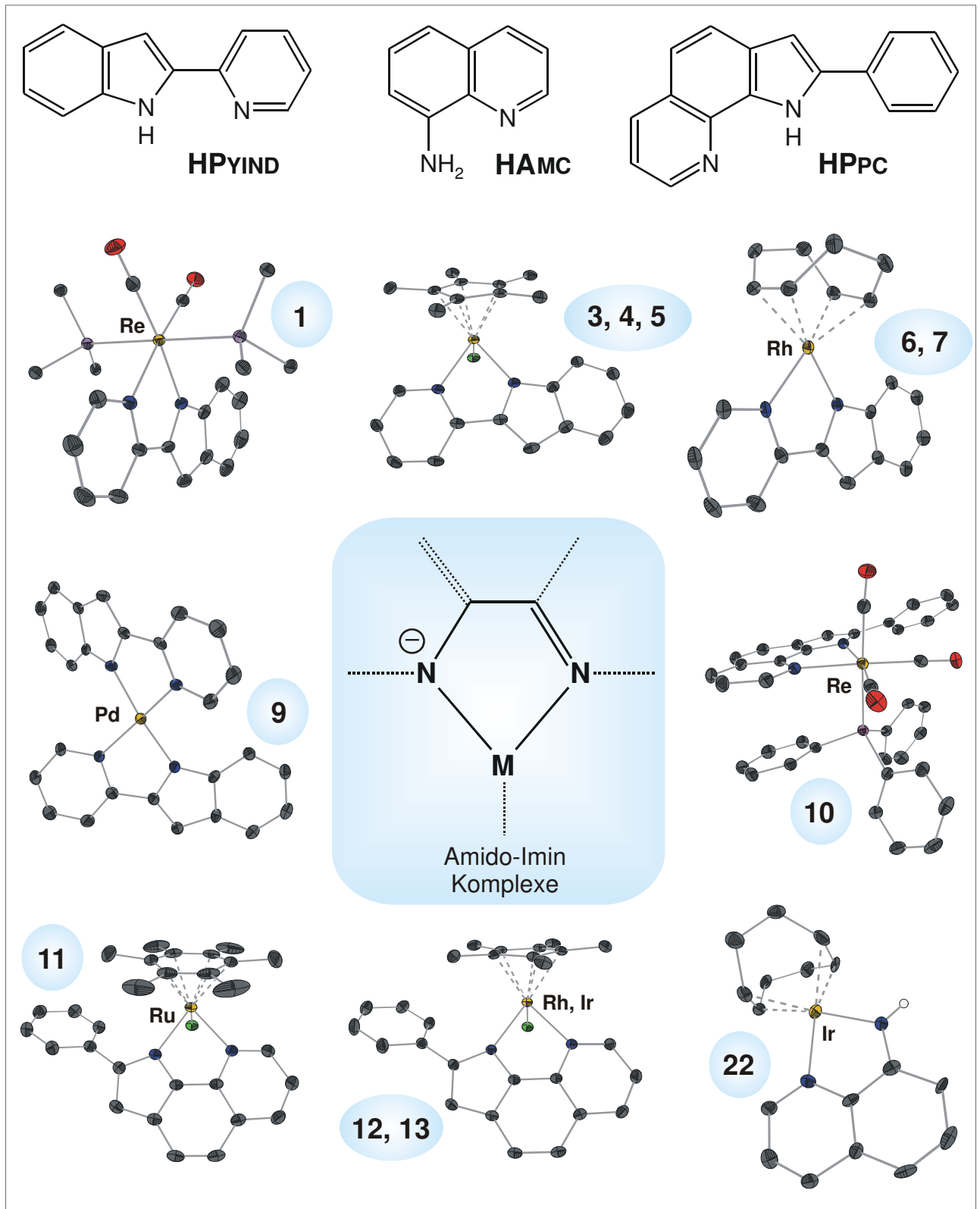
### 3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden stabile Übergangsmetall-Komplexe der  $d^6$ -konfigurierten Metalle Rhenium(I), Ruthenium(II), Rhodium(III) und Iridium(III) sowie von Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II) und Platin(II) mit  $d^8$ -Konfiguration hergestellt. Diese wurden isoliert, spektroskopisch untersucht und ihre Molekülstrukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Als Edukte wurden metallorganische Komplexe ausgewählt, die entweder über relativ leicht substituierbare CO-Liganden wie in  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  und  $\text{RuClCp}^*(\text{CO})_2$  verfügen, oder bei denen freie Koordinationsstellen durch Spaltung dimerer Komplexe geschaffen werden können. Zur letzten Gruppe gehören  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$ ,  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ ,  $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ ,  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  und  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ . Des Weiteren wurden aber auch einfache anorganische Edukte wie  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PtCl}_2$  verwendet. Alle diese Komplexe besitzen die Möglichkeit durch Abspaltung anionischer Liganden (z.B.  $\text{Cl}^-$ ) auf neue anionische Liganden zu reagieren. Ein weiteres gezielt eingesetztes Charakteristikum sind die sperrigen cyclisch konjugierten Liganden  $\text{C}_6\text{Me}_6$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5^-$ , die eine bevorzugte Bildung monomerer Komplexe gewährleisten sollten.

Als Liganden kamen zweizählige, aromatische  $N,N'$ - und  $N,P$ -Liganden ohne weitere funktionelle Gruppen zum Einsatz, bei denen die beiden Donor-Atome in einer 1,4-Relation zueinander stehen. Dies führt bei der Bildung von Chelat-Komplexen zu 5-Ring-Metallacylen. Durch die beiden unterschiedlichen Donor-Atome werden zwei verschiedenen stabile Koordinationsstellen am Komplex erhalten. Dies wird nicht nur durch Kombination zweier unterschiedlicher Donor-Atome (N und P), sondern auch zweier gleicher Donor-Atome, aber mit unterschiedlicher elektronischer und sterischer Situation (N und  $N'$ ) erreicht.

Die erste Gruppe von Komplexen wird mit den Liganden 2-(2'-Pyridyl)indol (**HPYIND**), 2-Phenylpyrrolo[3,2-*h*]chinolin (**HPPC**) und 8-Aminochinolin (**HAMC**) erhalten. Diese koordinieren nach Deprotonierung am  $N$ -Atom als zweizählige anionische Amido-Imin-Liganden. *Abb. I* zeigt das gemeinsame Koordinations-Motiv dieser drei Beispiele für  $N,N'$ -Chelatliganden, die als monoanionische  $4e^-$ -Donoren fungieren, und die hierfür ermittelten Molekülstrukturen.

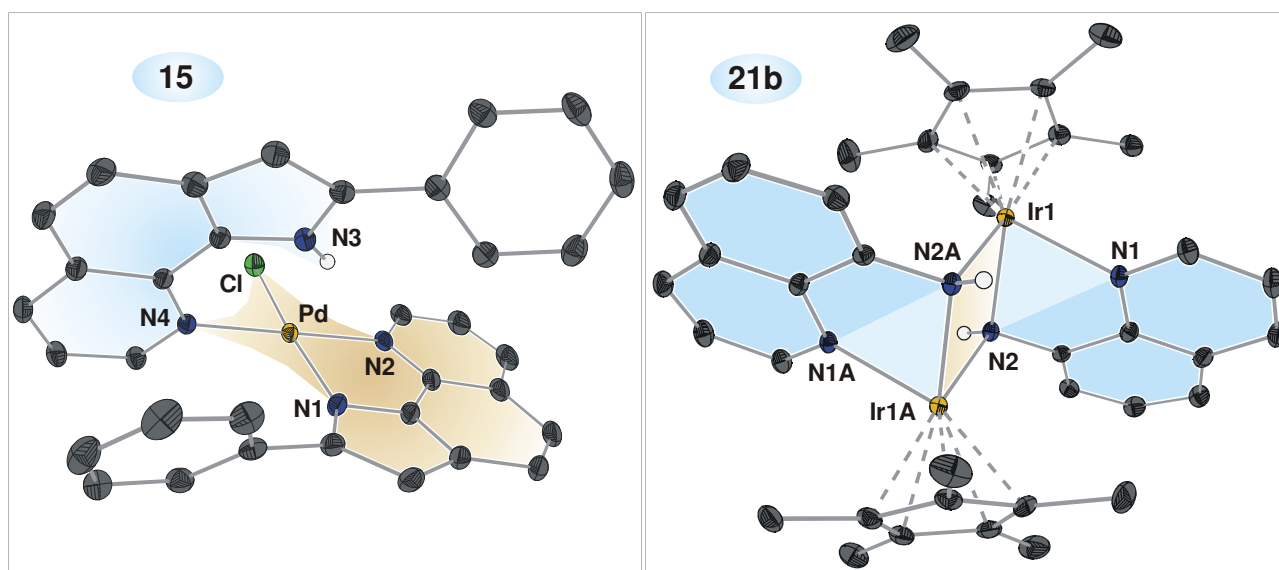


**Abb. I:** Amido-Imin-Komplexe der  $N,N'$ -Liganden **P<sub>Y</sub>IND**, **A<sub>M</sub>C** und **P<sub>P</sub>C**.

Im Komplex  $[\text{PdCl}(\mathbf{P}_{\text{PC}})(\mathbf{H}\mathbf{P}_{\text{PC}})]\text{Cl}$  (**15**) wird die unterschiedliche Wirkung der beiden  $N$ -Atome dieses Liganden demonstriert. Es tritt gemäß *Abb. II* sowohl eine  $N,N'$ -chelatisierende

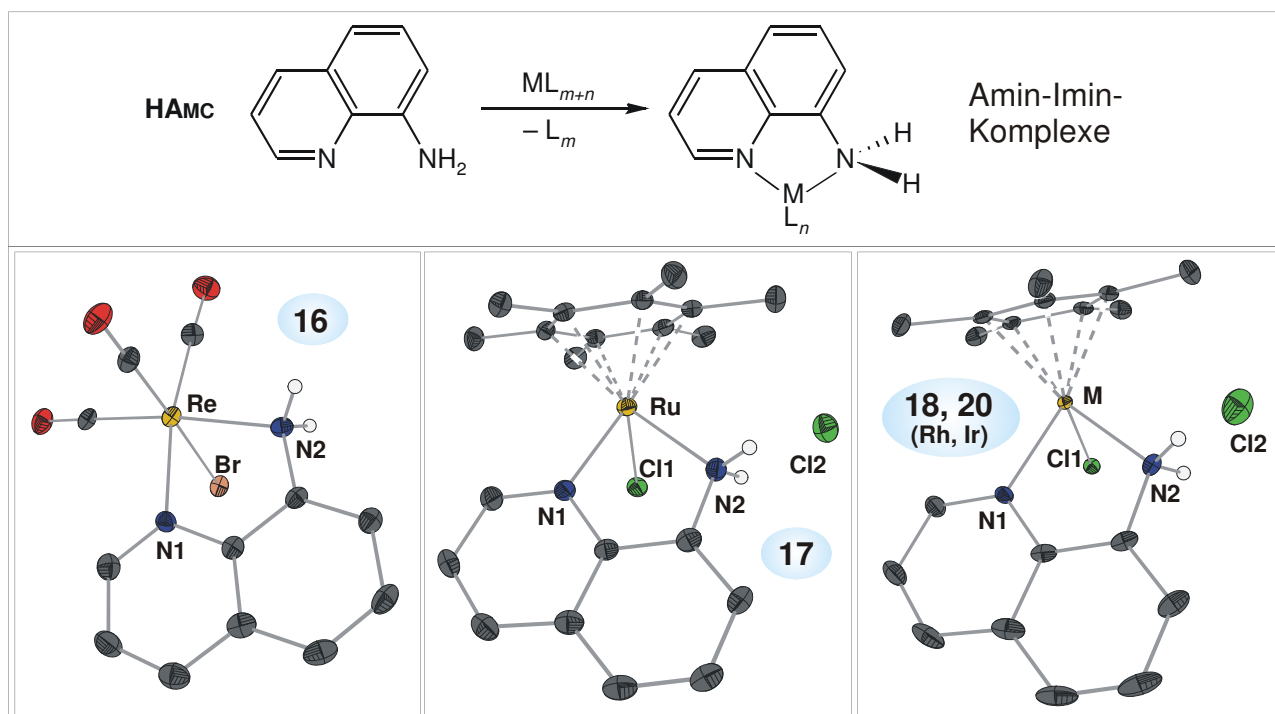
Koordination als auch eine einzählige *N*-Koordination über die Imin-Funktion auf. Die aus sterischen Gründen nicht mögliche Eliminierung eines zweiten HCl gibt einen Ausblick auf eine gezielte Steuerung von Amido-Imin-Liganden durch Protonierung und Deprotonierung der Amido-Funktion. Die hierbei freiwerdende Koordinationsstelle kann in den hier vorgestellten Komplexen durch zusätzliche Liganden besetzt werden.

Ein zweiter Unterschied wird am Beispiel des deprotonierten Amc-Liganden gezeigt, der das Motiv eines zwei Iridium-Zentren verbrückenden ( $\mu_2$ -Amido-)Imin-Liganden in **21b** realisiert und somit insgesamt als monoanionischer  $6e^-$ -Donor fungiert.



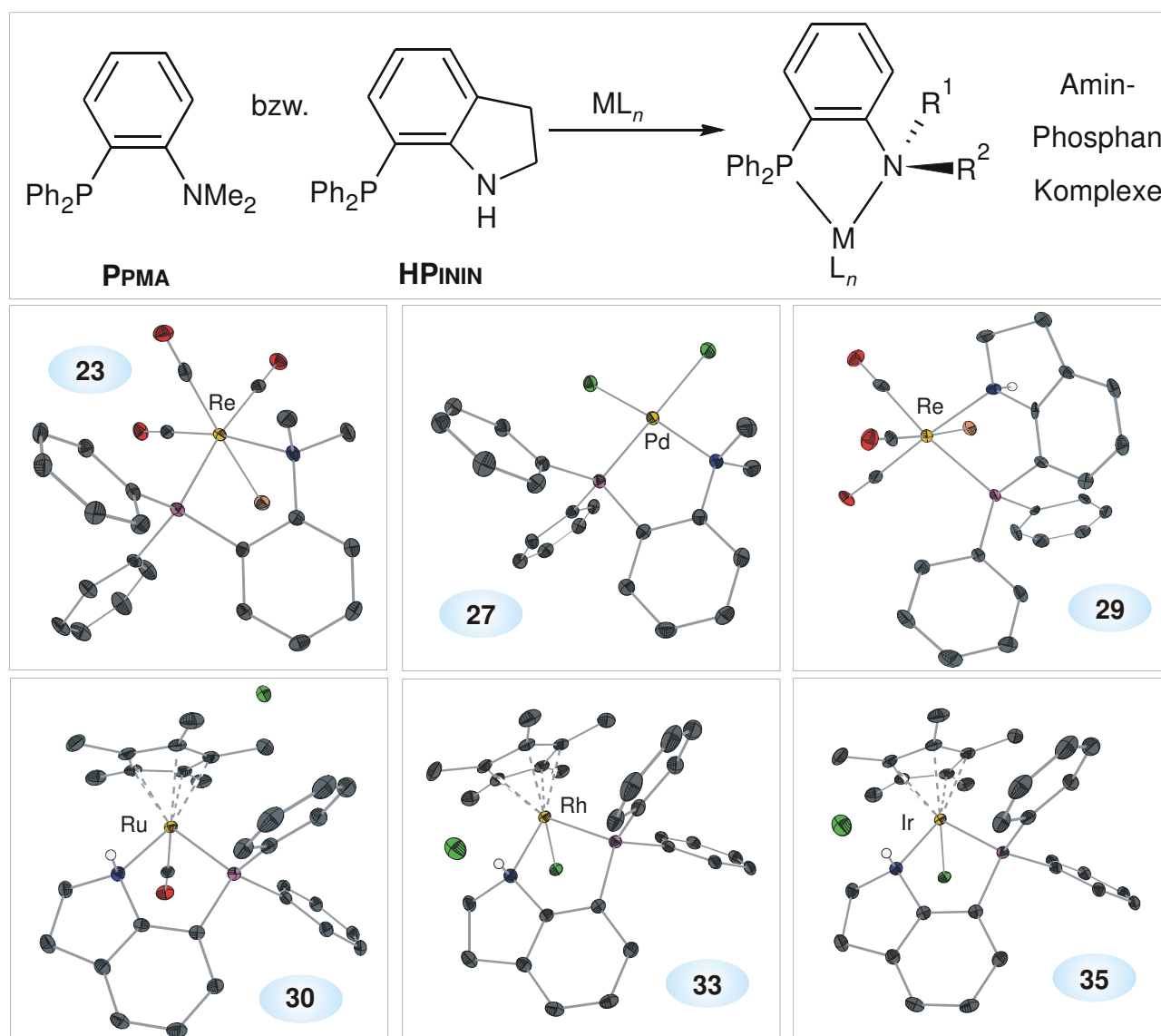
**Abb. II:** Ungewöhnliche Motive in  $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{PC-N,N}})(\text{HP}_{\text{PC-N}})$  (**15**) und  $[\text{IrCp}^*(\mu_2\text{-Amc-N,N})]_2\text{Cl}_2$  (**21b**).

Im Zuge der Arbeit wurden auch Amin-Imin-Komplexe mit dem neutralen  $N,N'$ -Liganden **HAmc** erhalten, die in *Abb. III* aufgeführt sind. Auch bei diesem Motiv eines neutralen  $N,N'$ -Chelatliganden, der als  $4e^-$ -Donor fungiert, liegen zwei unterschiedliche Koordinationsstellen vor, die möglicherweise zur selektiven Spaltung einer der beiden  $M-N$ -Bindungen benützt werden können.



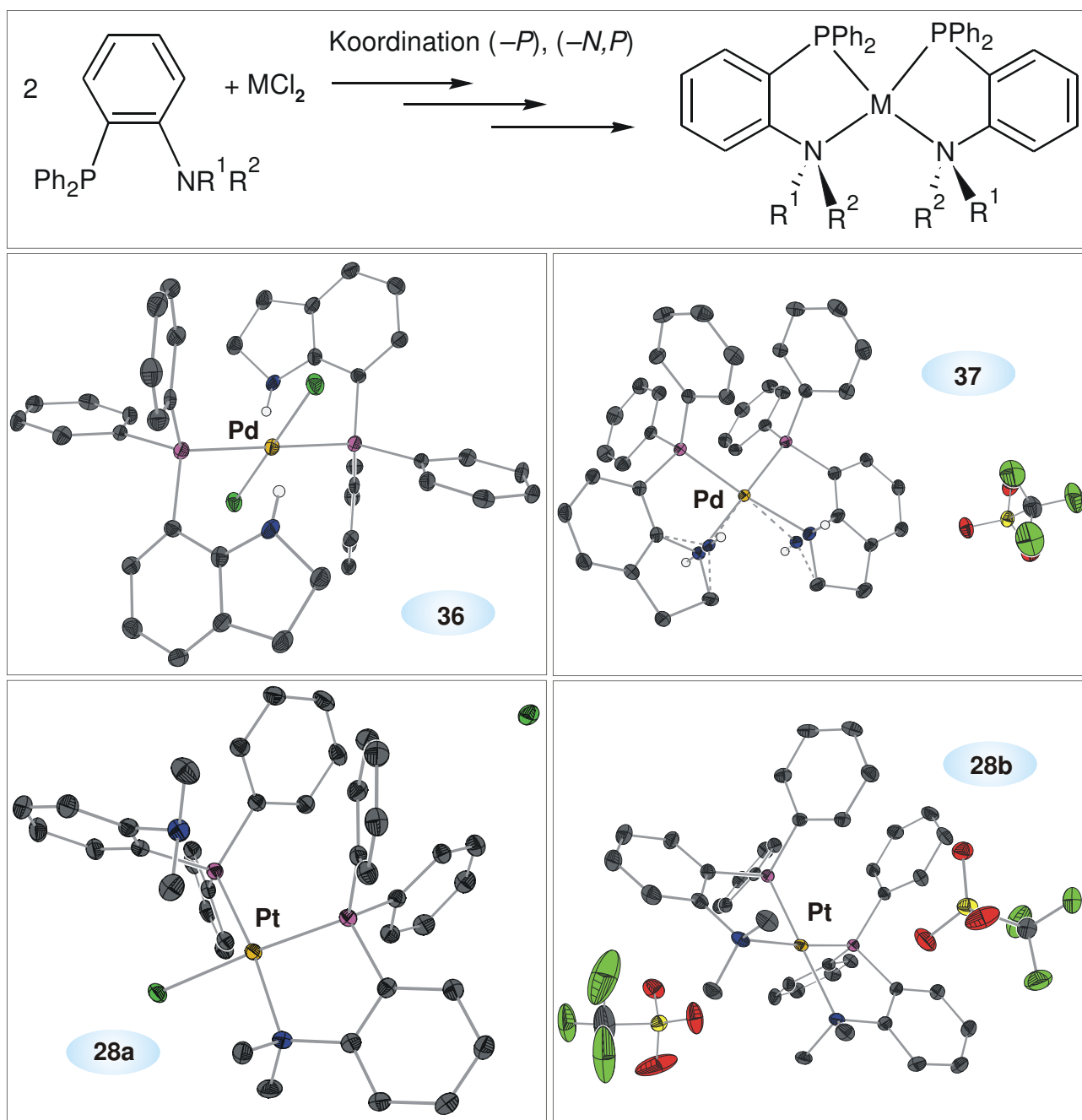
**Abb. III:** Amin-Imin-Komplexe (-*N,N*) des Liganden **HAMc**.

Mit dem bekanntermaßen hemilabilen<sup>[264]</sup> Liganden 2-Diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin (**PPMA**) konnten die o. g. Übergangsmetalle koordiniert und Molekülstrukturen *vergleichbarer* Komplexe erhalten werden. In ähnlicher Weise koordiniert auch der Ligand 7-Diphenylphosphanyl-indolin (**HPININ**) als ein neutraler Amin-Phosphan-*N,P*-Ligand. Mit **HPININ** ist erstmals ein aromatisches 1,4-Amin-Phosphan als Ligand eingesetzt worden, bei dem der aliphatische Substituent an einem sekundären Amin über einen Ring direkt an das aromatische System anneliert ist. *Abb. IV* zeigt das gemeinsame Motiv der beiden Liganden **PPMA** und **HPININ** in der erwarteten Koordination als *N-P*-Chelatliganden, die als neutrale  $4e^-$ -Donoren fungieren, und die dabei erhaltenen Molekülstrukturen.



**Abb. IV:** Amin-Phosphan-Komplexe (-N,P) der Liganden **PPMA** und **HPININ**.

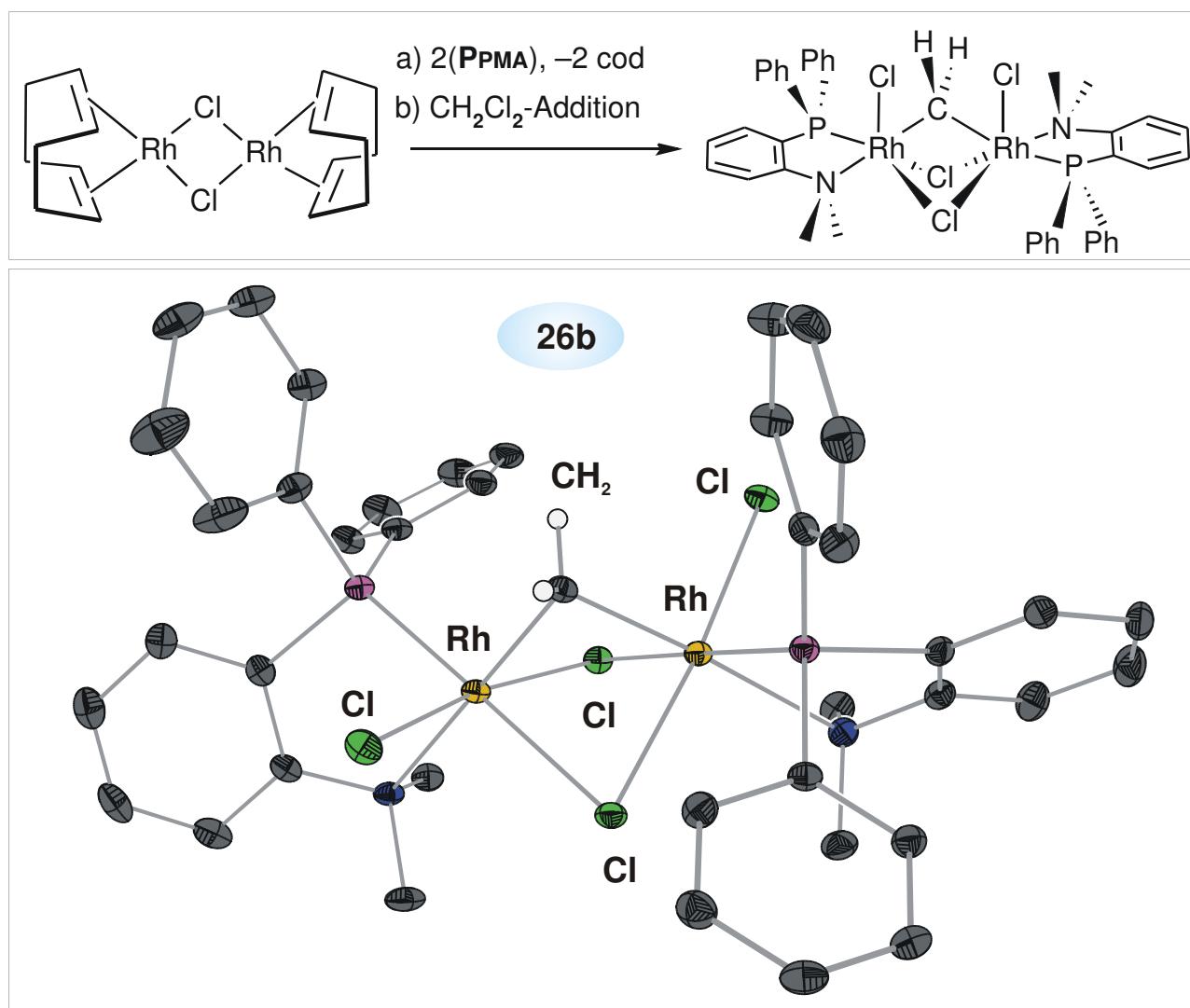
Die durch die beiden unterschiedlichen Donor-Atome erreichte Hemilabilität der beiden Liganden **PPMA** und **HPININ** wird wieder durch Kristallstrukturen belegt. Die in *Abb. V* gezeigten Molekülstrukturen demonstrieren die Fähigkeit von hemilabilen Chelat-Liganden, je nach Reaktionsbedingungen wahlweise über eines (-P) oder beide (-N,P) Donor-Atome zu koordinieren. Bei den in *Abb. V* dargestellten Komplexen wurde die Abspaltung der Chlorido-Liganden mit Hilfe von AgOTf gesteuert. Der für die Übergangsmetall-Katalyse wichtige Effekt der *Hemilabilität* wird somit auch durch Molekülstrukturen belegt. Eine Analyse der Veränderungen im Liganden kann helfen, die bei katalytischen Reaktionen hemilabiler Liganden auftretenden Gesetzmäßigkeiten besser zu verstehen und die Liganden durch Funktionalisierung gezielt zu optimieren.



**Abb. V:** Koordination der Amin-Phosphan-Liganden **PPMA** und **HPININ** an  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PtCl}_2$ . Bildung von Komplexen mit (-P), gemischt (-P und -N,P) und (-N,P) gebundenen Liganden.

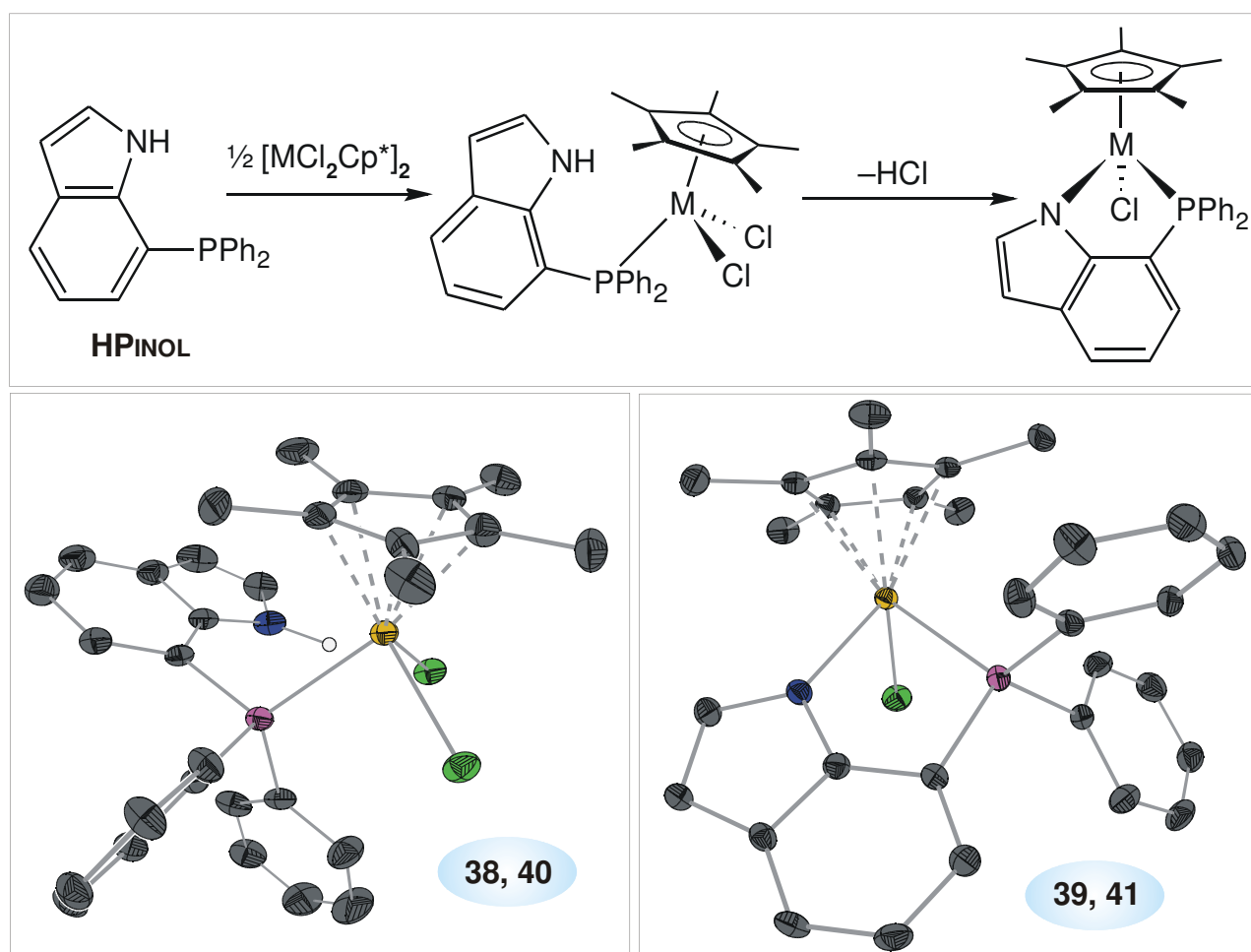
Selbst mit den relativ robusten Komplexfragmenten in dieser Arbeit kommt es mit diesen *aktiven* Liganden z.T. zu völlig überraschenden Reaktionen und Ergebnissen. Als Beispiel dient die doppelte Spaltung des *unschuldigen* Lösemittelmoleküls  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch einen **PPMA**-koordinierten Rhodium(I)-Komplex. Der durch zweifache oxidative Addition von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehende zweikernige Methylen-Komplex von Rhodium(III) **26b** ist in *Abb. VI* gezeigt.





**Abb. VI:** Oxidative Spaltung und Addition von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an einen Rhodium(I)-PPMA-Komplex und Bildung des Rh(III)-μ<sub>2</sub>-Methylen-Komplexes **26b**.

Im letzten Teil der Arbeit wird die Synthese und Komplexchemie des erstmals dargestellten Liganden (7-Diphenylphosphanyl)indol (**HPINOL**) untersucht. Wie anhand der Molekülstrukturen in *Abb. VII* gezeigt, koordiniert dieses zunächst einzähnig über Phosphan-*P*, um dann unter Deprotonierung zum beabsichtigten Amido-Phosphan-*N,P*-Chelatliganden, der als monoanionischer 4e<sup>-</sup>-Donor fungiert, zu reagieren.



**Abb. VII:** Amido-Phosphan-Komplexe von **HPINOL** mit Rhodium(III) (**38, 40**) und Iridium(III) (**39, 41**). Erste Koordination über  $(-P)$  und intramolekulare  $\text{HCl}$ -Abspaltung zu  $(-N,P)$ -Komplexen.

Die dargestellten Komplexe wurden nicht nur strukturell charakterisiert. Durch die zu den einzelnen Komplexen erhaltenen spektroskopischen Daten mit Standard-Methoden (NMR, IR, MS) wird nicht nur ein weiterer Vergleich der Komplexe untereinander ermöglicht. Sie liefern auch die Grundlage für spätere Untersuchungen mit modifizierten Liganden mit dem Ziel, wirklich katalytisch aktive Komplexe zu erhalten. Für solche, oft *in situ* generierte Komplexe ist es höchst unwahrscheinlich und meist nicht Ziel der Untersuchungen, Röntgenstruktur-Daten zu erhalten. Spektroskopische Methoden dagegen können Hinweise und Vorschläge zur Natur der wirklich katalytisch-aktiven Spezies liefern.





## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Zentrales Arbeitsinstrument ist eine Feinvakuum-Linie. Diese besteht aus der Vakuumpumpe RZ5 der *Fa. Vakuubrand* ( $10^{-3}$  mbar), Absperrhahn, Druckmesszelle, seitlichem Belüftungshahn, einer doppelten Kühlfallen-Einheit, einem weiteren Absperrhahn, an den sich mehrere Vakuum-Abgriffe in der eigentlichen "Linie" anschließen, welche durch schräg gebohrte Glasküken-Hähne wechselweise evakuiert oder mit Schutzgas gespült werden können. An diese Abgriffe können wahlweise PE-Gewebesläuche oder Vollglas-Installationen mit Normschliffen angebracht werden. Als Schutzgas wird Argon (Reinheit 4.8, *Fa. Messer*) verwendet, welches aus großen Druckflaschen in der Laborinstallation zur Verfügung steht. Vom Gasanschluß aus wird mit einem handelsüblichen Druckminderer der Gasdruck auf 50 mbar begrenzt – alternativ kann auch ein regelbarer Druckminderer und ein entsprechend hoch eingestelltes Überdruckventil eingesetzt werden – und das Argon über Blasenähler, und vorgeschaltete Trockensäule (Molsieb, Sicapent® mit Indikator) zur "Linie" geleitet.

Standardmäßig wurden vakuumfeste Gewebesläuche an der Vakuum-Linie eingesetzt, deren vorderer Teil durch einen flexiblen Vakuum-Schlauch aus Gummi ergänzt wird. Dieser kann ohne Verluste in der Vakuum-Qualität an "Oliven" von Glasgeräten angesetzt werden.

Das zweite universelle Hilfsmittel ist ein "Schlenk-Rohr", welches für Reaktionen mit kleinen Substanzmengen gegenüber Kolben Vorteile beim Entfernen der Lösemittel und der Handhabung von luftempfindlichen Substanzen durch ein längeres "Argon-Polster" und kein "Verblasen" pulverförmiger Substanzen bietet. Die im Arbeitskreis eingesetzte Form besteht hier aus einem Glasrohr ( $\varnothing$  ca. 28 mm, Gesamtlänge ca. 20 cm), dessen unteres Ende rund geschlossen ist, nach etwa 12 cm geradem Rohr ist seitlich im  $45^\circ$ -Winkel nach oben ein Hahn mit Standard-Glasküken, oder für Schliff fett-freies Arbeiten mit Teflon-Küken oder mit "Young-Hahn" angeschmolzen. Ein etwa 3 cm langes Stück dünnes Glasrohr zum Hahn ist ein guter Kompromiss zwischen "Spritzschutz" und "Bruchgefahr". Das weiter nach oben verlaufende gerade Rohr endet in einem NS 24/29-Normschliff-Kern. Dies hat gegenüber Hülsen-Schliffen den Vorteil, dass Schliff fett (in *n*-Pentan, warmem Toluol etc. merklich löslich) weniger in die Reaktion gelangt. Teflon-Hülsen bieten hier eine Alternative. Das Rohr wird mit einer

"Schliffkappe" aus einer NS24/29-Schliffhülse, also einem "inversen Stopfen" geschlossen. Das Innere des Rohrs besteht also im Wesentlichen aus einem glatten Rohrstück mit zwei halbkugelförmigen Enden. Zur Sicherung des Schliffs bieten sich neben Schliffklammern die Verwendung von Edelstahl-Spiralfedern mit aufgebogenen Enden (Meterware, auf ca. 4 cm-Stücke gekürzt) und das Anbringen von Glashäkchen (Vorsicht bei abgesplitterten "Häkchen") an Rohr und Schliffkappe an. Diese üben gleichmäßig Zug auf den Stopfen aus, können nicht unbemerkt abrutschen, sichern den Schliff auch bei Verwendung von Teflon-Zwischenstücken (statt Schliff fett) und sind wesentlich preisgünstiger als Gabelklammern o. ä. in der Lagerung von "Kristallisationsansätzen" einzusetzen.

Zur Kristallisation wird ein kleines Reagenzglas in ein Schlenk-Rohr gestellt – hier sollte der obere Schliff genau anders herum als o. g. aus einem Hülsen-Schliff am Rohr und normalem Stopfen bestehen – die gelöste Substanz wird in dieses etwa 1–2 cm hoch einpipettiert, wobei sich lange Pasteur-Pipetten und eine "Argon-Dusche" bei weniger empfindlichen Substanzen bewährt haben. Alternativ kann die Substanz als Feststoff eingebracht und direkt im Reagenzglas gelöst werden. In das Schlenkrohr, aber nicht in das Reagenzglas, wird das einzudiffundierende, meist unpolare Lösemittel gegeben, bis zur Höhe des Lösemittelspiegels der Lösung im Reagenzglas aufgefüllt, das Rohr mit dem Stopfen verschlossen und durch einmaliges schnelles Drehen des Hahnes am Schlenkrohr bei angelegtem Vakuum ein leichter Unterdruck im Rohr erzeugt. Am besten geeignet sind Lösemittel-Kombinationen mit ähnlichen Verdunstungszahlen, etwa  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ ,  $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ , etc. Bei der in dieser Arbeit bevorzugt eingesetzten Kombination  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$  ist oft zu beobachten, dass  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zunächst etwas schneller in  $n\text{-Pentan}$  diffundiert, als der umgekehrte, zur Kristallisation beabsichtigte Prozess. Dadurch sinkt der Flüssigkeitsspiegel im Reagenzglas um etwa 1 mm ab, es bilden sich erste Kristallkeime an der Wand. Allmählich gleicht sich die Diffusionsgeschwindigkeit aus, die Flüssigkeitsmenge im Reagenzglas erreicht die Kristallkeime, diese wachsen in der übersättigten Lösung bis zuletzt das  $n\text{-Pentan}$  mehr und mehr in das Reagenzglas eindiffundiert, der Lösemittelspiegel deutlich ansteigt und die Kristalle im inerten Lösemittel "isoliert" sind.

Prinzipiell werden alle beschriebenen Arbeiten in trockenen Glasapparaturen ausgeführt, die in evakuiertem Zustand mit einem Heissluftföhn auf mindestens 100 °C erwärmt und anschließend mit Argon befüllt werden (ggf. mehrmals wiederholen). Substanzen werden im nicht zu starken

Argon-Gegenstrom eingebracht (ein zweiter "Ausgang" vermeidet Verblasungen), je nach Luftempfindlichkeit werden unempfindliche Edukte eingewogen, evakuiert, gelöst und dann Lösungen empfindlicher Substanzen zugetropft. Lösemittel können direkt vor Gebrauch im Schlenk-Rohr frisch entgast werden, der Einsatz von Septen und Spritzen, von "quick-fit"-Verbindungen oder von Transfer-Kanülen aus Teflon-Schlauch, von offenen Systemen (strömendes Argon, Gummistopfen, Einwegkanüle) oder die Nutzung des Rohres als "eingebauter Rückflußkühler" (Toluol bei 100° im "geschlossenen Schlenkrohr") wurden ebenfalls erprobt – letztere Variante sollte natürlich mit einem Durchschlag-Ventil gegen zu hohe Drücke gesichert werden, erhältlich z.B. bei *Fa. Normag*. Durch Anfertigung entsprechender Zentrifugen-Einsätze war es möglich, gebildete Feststoffe aus kleineren Schlenk-Rohren quantitativ abzutrennen (Rührfisch zuvor entfernen), was sowohl für benötigte klare Lösungen als auch für durch Digerieren gereinigte Feststoffe deutlich schneller und materialsparender ist als mehrfaches Filtrieren durch Schutzgas-Fritten.

#### 4.1.1 Analytik

Schmelzpunkte der Verbindungen wurden in offenen Glaskapillaren an Luft mit einem *Büchi 510* gemessen, die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte von >320 °C wurden nicht erfasst.

Die NMR-Spektren wurden an den drei Geräten *Jeol EX 400* ( $^1\text{H}$ : 399.79 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.53 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.84 MHz), *Jeol Eclipse 400* ( $^1\text{H}$ : 400.18 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.63 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.99 MHz), *Jeol Eclipse 270* ( $^1\text{H}$ : 270.17 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 67.93 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 109.37 MHz) gemessen. Hierbei erfolgte die Messung in 5mm-Glasröhrchen der Firma *Schott*, die Proben wurden zumeist mittels Probenwechsler ins Spektrometer eingebracht, automatisches *shimming* durchgeführt und mit Standard-Meßparametern gemessen. Die übliche verwendete Pulsanzahl beträgt für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: 32,  $^{13}\text{C}$ : 4096–8092 und  $^{31}\text{P}$ : 2048. Alle  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektren sind Breitband- $^1\text{H}$ -entkoppelt, die Entkopplung der  $^{31}\text{P}$ -Spektren erfolgte durch selektives Einstrahlen der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz, genaue Parameter (Dämpfung, Pulsfolge) müssen an die jeweilige Probe angepasst werden.

Die Darstellung der Spektren in dieser Arbeit erfolgt mit Hilfe des Programms DELTA<sup>[138]</sup>, welches ebenfalls zur Steuerung der Spektrometer verwendet wird. Eindimensionale Spektren

können alternativ mit dem Programm MESTREC<sup>[139]</sup> schnell und einfach visualisiert werden.

Die Kopplungskonstanten  $J$  sind als Absolutwerte in Hz angegeben, die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Intensitäten wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird im Experimentellen Teil in ppm angegeben. Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung steht für Tieffeldverschiebung, analog dazu zeigt ein negatives Vorzeichen eine Verschiebung ins hohe Feld an.

Die o. g. Geräte verwenden externe Vergleichsstandards, die sehr gut die nachfolgenden Referenz-Werte reproduzieren, die automatische Suche nach Referenz-Signalen des Programms DELTA sollte wegen ihrer Unzuverlässigkeit insbesondere in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vermieden werden. Es wurde kein interner Standard zugegeben; die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind unkorrigiert auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bezogen, bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die Lösemittel als Referenz eingesetzt:  $^1\text{H}$ -Signal für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf +5.32 ppm, das Triplet für  $\text{CHDCl}_2$  liegt bei geringfügig höherem Feld, mittleres  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Quintetts auf +53.50 ppm;  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf +7.15 ppm, Triplet im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf +128.00 ppm; weitere Lösemittel können der Literatur entnommen werden.

IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR* Gerät gemessen. Zur Abschätzung der relativen Intensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: *w* schwach, *m* mittel, *s* stark, *vs* sehr stark, *sh* "Schulter", *br* breit. Das verwendete KBr (p.a.) wurde vor Gebrauch in einem Achat-Mörser fein verrieben, in einem Schlenkrohr im Feinvakuum über dem Bunsenbrenner für etwa 3h getrocknet und unter Argon gelagert. Die Prozedur wird bei Bedarf wiederholt, KBr kann selbstverständlich an Luft gehandhabt werden, sollte aber vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Zur IR-Messung von gelösten Substanzen wird eine Messzelle verwendet, in welcher zwei NaCl-Kristalle ein Messfenster bilden, zwischen dem sich die gelöste Substanz (in trockenem Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol, etc.) befindet. Die Messzelle besteht neben den NaCl-Fenstern aus einem dünnen (0.1mm) Teflon-Häutchen, das zwischen dem NaCl die Lösemittel-Kammer bildet und zwei Gummidichtungen auf den Aussenseiten der NaCl-Kristalle. Einer der Kristalle sowie eine Dichtung besitzt zwei Bohrungen, durch die Lösungen zugegeben und die Zelle gespült werden kann. Der ganze Aufbau wird mit zwei Edelstahl-Bleichen fest verschraubt, eines von diesen besitzt ebenfalls zwei Bohrungen und möglichst zwei Standard-Stahlkanülen-Ansätze, so dass



man die Zellen mit handelsüblichen 1 mL-Tuberkulin-Spritzen befüllen und spülen kann. Benötigt werden ca. 0.2 mL einer relativ konzentrierten Lösung der zu untersuchenden Substanz.

Massenspektren wurden mit einer *Jeol MStation JMS 700* aufgenommen. Neutralverbindungen wurden durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) mit direktem Probeneinlaß (DEI) mit einer Elektronenenergie von 70eV gemessen. Die Probe wurde hierzu standard-mäßig in Aceton gelöst, ins Spektrometer eingebracht und die Messung nach möglichst vollständigem Verdampfen des Acetons gestartet. Die Heizgeschwindigkeiten sind an die jeweiligen Substanzen angepasst, leichte Fragmente ( $m/z < 100$ ) sind in der Auswertung nur beschrieben, wenn sie signifikant stark auftreten oder von besonderem Interesse sind. Ionische Verbindungen wurden mittels Fast-Atom Bombardement (FAB<sup>+</sup>) gemessen. Die Substanz wird hierzu in eine Matrix aus 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) eingebettet und mit schnellen Argon-Atomen beschossen. Die auftretenden positiv ionisierten Moleküle der zu untersuchenden Substanz werden neben Matrix-Ionen (die nicht aufgeführt werden) detektiert. Im Zweifelsfall wurden beide Methoden parallel zur Bestimmung der gebildeten Produkte eingesetzt.

UV-Vis-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer Lambda 16* gemessen. Die Messung erfolgt in Standard-Glasküvetten in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Die Lösungen sind hierbei 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> molar. Angegeben sind die Wellenlängen  $\lambda$  der Absorptionsmaxima [nm] sowie die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  [cm<sup>2</sup> · mmol<sup>-1</sup>].

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Alufolien der Firma Merck durchgeführt (SiO<sub>2</sub> 60, F<sub>254</sub>).

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Department Chemie und Biochemie der LMU mit einem *Elementar Vario EL* durchgeführt. Die Bestimmung von Halogeniden erfolgt nach Aufschluss nach Schöniger durch potentiometrische Titration mit AgNO<sub>3</sub>, zum Einsatz kam hier ein *Metrom Titroprozessor 686*.

Zur Messung von Einkristallen standen in der Röntgenstrukturanalyse die Geräte *Stoe IPDS* und *Nonius Kappa* mit FR591-Drehanode sowie ein *Oxford Diffraction XCalibur* mit Sapphire CCD-Detektor, zur Verfügung. Die Messungen an diesen Geräten erfolgten mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å).

Die zu bestimmenden Einkristalle wurden unter Stickstoff in Perfluorpolyetheröl mit Hilfe eines polarisationsoptischen Mikroskops ausgewählt, auf einen Glasfaden aufgenommen und montiert. Durch einen kalten Stickstoff-Strom wurde während der Messung auf 200 K gekühlt. Die Programme COLLECT<sup>[140]</sup> (Datensammlung), SCALEPACK<sup>[141]</sup> und CRYALIS<sup>[142]</sup> (Zellbestimmung, Datenreduktion) wurden zur Erstellung der *hkl*-Dateien eingesetzt. Die nachfolgende Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit SHELXL 97<sup>[143]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $F_o^2 - F_c^2$ ) durchgeführt. Die im Anhang als "multi-scan" bezeichnete Absorptionskorrektur beruht auf den durch die Datenreduktions-Software zur Verfügung gestellten Methoden und ist bei diesen dokumentiert. Die Angabe von Transmissionsfaktoren unterbleibt hier, da diese systembedingt nur eine an den erwarteten Wert angenähertes Ergebnis – unabhängig von der realen Transmission – liefern. "Numerische" und "Sphärische" Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm XRED<sup>[144]</sup> durchgeführt, erstere z.T. nachdem die experimentell bestimmte Gestalt des vermessenen Kristalls mit dem Programm XSHAPE<sup>[145]</sup> optimiert wurde. Das Ergebnis der Verfeinerung wurde durch die in PLATON<sup>[146]</sup> enthaltenen Programme überprüft, zur Visualisierung des Ergebnisses diente ORTEP<sup>[147]</sup>, alle in dieser Arbeit enthaltenen Molekülstrukturen sind mit RESVIEW<sup>[148]</sup> erstellt.

#### 4.1.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, z.T. handelt es sich um Edukte für die Synthese der hier beschriebenen Ausgangsverbindungen: 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp\*),<sup>[149]</sup> Re(CO) $_5$ Cl,<sup>[150]</sup> Re(CO) $_5$ Br,<sup>[150]</sup> [RuCp\*(CO) $_2$ ] $_2$ ,<sup>[151,152]</sup> RuClCp\*(CO) $_2$ ,<sup>[153]</sup> [RuCl $_2$ (*p*-Cymol)] $_2$ ,<sup>[154]</sup> [RuCl $_2$ (C $_6$ Me $_6$ )] $_2$ ,<sup>[154]</sup> [RhCl $_2$ Cp\*] $_2$ ,<sup>[155]</sup> [IrCl $_2$ Cp\*] $_2$ ,<sup>[155]</sup> [RhCl(cod)] $_2$ ,<sup>[156]</sup> [IrCl(cod)] $_2$ .<sup>[157]</sup>

Die Lösemittel und Reagenzien wurden nach üblichen Methoden<sup>[158]</sup> in einer Umlaufapparatur absolutiert, CH $_2$ Cl $_2$  wurde von CaH destilliert, *n*-Pentan von Natrium destilliert, NEt $_3$  von Pentan-gewaschenem NaH destilliert und dunkel gelagert.

In den Ligand-Synthesen wurden wo sinnvoll (Säulenchromatographie) Lösemittel eingesetzt, welche von einem schwächeren Trockenmittel (CaCl $_2$ , CaO) abdestilliert und über Molsieb

(Porengröße je nach Lösemittel, 3 Å oder 4 Å) gelagert wurden. Sonstige Chemikalien wurden von *ABCR-Lancaster*, *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *Merck* und *Strem* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

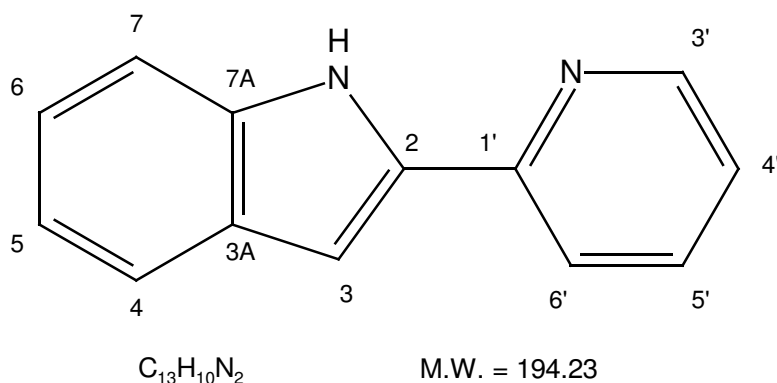
## 4.2 Einzelvorschriften

Nachfolgend sind die Versuche zur Ligandsynthese und Komplexen von **HPYIND**, **HPPC**, **HAMC/AMC**, **PPMA**, **HPININ** UND **HPINOL/PINOL** dargestellt.

### 4.2.1 Komplexe mit **HPYIND**

#### 4.2.1.1 Synthese des Liganden 2-(2'-Pyridyl)indol (**HPYIND**)

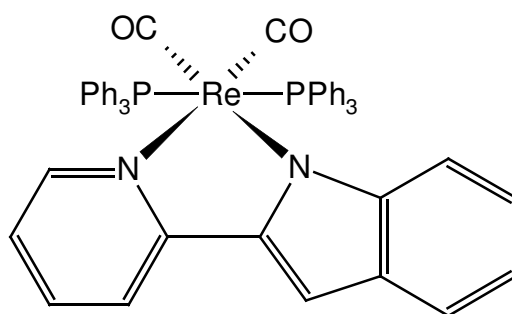
Dieser Ligand wurde nach einer leicht modifizierten Vorschrift von *Thummel*<sup>[61]</sup> dargestellt. Die Ausgangsverbindungen für diese *Fischer*-Indolsynthese sind kommerziell leicht erhältlich. Frisch destilliertes Phenylhydrazin (5.50 mL, 50 mmol) wird zu einer Lösung von 2-Acetylpyridin (6.07 g, 50 mmol) in 10 mL EtOH gegeben. Die Mischung wird unter Rühren etwa 30 min refluxiert. Beim Abkühlen auf RT beginnt das gebildete Hydrazone nach 90 min zu kristallisieren. Die Mischung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt, das Lösemittel wird im Membranpumpen-vakuum abgenutscht, die zurückbleibenden Kristalle werden mit kaltem EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 9.80 g (46.4 mmol, 93%) des Hydrazons. Von diesem werden 2.11 g (10 mmol) mit 15 g Polyphosphorsäure auf 110 °C erhitzt. Nach 2 h läßt man die dunkelrote Mischung auf RT abkühlen, laugt mit 2M NaOH bis zur völligen Auflösung des Rückstandes aus und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL H<sub>2</sub>O rückextrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Es resultieren 1.894 g (9.75 mmol, 97%) gelbes **HPYIND**. Dieses kann durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60, 63-200 mesh, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 9:1, R<sub>f</sub> = 0.3) weiter gereinigt werden. Da einige Verunreinigungen nur wenig vor bzw. nach **HPYIND** eluiert werden, ist dies jedoch mit Ausbeuteverlusten verbunden oder man benötigt entsprechend lange Säulen mit viel (50-fach) Kieselgel. Alternativ kann das erhaltene Rohprodukt auch aus siedendem CHCl<sub>3</sub>/Hexan (etwa 1:5) umkristallisiert werden, wobei nach einer zweiten Umkristallisation farblose Kristalle von **HPYIND** erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Diese sind bei Raumtemperatur unter Argon unbegrenzt haltbar. Die unten angegebenen, korrekten NMR-Signale weichen in Details von den Literaturwerten ab. Die Zuordnung wurde mittels H,H-COSY und HMQC Spektren erhärtet, die im Hauptteil (2.1) diskutiert werden.


 2-(2'-Pyridyl-1H-indol) (**HPyind**)

- Schmelzpunkt:**            154.9–156.5 °C (Lit: 145–147 °C<sup>[61]</sup>, 152 °C<sup>[159]</sup>)
- <sup>1</sup>H-NMR:**                (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 9.79 (s, 1H, NH), 8.57 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.82 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4,5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H<sub>6</sub>), 7.73 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H<sub>5</sub>), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H<sub>4</sub>), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H<sub>7</sub>), 7.18 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.18 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H<sub>4</sub>), 7.08 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.02 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H<sub>3</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR:**                (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C),  $\delta$  = 150.34 (C<sub>1'</sub>), 149.23 (C<sub>3</sub>), 136.88 (C<sub>2</sub>), 136.70 (C<sub>5</sub>), 136.60 (C<sub>7A</sub>), 129.22 (C<sub>3A</sub>), 123.11 (C<sub>6</sub>), 122.13 (C<sub>4'</sub>), 121.09 (C<sub>4</sub>), 120.11 (C<sub>5</sub>), 119.85 (C<sub>6</sub>), 111.38 (C<sub>7</sub>), 100.33 (C<sub>3</sub>).
- IR:**                            (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3123 (m), 3071 (br), 1597 (s), 1561 (m), 1544 (w), 1467 (m), 1443 (s), 1411 (m), 1366 (w), 1339 (m), 1304 (s), 1260 (w), 1226 (w), 1189 (w), 1143 (m), 998 (m), 778 (s), 751 (s), 734 (w), 626 (w), 606 (w), 566 (w), 525 (w), 496 (w), 430 (w). Keine N–H Valenzschwingung ist erkennbar.
- IR:**                            (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  = 3448 (s, N–H), 3212 (br), 3048 (m), 1596 (s), 1566 (m), 1549 (w), 1462 (m), 1446 (s), 1407 (m), 1366 (w), 1339 (m), 1304 (s), 1227 (m), 1190 (w), 1150 (m), 993 (w), 662 (w), 624 (w), 566 (w), 536 (br).

4.2.1.2 Dicarbonyl{2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N*}bis(triphenylphosphan)rhenium(I) (1)

**HP<sub>YIND</sub>** (39 mg, 0.2 mmol),  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (81 mg, 0.2 mmol),  $\text{PPh}_3$  (106 mg, 0.4 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (31  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) werden in Toluol (5 mL) gelöst und in einem verschlossenen Schlenk-Rohr 48 h bei 100 °C gerührt. Die gelbbraune Lösung wird noch warm vom farblos abgeschiedenen  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  abpipettiert. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt noch verschiedene Banden im Carbonyl-Bereich, es handelt sich also um ein Produktgemisch. In der auf -32 °C gekühlten Lösung bildet sich über Nacht ein gelber Niederschlag, dieser wird von der gelben Lösung abgetrennt (80 mg, 42%). Die Reinigung über eine kurze Chromatographiesäule ( $\text{SiO}_2$  60, 70-230 mesh, 250 mL (!)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und anschließende Trocknung liefert **1** als gelben Feststoff. Bei der gesamten Aufarbeitung ist auf Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss zu achten, da sonst insbesondere die ungereinigte Substanz sich rapide zu intensiv grün gefärbten Ölen zersetzt. Das gereinigte Produkt ist hingegen etwas stabiler. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus der Reaktionslösung nach Abtrennung von  $\text{HNEt}_3\text{Cl}$  erhalten. Hierzu wurde die Lösung nochmals auf 100 °C erwärmt und innerhalb von 10 h im Ölbad auf 25 °C abgekühlt. Diese Kristalle enthalten ein Molekül Toluol je Formeleinheit.


 $\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Re}$ 

M.W. = 960.02

Ausbeute: 70.2 mg, 73  $\mu\text{mol}$ , 37%

Schmelzpunkt: 211–214 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ : (400MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.64–7.66 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.46 (d<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.2 Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7.12 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0

Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  ${}^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.08–7.11 (m, 18H,  $\text{PPh}_3$ ), 6.99–7.01 (m., 12H,  $\text{PPh}_3$ ), 6.97–6.98 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6.85 (d,  ${}^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 6.63 (dd,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.63 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6.00 (ddd,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  ${}^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ).

${}^{13}\text{C}$ -NMR: (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta = 156.88$  ( $\text{C}_1$ ), 151.58 ( $\text{C}_3$ ), 147.78 ( $\text{C}_2$ ), 145.94 ( $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 135.29 ( $\text{C}_5$ ), 133.48 (t,  $J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 132.24 ( $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 129.07 ( $\text{PPh}_3$ ), 127.71 (t,  $J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 120.49 ( $\text{C}_4$ ), 120.47 ( $\text{C}_4$ ), 120.00 ( $\text{C}_6$ ), 118.62 ( $\text{C}_6$ ), 117.79 ( $\text{C}_5$ ), 117.14 ( $\text{C}_7$ ), 101.43 ( $\text{C}_3$ ).

${}^{31}\text{P}$ -NMR: (162.00 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta = 21.05$

DEI-MS: (70eV)  $m/z$  (%) = 960 (7% [ $\text{M}^+$ ]), 698 (5% [ $\text{M}^+ - \text{PPh}_3$ ]), 642 (9% [ $\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{PYIND})^+$ ]), 262 (100% [ $\text{PPh}_3^+$ ]), 183 (45% [ $\text{PPh}_2^+$ ]).

IR: (KBr)  $\tilde{\nu} = 1905$  (vs), 1823 (vs), 1609 (m), 1533 (m), 1481 (m), 1455 (w), 1444 (m), 1432 (s), 1367 (w), 1349 (w), 1318 (w), 1263 (w), 1153 (w), 1091 (m), 741 (s), 694 (s), 613 (w), 518 (s), 413 (w).

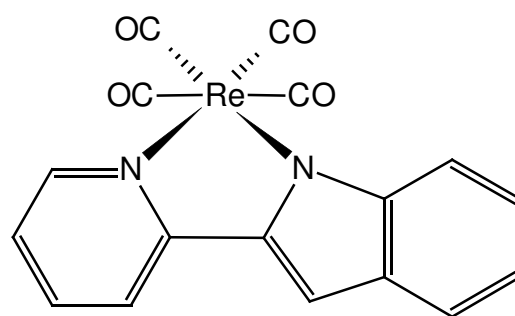
UV/VIS: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\lambda(\epsilon) = 367$  (11335), 323 (11430)

Ber. % C 63.81, H 4.09, N 2.92

Gef. % C 59.19, H 3.86, N 2.56

#### 4.2.1.3 Tetracarbonyl{2-(2'-pyridyl)indolido- $N,N'$ }rhenium(I)(2)

**HPYIND** (97 mg, 0.5 mmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  (181 mg, 0.5 mmol) in 10 mL Toluol tropfenweise versetzt. Zu dieser Mischung wird eine 0.1M Lösung von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Toluol (5.0 mL) bzw. alternativ  $\text{NEt}_3$  (75  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol) zugefügt, die Mischung wird bei 50 °C gerührt. Nach 16 h wird die Lösung im Feinvakuum vom Lösemittel befreit, es resultiert ein blau-grüner Rückstand, welcher in Aceton oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leicht löslich ist.


 $C_{17}H_9N_2O_4Re$ 

M.W. = 491.47

DEI-MS: (70eV)  $m/z$  (%) = 464 (89% [ $M^+ - CO$ ]), 436 (50% [ $M^+ - 2 CO$ ]), 408 (53% [ $M^+ - 3 CO$ ]), 380 (100% [ $Re(P_{YIND})^+$ ]), 353 (25% [ $Re(P_{YIND})^+ - HCN$ ]).

Bei den folgenden Signalen handelt es sich um  $\nu(CO)$ :

IR: (Toluol)  $\tilde{\nu}$  = 2015 (vs), 1936 (m), 1912 (vs), 1891 (vs)

IR: (Aceton)  $\tilde{\nu}$  = 2011 (vs), 1892 (vs)

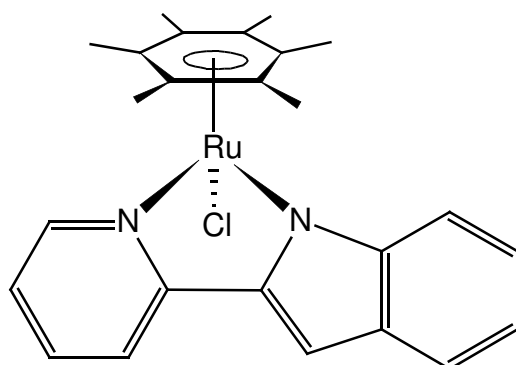
IR: (Toluol, aus einem Ansatz mit  $NEt_3$ )  $\tilde{\nu}$  = 2010 (vs), 1891 (vs)

Von dieser Substanz konnte keine analysenreine Probe erhalten werden, weshalb obiger Versuch unter Zugabe von Triphenylphosphan durchgeführt wurde, vgl. Kapitel 4.2.1.2.

#### 4.2.1.4 Chloro(hexamethylbenzol){2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N'*}ruthenium(II)(3)

$HP_{YIND}$  (78 mg, 0.4 mmol) und  $Ru_2Cl_4(C_6Me_6)_2$  (134 mg, 0.2 mmol) werden in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) gelöst und mit  $NEt_3$  (42  $\mu$ L, 0.4 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT zeigt das  $^{13}C$ -NMR Spektrum eine quantitative Reaktion an. Die Lösung wird im Feinvakuum vom Lösemittel befreit, der Rückstand mit wenig EtOH ( $2 \times 3$  mL) digeriert, um  $HNEt_3Cl$  zu entfernen. Die in EtOH löslichen Bestandteile werden jeweils nach dem Zentrifugieren verworfen, der Rückstand wird im Vakuum zu einem gelb-orangefarbenen Pulver getrocknet. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung dieses Pulvers in  $CH_2Cl_2$  erhalten; im Kristall befindet sich je ein Molekül  $CH_2Cl_2$  je Formeleinheit des Produkts.




 $C_{25}H_{27}N_2ClRu$ 

M.W. = 492.02

Ausbeute: 153 mg, 0.31 mmol, 78%

Schmelzpunkt: >320 °C

$^1H$ -NMR: (270MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.49 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz,  $^5J_{HH}$  = 1.0 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.65 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.4 Hz,  $^5J_{HH}$  = 1.0 Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.62 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.53 (dt,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.0 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.30 (dq,  $^3J_{HH}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.0 Hz, 1H,  $H_7$ ), 7.06 (td,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.4 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.00 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.4 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 1H,  $H_6$ ), 6.94 (d,  $^4J_{HH}$  = 0.8 Hz, 1H,  $H_3$ ), 6.87 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.1 Hz, 1H,  $H_5$ ), 1.98 (s, 18H,  $C_6Me_6$ ).

$^{13}C$ -NMR: (67.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 157.52 ( $C_1$ ), 151.87 ( $C_3$ ), 146.59 ( $C_2$ ), 144.29 ( $C_{7A}$ ), 136.99 ( $C_5$ ), 132.30 ( $C_{3A}$ ), 121.60 ( $C_4$ ), 120.69 ( $C_4$ ), 120.12 ( $C_6$ ), 118.91 ( $C_6$ ), 117.56 ( $C_5$ ), 115.97 ( $C_7$ ), 101.23 ( $C_3$ ), 93.12 ( $C_6Me_6$ ), 15.78 ( $C_6Me_6$ ).

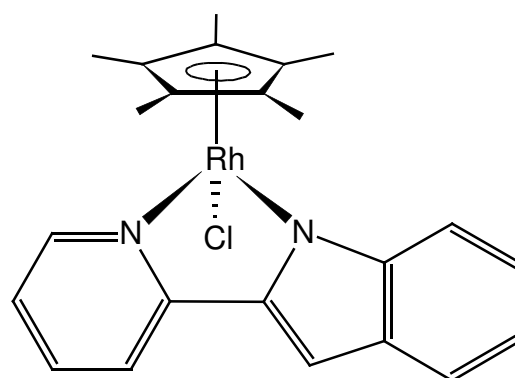
FAB-MS:  $m/z$  (%) = 493 (25% [ $MH^+$ ]), 492 (28% [ $M^+$ ]), 457 (100%,  $M^+ - Cl$ )

IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3039 (w), 1605 (s), 1532 (s), 1446 (s), 1383 (w), 1360 (w), 1347 (m), 1309 (s), 1261 (m), 1226 (w), 1150 (w), 1115 (w), 1071 (m), 1036 (m), 1020 (m), 782 (m), 769 (m), 748 (m), 517 (w), 456 (w), 373 (w).

IR:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\tilde{\nu}$ = 3052 (m), 2977 (w), 2923 (w), 1608 (s), 1534 (s), 1447 (s), 1386 (w), 1361 (w), 1348 (m), 1312 (m), 1199 (w), 1153 (w), 1118 (w), 1075 (w), 1021 (m), 960 (w), 895 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) $\lambda(\epsilon)$ = 374 (11670), 331 (9860), 248 (14760), 229 (20135)
Ber. %	C 61.03, H 5.53, N 5.69
Gef. %	C 58.30, H 5.58, N 5.34

#### 4.2.1.5 Chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl){2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N'*}rhodium(III) (**4**)

Zu einer Lösung von **HPYIND** (54 mg, 0.28 mmol) in Toluol (10 mL) wird eine 1M Lösung von NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (28  $\mu$ L, 0.28 mmol) zugegeben. Die Mischung wird 15 min bei RT gerührt und anschließend eine Lösung von Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> (85 mg, 0.14 mmol) in Toluol (20 mL) tropfenweise zugefügt. Die im Laufe der Reaktion dunkler werdende rote Lösung wird bei 60 °C gerührt, nach 10 min beginnt sich ein orangefarbener Niederschlag zu bilden. Nach 60 min ist die Niederschlagsbildung komplett, **4** wird abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.



C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>ClRh

M.W. = 466.81

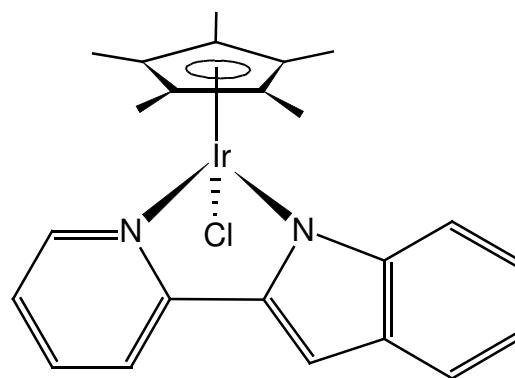
Ausbeute: 115 mg, 0.25 mmol, 89%

Schmelzpunkt:	305 °C (Zers.)
<sup>1</sup> H-NMR:	(400MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C): δ = 8.54 (d <sub>br</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 1H, H <sub>3</sub> ), 7.76 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.7 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1H, H <sub>6</sub> ), 7.71 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 7.57 (dt, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 7.39 (dq, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4,5</sup> J <sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H <sub>7</sub> ), 7.14 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.7 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 7.04 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H <sub>6</sub> ), 7.00 (d, <sup>4</sup> J <sub>HRh</sub> = 1.1 Hz, 1H, H <sub>3</sub> ), 6.88 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 1.62 (s, 15H, Cp <sup>*</sup> ). Zuordnung mit Hilfe eines H,H-COSY Spektrums.
<sup>13</sup> C-NMR:	(100.52 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) δ = 157.44 (C <sub>1</sub> ), 150.33 (C <sub>3</sub> ), 145.77 (C <sub>2</sub> ), 144.89 (C <sub>7A</sub> ), 137.80 (C <sub>5</sub> ), 132.49 (C <sub>3A</sub> ), 121.79 (C <sub>4</sub> ), 121.55 (C <sub>4</sub> ), 120.92 (C <sub>6</sub> ), 119.82 (C <sub>6</sub> ), 117.73 (C <sub>5</sub> ), 115.29 (C <sub>7</sub> ), 101.23 (C <sub>3</sub> ), 94.64 (d, <sup>1</sup> J <sub>CRh</sub> = 7.7 Hz, Cp <sup>*</sup> ), 9.36 (s, Cp <sup>*</sup> ). Zuordnung mit Hilfe eines HMQC Spektrums.
DEI-MS:	(70eV) <i>m/z</i> (%) = 466 (10% [M <sup>+</sup> ]), 431 (100% [M <sup>+</sup> – Cl]), 237 (17% [RhCp <sup>**</sup> – H]), 235 (15% [RhCp <sup>**</sup> – 3H]), 194 (13% [PYIND <sup>+</sup> ]).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2984 (w), 2914 (w), 1607 (s), 1536 (s), 1449 (s), 1350 (m), 1310 (m), 1271 (w), 1199 (w), 1156 (m), 1119 (w), 1019 (m), 763 (s), 753 (m).
IR:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\tilde{\nu}$ = 3049 (m), 2978 (w), 2918 (w), 1608 (s), 1537 (s), 1453 (s), 1361 (m), 1350 (m), 1312 (m), 1262 (m), 1200 (w), 1154 (m), 1141 (w), 1118 (w), 1077 (w), 1023 (m), 963 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) λ(ε) = 363 (15890), 314 (9000), 260 (16680)
Ber. %	C 59.18, H 5.18, N 6.00
Gef. %	C 58.57, H 5.24, N 5.88

#### 4.2.1.6 Chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl){2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N'*}iridium(III) (5)

HPYIND (59 mg, 0.3 mmol) und Ir<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub> (120 mg, 0.15 mmol) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst, mit NEt<sub>3</sub> (42 µL, 0.4 mmol) versetzt und 48 h bei RT gerührt. Der nach Entfernen des

Lösemittels zurückbleibende gelbe Feststoff wird mit EtOH (3 × 5 mL) digeriert, um HNEt<sub>3</sub>Cl zu entfernen, die gelbliche Lösung wird nach dem Zentrifugieren verworfen, der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.


 $C_{23}H_{24}N_2ClIr$ 

M.W. = 556.12

- Ausbeute: 135 mg, 0.24 mmol, 81%
- Schmelzpunkt: 305–307 °C (Zers.)
- <sup>1</sup>H-NMR: (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 8.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.70 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.91 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 6.90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 1.66 (s, 15H, Cp\*).
- <sup>13</sup>C-NMR: (100.52 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ = 158.14 (C<sub>1</sub>), 150.42 (C<sub>3</sub>), 145.32 (C<sub>2</sub>), 144.88 (C<sub>7A</sub>), 138.11 (C<sub>5</sub>), 131.52 (C<sub>3A</sub>), 122.07 (C<sub>4</sub> und C<sub>4</sub>'), 121.68 (C<sub>6</sub>), 119.63 (C<sub>6</sub>'), 118.12 (C<sub>5</sub>'), 115.16 (C<sub>7</sub>'), 101.84 (C<sub>3</sub>'), 86.84 (Cp\*), 9.60 (Cp\*).
- DEI-MS: *m/z* (%) = 556 (65% [M<sup>+</sup>]), 521 (100% [M<sup>+</sup> – Cl]), 363 (20% [IrCp\*Cl<sup>+</sup>]), 323 (17% [Ir(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)Cl<sup>+</sup>]).
- IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 2986 (w), 1609 (s), 1541 (s), 1491 (w), 1447 (s), 1371

(w), 1349 (m), 1311 (m), 1266 (w), 1203 (w), 1155 (m), 1122 (m), 1082 (w), 1022 (m), 965 (w), 769 (s), 753 (s), 517 (w), 443 (w), 376 (w).

IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 2978 (w), 2921 (w), 1612 (s), 1453 (s), 1450 (s), 1381 (w), 1360 (w), 1359 (m), 1314 (m), 1202 (w), 1155 (w), 1120 (w), 1080 (w), 1030 (m).

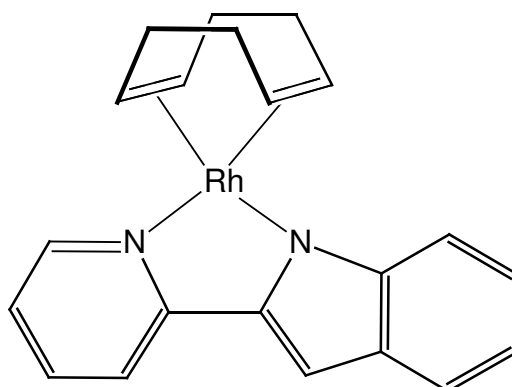
UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\lambda(\epsilon)$  = 377 (14620), 326 (10800), 260 (15240), 226 (24740)

Ber. % C 49.67, H 4.35, N 5.04

Gef. % C 49.43, H 4.15, N 4.90

#### 4.2.1.7 $\eta^4$ -Cyclooctadien{2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N'*}rhodium(I) (**6**)

Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> (0.20 mmol, 99 mg) und HPYIND (0.40 mmol, 78 mg) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit NEt<sub>3</sub> (0.4 mmol, 56  $\mu$ L) versetzt. Die Mischung wird unter Argon bei RT gerührt, nach 16 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der sattgelbe Rückstand wird mit EtOH (2  $\times$  5 mL) ausgerührt, die Lösungen nach dem Zentrifugieren verworfen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.



C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Rh

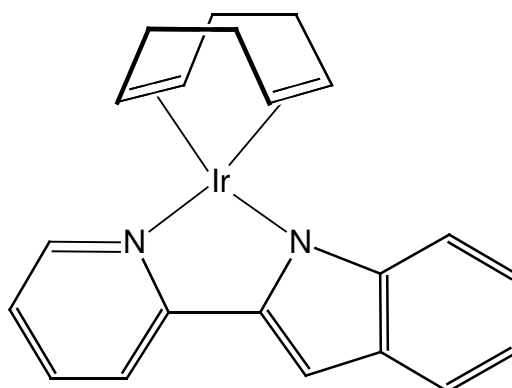
M.W. = 404.31

Ausbeute:	126 mg, 31 mmol, 78%
Schmelzpunkt:	245–247 °C (Zers.)
<sup>1</sup> H-NMR:	(400MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C): δ = 7.71 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.12 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.52 Hz, <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> = 0.84 Hz, 1H, H <sub>6</sub> ), 7.65 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.16 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.12 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.52 Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 7.45–7.47 (m, 2H, H <sub>3</sub> und H <sub>4</sub> ), 6.97 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.12 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 6.90–6.92 (m, 2H, H <sub>6</sub> und H <sub>7</sub> ), 6.85 (s, 1H, H <sub>3</sub> ), 6.82 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 2.2 Hz, H <sub>5</sub> ), 5.42–5.44 (m, 2H, cod), 4.00–4.02 (m, 2H, cod), 2.44–2.56 (m, 4H, cod), 1.92–2.09 (m, 4H, cod).
<sup>13</sup> C-NMR:	(100.63 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) δ = 158.90 (C <sub>1</sub> ), 147.81 (C <sub>2</sub> ), 147.22 (C <sub>7A</sub> ), 145.70 (C <sub>3</sub> ), 138.31 (C <sub>5</sub> ), 131.59 (C <sub>3A</sub> ), 122.21 (C <sub>6</sub> ), 121.05 (C <sub>4</sub> ), 120.78 (C <sub>6</sub> ), 120.05 (C <sub>4</sub> ), 118.12 (C <sub>5</sub> ), 114.46 (C <sub>7</sub> ), 101.89 (C <sub>3</sub> ), 79.49 (d, <sup>1</sup> J <sub>CRh</sub> = 12.4 Hz, cod), 78.94 (d, <sup>1</sup> J <sub>CRh</sub> = 12.2 Hz, cod), 31.59 (cod), 30.08 (cod).
DEI-MS:	<i>m/z</i> (%) = 404 (100% [M <sup>+</sup> ]), 402 (60% [M <sup>+</sup> – 2H]), 296 (32% [RhPYIND <sup>+</sup> ]), 269 (5% [RhPYIND <sup>+</sup> – HCN]), 194 (14% [HPYIND <sup>+</sup> ]), 193 (7% [PYIND <sup>+</sup> ]).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 2906 (w), 2877 (w), 2828 (w), 1609 (s), 1538 (s), 1445 (s), 1356 (m), 1349 (m), 1313 (w), 1292 (s), 1278 (w), 1191 (w), 1151 (m), 1116 (m), 1072 (w), 1016 (w), 948 (m), 772 (s), 755 (s), 742 (s), 515 (m), 438 (w), 376 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) λ(ε) = 400 (9870), 313 (13980), 254 (12955), 226 (18850)
Ber. %	C 62.38, H 5.24, N 6.93
Gef. %	C 61.32, H 5.17, N 6.72

#### 4.2.1.8 $\eta^4$ -Cyclooctadien{2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N'*}iridium(I) (7)

Ir<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> (0.20 mmol, 134 mg) und **HPYIND** (0.40 mmol, 78 mg) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit NEt<sub>3</sub> (0.4 mmol, 56 µL) versetzt. Nach anfänglicher Trübung klärt sich die Lösung und wird unter Argon bei RT gerührt, nach 40 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene rote Feststoff wird mit EtOH (2 × 5 mL) digeriert, die Lösungen nach dem

Zentrifugieren verworfen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von 7 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten.


 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Ir}$ 

M.W. = 493.62

Ausbeute: 168 mg, 0.34 mmol, 85%

Schmelzpunkt: 250–253 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 7.77 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.04$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.64$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.92$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.75 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.71 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.08$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.20$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.56$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.92$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.02 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.24$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.88$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.64$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 6.99 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.88$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.28$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6.88 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.84$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.80$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.96$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6.87 (d,  $^5J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 5.18–5.22 (m, 2H, cod), 3.62–3.65 (m, 2H, cod), 2.26–2.39 (m, 4H, cod), 1.85–1.93 (m, 2H, cod), 1.65–1.74 (m, 2H, cod). Zur Zuordnung der Signale wurde ein H,H-COSY Spektrum verwendet.

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.52 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 159.84 ( $\text{C}_1$ ), 149.90 ( $\text{C}_2$ ), 147.74 ( $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 145.85 ( $\text{C}_3$ ), 139.07 ( $\text{C}_5$ ), 132.45 ( $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 123.21 ( $\text{C}_6$ ), 121.38 ( $\text{C}_4$ ), 121.33 ( $\text{C}_6$ ), 119.96 ( $\text{C}_4$ ), 118.90 ( $\text{C}_5$ ), 114.72 ( $\text{C}_7$ ), 103.70 ( $\text{C}_3$ ), 64.44 (cod), 61.72 (cod), 32.77 (cod), 30.54 (cod). Die Signale wurden mit Hilfe eines HMBC Spektrums zugeordnet.

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 494 (100% [ $\text{M}^+$ ]), 492 (40% [ $\text{M}^+ - 2\text{H}$ ]), 386 (18% [ $\text{IrPYIND}^+$ ]), 194

(19% [HP<sub>YIND</sub><sup>+</sup>]).

IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2906 (w), 2829 (w), 1609 (s), 1543 (s), 1457 (m), 1446 (s), 1355 (m), 1318 (w), 1293 (m), 1272 (w), 1154 (m), 1119 (w), 1074 (w), 962 (m), 886 (w), 808 (m), 770 (s), 751 (s), 741 (s), 627 (w), 581 (w), 516 (w), 439 (w), 399 (w), 376 (m).

UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\lambda(\epsilon)$  = 402 (12890), 399 (13000), 306 (16980), 251 (20040)

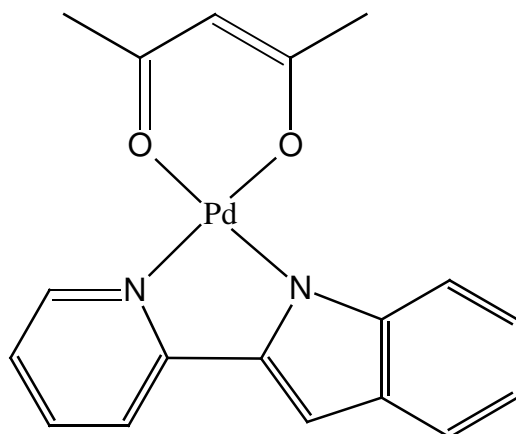
Ber. % C 51.10, H 4.29, N 5.68

Gef. % C 50.13, H 4.12, N 5.42

#### 4.2.1.9 Acetylacetonato{2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N*}palladium(II) (8)

Der Versuch wurde wie bei *Thummel*<sup>[61]</sup> beschrieben durchgeführt. Hierzu werden Pd(acac)<sub>2</sub> (100.5 mg, 0.33 mmol) und HP<sub>YIND</sub> (73.8 mg, 0.38 mmol) in 10 mL MeOH 26 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein sattgelber Niederschlag, dieser wird über eine P4-Filterfritte abgenutscht, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristallisationsversuche mit Diffusion CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan, durch Überschichten von Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Aceton mit *n*-Hexan oder durch Kühlen von Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferten orangefarbene, luftstabile Kristallplättchen. Diese waren jedoch stets schieferartig und nicht für die Kristallstrukturbestimmung zu verwenden. Die u.g. Analysenwerte sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur<sup>[61]</sup> angegebenen Werten; dort wurden allerdings keine <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren angegeben.





$C_{18}H_{16}N_2O_2Pd$

M.W. = 398.75

Ausbeute: 103 mg, 0.26 mmol, 78%

Schmelzpunkt: 216.5–221 °C (Lit: 208–210)

$^1H$ -NMR: (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.31 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 5.88 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.52 Hz,  $^5J_{HH}$  = 0.80 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.91 (dq,  $^3J_{HH}$  = 8.44 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.04 Hz,  $^4J_{HH}$  = 0.96 Hz,  $^5J_{HH}$  = 0.84 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.75 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.08 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.32 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.52 Hz, 1H,  $H_5$ ), 7.66 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.08 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.48 Hz,  $^5J_{HH}$  = 0.80 Hz, 1H,  $H_6$ ), 7.30 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.04 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.20 Hz,  $^5J_{HH}$  = 0.88 Hz, 1H,  $H_7$ ), 7.06 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 7.36 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.88 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.48 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.01 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.44 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.80 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.24 Hz, 1H,  $H_5$ ), 6.93 (d,  $^4J_{HH}$  = 0.96 Hz, 1H,  $H_3$ ), 6.88 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 8.04 Hz,  $^3J_{HH}$  = 6.80 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.04 Hz, 1H,  $H_6$ ), 5.57 (s, 1H, acac), 2.21 (s, 3H, acac), 2.21 (s, 3H, acac).

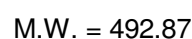
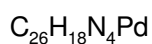
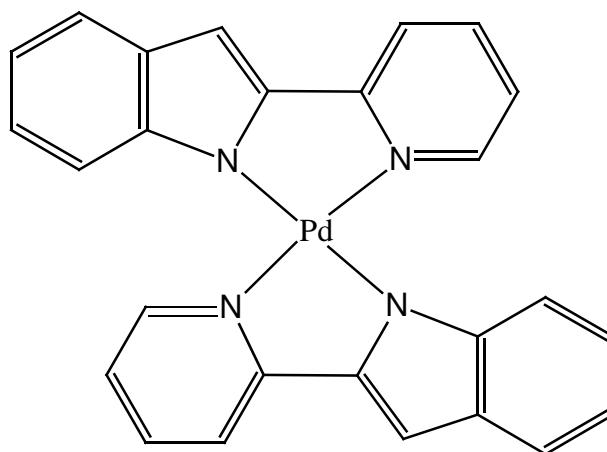
$^{13}C$ -NMR: (100.52 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 187.08 (acac), 186.69 (acac), 158.15 ( $C_1$ ), 146.57 ( $C_2$ ), 145.35 ( $C_3$ ), 144.67 ( $C_{7A}$ ), 138.85 ( $C_5$ ), 129.52 ( $C_{3A}$ ), 122.28 ( $C_4$ ), 120.94 ( $C_6$ ), 119.94 ( $C_6$ ), 119.33 ( $C_4$ ), 118.16 ( $C_5$ ), 114.13 ( $C_7$ ), 101.30 ( $C_3$ ), 101.10 (acac), 26.25 (acac), 25.52 (acac).

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 398 (100% [ $M^+$ ]), 299 (82% [ $PdPYIND^+$ ]), 193 (88% [ $PYIND^+$ ]), 166 (40%, [ $C_{12}H_8N^+$ ]).

IR: ( $CH_2Cl_2$ )  $\tilde{\nu}$  = 1613 (m), 1577 (m), 1565 (w), 1545 (m), 1521(s), 1482 (w), 1458 (w), 1452 (w), 1382 (m), 1155 (w), 1120 (w), 1053 (w), 974 (w).

4.2.1.10 Bis{2-(2'-pyridyl)indolido-*N,N*}palladium(II) (**9**)

PdCl<sub>2</sub> (0.20 mmol, 35.5 mg) und **HPYIND** (0.40 mmol, 78 mg) werden in 10 mL MeOH gelöst und 20 min unter Rückfluss erhitzt. Dann wird eine Suspension von NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (21.6 mg, 0.4 mmol) in 5 mL MeOH zugetropft und die Mischung unter Rückfluss 5 h zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (10 mL) ausgerührt. Nach dem Trocknen im Vakuum bleibt **9** als orangefarbener Feststoff zurück, der unter Argon unbegrenzt gelagert werden kann. Dunkelrote Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **9** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.



Ausbeute: 67 mg, 0.14 mmol, 68%

Schmelzpunkt: 285–287 °C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 8.75 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.92 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.82–7.86 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, etc. 2H, H<sub>5</sub> und H<sub>6</sub>), 7.62 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.04 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.16 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.80 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.36 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.92 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.09 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.96 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.04 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.88 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.84 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.94 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.92 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =

6.88 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.04$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (100.52 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta = 158.54$  (C<sub>1</sub>), 152.61 (C<sub>3</sub>), 146.12 (C<sub>2</sub>), 144.18 (C<sub>7A</sub>), 139.04 (C<sub>5</sub>), 130.65 (C<sub>3A</sub>), 122.24 (C<sub>4</sub>), 122.05 (C<sub>4</sub>), 120.56 (C<sub>6</sub>), 120.20 (C<sub>6</sub>), 118.51 (C<sub>5</sub>), 114.45 (C<sub>7</sub>), 102.10 (C<sub>3</sub>).

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 492 (17% [M<sup>+</sup>]), 298 (2% [M<sup>+</sup> – PYIND]), 194 (100% [HPYIND<sup>+</sup>]), 193 (24% [PYIND<sup>+</sup>]).

IR: (KBr)  $\tilde{\nu} = 3074$  (w), 3048(w), 1608 (s), 1557 (w), 1542(s), 1458 (m), 1449 (m), 1360 (m), 1352 (m), 1303 (m), 1271 (w), 1231 (w), 1157 (m), 1122 (w), 1025 (w), 1008 (w), 971 (w), 809 (w), 781 (w), 767 (s), 744 (s), 627 (w), 586 (w), 514 (w).

IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu} = 1608$  (s), 1557 (w), 1542(s), 1458 (m), 1449 (m), 1359 (m), 1351 (m), 1303 (m), 1196 (w), 1157 (m), 1122 (w), 1025 (w), 1007 (w), 971 (w), 809 (w), 781 (w), 627 (w), 586 (w).

UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\lambda(\epsilon) = 367$  (21070), 256 (23930)

Ber. % C 63.40, H 3.68, N 11.37

Gef. % C 62.78, H 3.51, N 10.92

#### 4.2.2 Komplexe mit 2-Phenylpyrrolo[3,2-*h*]chinolin (HPpC)

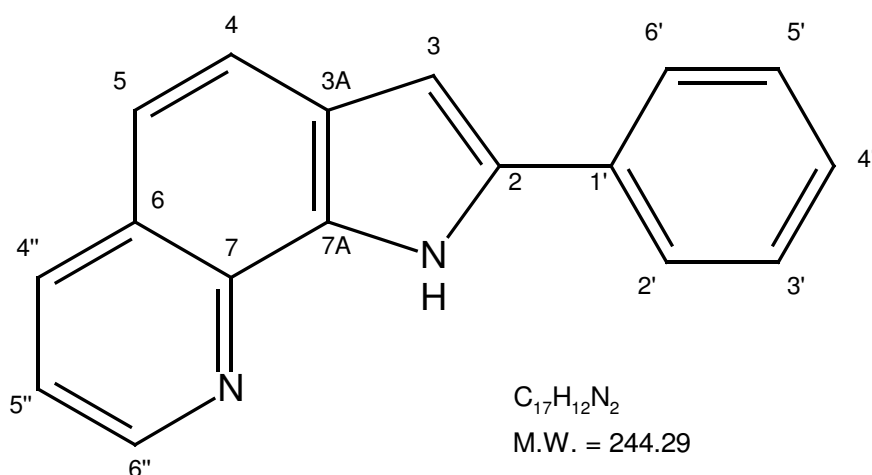
Dieser Ligand komplexiert wie **HPYIND** über seine beiden Stickstoffatome. Durch die Fixierung der (C–C) Bindung im Metalla-Fünfring sowie durch den Platzbedarf der Phenylgruppe am Amido-Stickstoff ergeben sich allerdings Unterschiede zu **HPYIND**. Das gegenüber der IUPAC-Nomenklatur abweichende Nummerierungsschema des Liganden (siehe unten) entsprechend einem Indolderivat “2-Phenylpyridinyl[3,2-*g*]indol” soll die Vergleichbarkeit mit den anderen 7-substituierten Indolen erleichtern. Aufgrund des AA'BB'C-Spinsystems der Phenylgruppe sind im <sup>1</sup>H-NMR die Signalmultiplizitäten als Multipllett (“m”) angegeben.

#### 4.2.2.1 Synthese des Liganden 2-Phenylpyrrolo[3,2-*h*]chinolin (HPpc)

Die Synthese wurde entsprechend einer leicht modifizierten Literaturvorschrift von *Thummel*<sup>[49]</sup> in drei Stufen durchgeführt. 8-Aminochinolin (1.36 g, 9.43 mmol) wird in einem durch Kältemischung (NaCl/Eis) gekühlten Rundkolben (100 mL) mit konzentrierter HCl (20 mL) versetzt. Eine Lösung von NaNO<sub>2</sub> (0.84 g, 12.2 mmol, 1.28 eq.) in 3 mL H<sub>2</sub>O wird vorsichtig unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über -5 °C steigen darf. Die resultierende braune Lösung des Diazoniumsalzes wird 40 min bei -5 °C gerührt und dann zu einer eisgekühlten (-5 °C) Lösung von SnCl<sub>2</sub> × 2 H<sub>2</sub>O (13.5 g, 60 mmol, 6eq.) in 50 mL konz. HCl getropft. Danach wird die Kühlung entfernt und die Mischung wird (0°→RT) 1 h gerührt. Der gebildete weiße Niederschlag wird abzentrifugiert, mit EtOH gewaschen (wird dabei gelblich) und sofort weiter umgesetzt.

Der erhaltene Niederschlag des Hydrazonium-Hydrochlorids wird in einem 250 mL Rundkolben in 50 mL EtOH gelöst und mit einem Überschuß von festem NaHCO<sub>3</sub> (15 g) neutralisiert. Nach Zugabe von Acetophenon (1.20 g, 10 mmol) wird die Mischung 90 min refluxiert. Die gelbe Lösung wird mit H<sub>2</sub>O (20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) versetzt, danach wird mit EtOAc (3 × 100 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Dieses Hydrazon wird mit 20 g PPA und Xylol (30 mL) 150 min auf 120 °C erhitzt. Die zweiphasige Mischung wird noch heiss auf eine Mischung von 300 g Eis und 28 g KOH geschüttet. (Vorsicht !) Die alkalische wässrige Lösung wird nach Auflösen des Phosphorsäure-Schlammes mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte mit NaCl-Lösung rückextrahiert (50 mL), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, die Lösung am Rotationsverdampfer abdestilliert und der braune Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Dieser wird säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 4:1, R<sub>f</sub> = 0.25) von den zumeist vorlaufenden Verunreinigungen befreit. Es resultiert **HPpc** als ein orangefarbener Feststoff.


 2-Phenyl-1*H*-pyrrolo[3,2-*h*]chinolin (**HPpc**)

Ausbeute: 932 mg, 3,8 mmol, 41%

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 10.51 (br, 1H, NH), 8.74 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.76$  Hz, 1H,  $\text{H}_{6''}$ ), 8.19 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.36$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.76$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4'}$ ), 7.71 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{H}_{6'}$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.38 (m,  $\text{H}_3\text{H}_5$ ), 7.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.36$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_{5''}$ ), 7.28 (m,  $\text{H}_4$ ), 6.99 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.16$  Hz zum NH, 1H,  $\text{H}_3$ ). Zuordnung mit H,H-COSY.

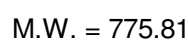
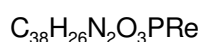
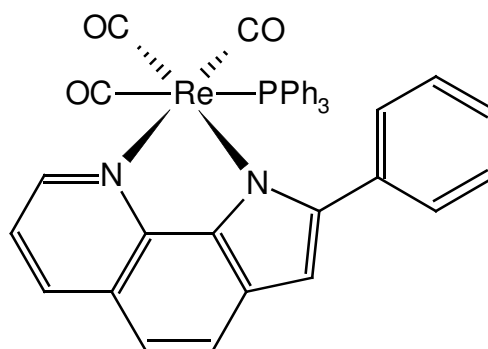
$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 147.50 ( $\text{C}_{6''}$ ), 137.30 ( $\text{C}_7$ ), 137.19 ( $\text{C}_6$ ), 135.81 ( $\text{C}_{4''}$ ), 131.54 ( $\text{C}_1$ ), 131.00 ( $\text{C}_{7A}$ ), 128.75 ( $\text{C}_3\text{C}_5$ ), 127.41 ( $\text{C}_{3A}$ ), 126.91 ( $\text{C}_4$ ), 124.59 ( $\text{C}_2\text{C}_6$ ), 124.38 ( $\text{C}_2$ ), 120.93 ( $\text{C}_4$ ), 119.15 ( $\text{C}_{5''}$ ), 118.56 ( $\text{C}_5$ ), 100.67 ( $\text{C}_3$ ). Zuordnung mit HMBC.

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 244 (100% [ $\text{M}^+$ ]), keine Fragmentensignale.

IR: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}$  = 3445 (m), 1728 (w), 1622 (m), 1565 (w), 1523 (w), 1486 (s), 1452 (m), 1428 (w), 1377 (s), 1329 (w), 1091 (w), 1048 (w), 828 (s), 809 (w), 791 (w).

4.2.2.2 Tricarbonyl(2-phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)(triphenylphosphan)rhenium(I) (10)

Re(CO)<sub>5</sub>Br (121 mg, 0.30 mmol) und **HPc** (73 mg, 0.30 mmol) werden in Toluol (10 mL) gelöst, mit NEt<sub>3</sub> (42 µL, 0.30 mmol) versetzt und 16 h im geschlossenen Schlenkrohr bei 95 °C gerührt. Es bildet sich Tropfen eines schwarzen Öls, das IR-Spektrum ( $\tilde{\nu}$  = 2108 (w), 2011 (vs), 1989 (s), 1941 (s, br), 1908 (s, sh), 1893 (vs)) der überstehenden Lösung läßt auf eine Produktmischung schließen. Daher wird PPh<sub>3</sub> (157 mg, 0.6 mmol) und nochmals NEt<sub>3</sub> (42 µL, 0.30 mmol) zugegeben und weitere 72 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen hat sich ein Niederschlag von HNEt<sub>3</sub>Br gebildet, die braune Lösung wird von diesem wird abgetrennt und der braune Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Das Massenspektrum zeigt sowohl Re(**Ppc**)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als auch Re(**Ppc**)(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) an, das Produkt wird daher durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Von rot-schwarzen, nicht laufenden Banden kann eine gelbe, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr leicht lösliche Komponente isoliert werden (R<sub>f</sub> = 0.8). Die isolierte Titelverbindung wird an Luft innerhalb von Minuten intensiv rot. Der Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR Spektren zeigt, dass der ursprüngliche Anteil ( $\delta_{31\text{P}} = 21.3$  ppm) an Re(**Ppc**)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter 20% liegt.



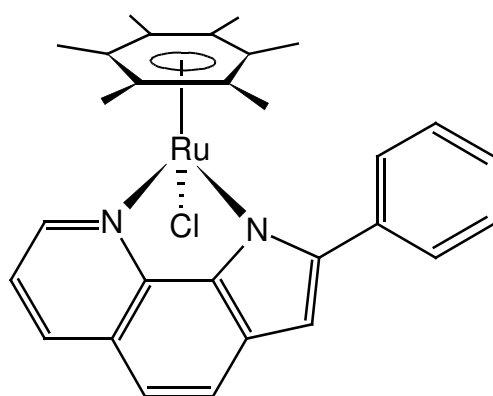
<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 8.5 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.14 Hz, 1H, H<sub>6''</sub>), 7.99 (dtd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.04 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.08 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.28 Hz, 1H, H<sub>4''</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>2</sub>, H<sub>6'</sub>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.44 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.52 (m, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 7.38 (m, H<sub>4</sub>), 7.16 ("td", <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 3H, *p*-PPh<sub>3</sub>), 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> etwa 8.6 Hz\*, 1H, H<sub>5</sub>), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> etwa 8.0 Hz\*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> etwa 5.4 Hz\*, 1H, H<sub>5''</sub>), 6.94–6.99 (m, 6H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 6.79–6.84 (m, 6H, *m*-PPh<sub>3</sub>), 6.71 (s, 1H, H<sub>3</sub>). Zuordnung mit H,H-COSY, Peakmuster z.T. aus 2D-

Spektrum, Kopplungsmuster für die PPh<sub>3</sub> und -Phenylgruppe eigentlich deutlich komplizierter durch HP-Kopplungen und Symmetrierniedrigung.

- <sup>13</sup>C-NMR: (100.52 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ = 151.29 (C<sub>q</sub>), 148.30 (C<sub>6'</sub>), 144.42 (C<sub>q</sub>), 143.11 (C<sub>q</sub>), 137.94 (C<sub>q</sub>), 136.28 (C<sub>4'</sub>), 133.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 130.34 (C<sub>q</sub>), 129.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 129.30 (C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 129.14 oder 128.26 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 15.0 Hz oder 2.2 Hz, *t*-PPh<sub>3</sub>), 128.37 (C<sub>3'</sub> und C<sub>5'</sub>), 128.08 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.6 Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 126.80 (C<sub>4'</sub>), 124.00 (C<sub>q</sub>), 123.22 (C<sub>4</sub>), 118.11 (C5''), 115.74 (C<sub>5</sub>), 103.42 (C<sub>3</sub>). Zuordnung mit HMQC.
- <sup>31</sup>P-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 161.83 MHz, 25 °C): δ = 17.92 (br, PPh<sub>3</sub>)
- DEI-MS: des Rohprodukts  
(70eV) *m/z* (%) 1010 (18% [Re(P<sub>PC</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]), 982 (1% [Re(P<sub>PC</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]), 954 (1% [Re(P<sub>PC</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>]), 776 (15% [Re(CO)<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>(P<sub>PC</sub>)<sup>+</sup> = M<sup>+</sup>]), 748 (34% [M<sup>+</sup> - CO]), 692 (44% [RePPh<sub>3</sub>(P<sub>PC</sub>)<sup>+</sup>]), 430 (14% [Re(P<sub>PC</sub>)<sup>+</sup>]), 262 (100% [PPh<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]).
- IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  = 2025 (vs), 1931 (vs), 1899 (vs), 1627 (m), 1602 (m), 1495 (m), 1481 (m), 1452 (w), 1435 (m), 1382 (m), 1340 (w), 1093 (m), 1000 (w), 819 (m), 667 (w), 625 (w), 526 (m), 519 (m). Das als Nebenprodukt gebildete Re(P<sub>PC</sub>)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt in Toluol ein  $\tilde{\nu}$  (CO) bei 1846 cm<sup>-1</sup>.
- IR: eines Kristalls von **10**  
(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2021 (vs), 1920 (vs), 1896 (vs), 1626 (s), 1599 (w), 1521 (w), 1506 (w), 1480 (m), 1451 (w), 1436 (m), 1381 (s), 1339 (w), 1327 (w), 1256 (w), 1087 (m), 1026 (w), 999 (w), 917 (w), 823 (s), 798 (m), 751 (s), 740 (s), 700 (s), 694 (s), 625 (w), 524 (br, s).
- Ber. % C 58.75, H 3.38, N 3.61  
Gef. % C 58.23, H 3.40, N 3.04

**4.2.2.3 Chloro(hexamethylbenzol)(2-phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)ruthenium(II) (11)**

$\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Cl}_4$  (66.9 mg, 0.1 mmol) und **HPc** (49 mg, 0.2 mmol) werden in 15 mL Dichlormethan gelöst. Die ziegelrote Lösung wird unter Rühren mit  $\text{NEt}_3$  (28  $\mu\text{l}$ , 0.2 mmol) versetzt. Die Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur weitergerührt, das Lösemittel entfernt und der gelbbraune Rückstand mit 40 mL *n*-Hexan ausgerührt. Nach Zentrifugieren wird das leicht gelbliche *n*-Hexan abpipettiert und verworfen, der gelbe Rückstand wird im Vakuum getrocknet; **11** wurde allerdings nicht analysenrein erhalten.


 $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClRu}$ 

M.W. = 542.08

Ausbeute: 45 mg, 0.08 mmol, 83%

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.64 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.16$  Hz, 1H,  $\text{H}_{6''}$ ), 8.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.96$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.10$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4''}$ ), 8.01 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{H}_6$ ), 7.71 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.52$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.44 (m, 2H,  $\text{H}_3\text{H}_5$ ), 7.29 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.28 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.96$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.28$  Hz, 1H,  $\text{H}_{5''}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.44$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6.77 (s, 1H,  $\text{H}_3$ ), 1.73 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.53 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 151.33 ( $\text{C}_7$ ), 147.84 ( $\text{C}_{6''}$ ), 143.12 ( $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 138.79 ( $\text{C}_6$  und  $\text{C}_1$ ), 135.80 ( $\text{C}_{4''}$ ), 128.92 (br,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$ ), 128.52 ( $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 128.46 ( $\text{C}_3$  und  $\text{C}_5$ ), 126.43 ( $\text{C}_4$ ), 123.52 ( $\text{C}_2$ ), 123.26 ( $\text{C}_4$ ), 117.74 ( $\text{C}_{5''}$ ), 114.84 ( $\text{C}_5$ ), 103.24 ( $\text{C}_3$ ), 92.17 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 15.27 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

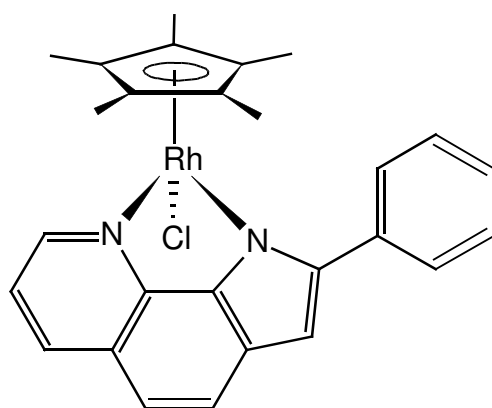
IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2674 (m), 1632 (s), 1598 (m), 1518 (w), 1504 (w), 1475 (w), 1450 (w), 1433 (w), 1382 (s), 1330 (m), 1310 (w), 1288 (w), 1253 (m), 1211



(w), 1173 (w), 1129 (w), 1065 (m), 1025 (m), 1013 (m), 952 (w), 808 (m), 797 (m), 783 (m), 757 (m), 698 (m), 575 (w), 550 (w), 502 (w), 478 (w).

#### 4.2.2.4 Chloro( $\eta^5$ -Cp\*)(2-phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)rhodium(III) (**12**)

Rh<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (62 mg, 0.11 mmol) und HPc (61 mg, 0.25 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, NEt<sub>3</sub> (32  $\mu$ L, 0.23 mmol) wird zugegeben und die Mischung bei RT gerührt. Nach 2 d wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. **12** kristallisiert getrennt von HNEt<sub>3</sub>Cl und quantitativ (farblose Lösung) bei Diffusion von Pentan in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>ClRh

M.W. = 516.87

Ausbeute: quantitativ (<sup>13</sup>C-NMR).

Schmelzpunkt: eines roten Kristallstäbchens bei 322–325 °C (Zers.)

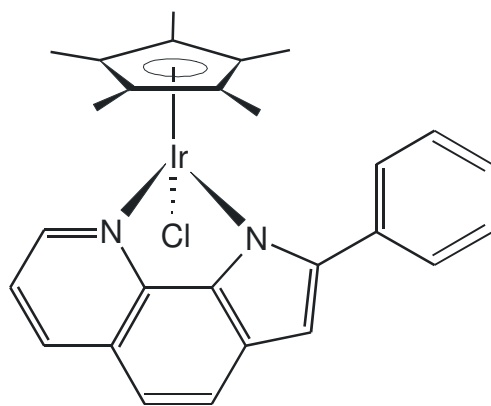
<sup>1</sup>H-NMR: (270MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 8.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.21 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.06 (m, 2H, H<sub>2'</sub> und H<sub>6'</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 2H, H<sub>3'</sub> und H<sub>5'</sub>), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.30 (m, 1H, H<sub>4'</sub>) 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 1H, C<sub>3</sub>), 1.36 (s, 15H, Cp\*).

<sup>13</sup>C-NMR: (67.93 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C)  $\delta$  = 147.01 (C<sub>6''</sub>), 138.32 (C<sub>q</sub>), 136.43 (C<sub>4'</sub>), 129.14 (C<sub>q</sub>), 128.79 (C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 128.71 (C<sub>3A</sub>), 128.39 (C<sub>3'</sub> und C<sub>5'</sub>), 127.77

	(C <sub>q</sub> ), 126.43 (C <sub>4</sub> ), 125.17 (C <sub>q</sub> ), 123.94 (C <sub>2</sub> ), 123.56 (C <sub>4</sub> ), 118.36 (C <sub>5</sub> ), 114.98 (C <sub>5</sub> ), 102.71 (C <sub>3</sub> ), 94.13 (d, <sup>1</sup> J <sub>CRh</sub> = 8.4 Hz, Cp*), 8.91 (Cp*).
DEI-MS:	<i>m/z</i> (%) 516 (34% [M <sup>+</sup> ]), 480 (100% [M <sup>+</sup> – HCl]), 345 (4% [RhPpc <sup>+</sup> – H]), 244 (69% [HPpc <sup>+</sup> ]).
IR:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\tilde{\nu}$ = 1629 (s), 1599 (m), 1478 (w), 1423 (s), 1384 (s), 1330 (w), 1094 (s, br), 1023 (s, br), 895 (s), 814 (s), 797 (s), 667 (w), 511 (w).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3038 (w), 2963 (m), 2904 (w), 1626 (s), 1601 (m), 1521 (w), 1506 (m), 1479 (m), 1453 (m), 1425 (m), 1383 (s), 1330 (m), 1311 (w), 1290 (w), 1259 (s), 1211 (w), 1174 (w), 1158 (w), 1094 (m, br), 1077 (s), 1063 (w), 1022 (s), 810 (s), 801 (s), 784 (m), 758 (m), 703 (m), 695 (m), 680 (w), 584 (w), 574 (w), 476 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) $\lambda(\epsilon)$ = 402 (3965), 319 (28806), 232 (29642)
Ber. %	C 62.74, H 5.07, N 5.42
Gef. %	C 60.75, H 5.24, N 4.97

#### 4.2.2.5 Chloro( $\eta^5$ -Cp\*)(2-phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)iridium(III) (**13**)

Ir<sub>2</sub>Cp\*<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (120 mg, 0.15 mmol) und HPpc (73 mg, 0.30 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, NEt<sub>3</sub> (42  $\mu$ L, 0.30 mmol) wird zugegeben und die Mischung bei RT gerührt. Nach 2 d wird trocken gezogen. **13** kristallisiert getrennt von HNEt<sub>3</sub>Cl bei Diffusion von Pentan in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die Kristalle können leicht separiert werden.


 $C_{27}H_{26}N_2ClIr$ 

M.W. = 606.18

- Ausbeute: 155.5 mg, (28 mmol, 93%) und 39 mg HNEt<sub>3</sub>Cl (28.5 mmol, 95%).
- <sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = 8.56 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H<sub>4''</sub>), 7.96 (m, 2H, H<sub>2</sub> und H<sub>6</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.43 (m, 2H, H<sub>3</sub> und H<sub>5</sub>), 7.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.30 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.76 (s, 1H, C<sub>3</sub>), 1.36 (s, 15H, Cp\*).
- <sup>13</sup>C-NMR: (67.93 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C) δ = 147.97 (C<sub>q</sub>), 145.64 (C<sub>6''</sub>), 137.04 (C<sub>q</sub>), 135.89 (C<sub>4''</sub>), fehlt (C<sub>q</sub>), 128.35 (C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>), 127.58 (C<sub>q</sub>), 127.39 (C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>), fehlt (C<sub>q</sub>), 125.66 (C<sub>4</sub>), fehlt (C<sub>q</sub>), 122.81 (C<sub>q</sub>), 122.65 (C<sub>4</sub>), 117.38 (C<sub>5''</sub>), 114.73 (C<sub>5</sub>), 101.18 (C<sub>3</sub>), 85.07 (Cp\*), 7.88 (Cp\*).
- DEI-MS: *m/z* (%) 606 (100% [M<sup>+</sup>]), 571 (86% [M<sup>+</sup> – HCl]), 435 (4% [IrPc<sup>+</sup> – H]), 363 (43%, [IrCp\*Cl<sup>+</sup>]), 323 (28% [Ir(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)Cl<sup>+</sup>]), 244 (36% [HPc<sup>+</sup>]).
- IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3041 (w), 1639 (s), 1601 (m), 1522 (w), 1506 (m), 1479 (m), 1453 (m), 1386 (s), 1331 (m), 1312 (w), 1290 (w), 1258 (m), 1214 (w), 1078 (m), 1034 (s), 810 (m), 800 (m), 784 (w), 759 (w), 702 (m), 695 (m), 680 (w), 578 (w), 479 (w).
- IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\tilde{\nu}$  = (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3675 (w), 3617 (s), 2895 (w), 1641 (m), 1602 (w), 1507 (w), 1452 (m), 1388 (s), 1331 (w), 1048 (br, s), 901 (w), 878 (m), 817 (w).

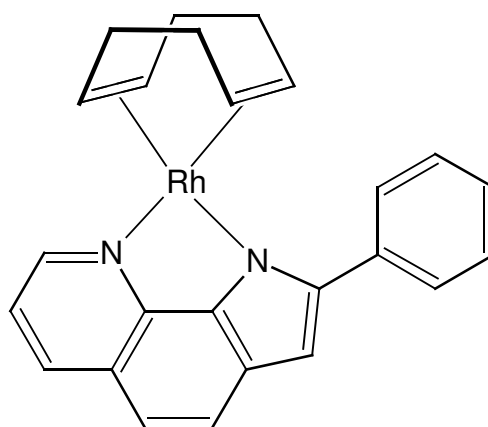
UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) λ(ε) = 412 (2815), 315 (21090), 229 (19010)

Ber. % C 53.50, H 4.32, N 4.62

Gef. % C 51.96, H 4.43, N 4.93

#### 4.2.2.6 *η*<sup>4</sup>-Cyclooctadien(2-phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)rhodium(I) (**14**)

Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> (77.4 mg, 15.7 mmol) und **HPpc** (77 mg, 0.314 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach der Zugabe von NEt<sub>3</sub> (45 μL, 0.32 mmol) wird die Mischung 16 h bei RT gerührt. Dann wird trocken gezogen und **14** durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Aceton, R<sub>f</sub> = 0.65) vom geringfügig langsamer laufenden Edukt und Nebenprodukten getrennt. Nach Trocknung im Feinvakuum bleibt **14** als brauner Feststoff (nicht analysenrein) zurück.



C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Rh

M.W. = 454.37

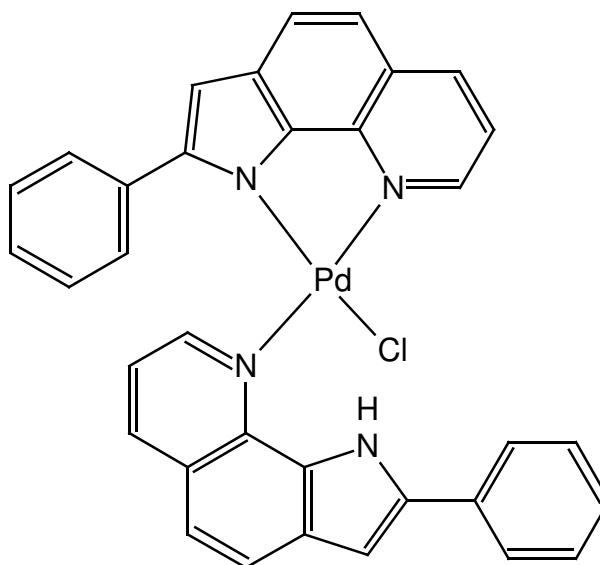
Ausbeute: 70.0 mg, 0.154 mmol, 49%

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 8.16 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.00 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.12 Hz, 1H, H<sub>4''</sub>), 7.72 (d<sub>br</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.12 Hz, H<sub>6''</sub>), 7.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.44 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.48 (m, 2H, H<sub>2</sub> und H<sub>6</sub>), 7.29–7.36 (m, 3H, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.48 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 1H, H<sub>5''</sub>), 6.38 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 4.56 ("dd", J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, cod), 4.26 ("dd", J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 2H, cod), 2.25–2.47 (m, 4H, cod), 1.68–1.87 (m, 4H, cod).

- <sup>13</sup>C-NMR: (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 143.51 (C<sub>6'</sub>), 137.99 (C<sub>4'</sub>), 129.28 (C<sub>3'</sub> und C<sub>5'</sub>), 127.60 (C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 127.05 (C<sub>4'</sub>), 123.13 (C<sub>4'</sub>), 117.03 (C<sub>5'</sub>), 115.26 (C<sub>5'</sub>), 103.50 (C<sub>3'</sub>), 79.99 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 12.6 Hz, cod), 76.01 (d, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 12.9 Hz, cod), 30.92 (cod), 29.98 (cod), Spektrenqualität zu niedrig zur eindeutigen Zuordnung der C<sub>q</sub>.
- DEI-MS: *m/z* (%) = 454 (74% [M<sup>+</sup>]), 452 (37% [M<sup>+</sup> - 2H]), 346 (20% [RhP<sub>PC</sub><sup>+</sup>]), 244 (100% [HP<sub>PC</sub><sup>+</sup>]).
- IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3046 (w), 2923 (m), 2876 (m), 2830 (w), 1697 (w), 1636 (s), 1624 (s), 1599 (m), 1555 (w), 1521 (m), 1506 (m), 1476 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1377 (s), 1328 (s), 1256 (s), 1212 (w), 1174 (w), 1078 (br, s), 1026 (s), 952 (w), 917 (w), 864 (w), 815 (s), 796 (s), 751 (m), 695 (s), 577 (w), 477 (m).

#### 4.2.2.7 Chloro(HP<sub>PC</sub>-*N*)(2-Phenylpyrrolido[3,2-*h*]chinolin-*N,N'*)palladium(II) (15)

PdCl<sub>2</sub> (35.4 mg, 0.2 mmol) und HP<sub>PC</sub> (97.7 mg, 0.4 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, NEt<sub>3</sub> (56.1  $\mu$ L, 0.4 mmol) wird zugefügt und die Mischung bei RT 18 h gerührt, dann hat sich dunkelrotes PdCl<sub>2</sub> völlig gelöst. Nach Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum wird der Rückstand mit EtOH (2  $\times$  4 mL) ausgerührt, die ethanolischen Lösungen werden jeweils nach dem Zentrifugieren verworfen und **15** im Feinvakuum getrocknet. Kristalle wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **15** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.


 $C_{34}H_{23}N_4ClPd$ 

M.W. = 629.45

Ausbeute: 117 mg, 0.186 mmol, 93%

$^1H$ -NMR: (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25°C):  $\delta$  = 12.58 (s, 1H, NH), 9.38 (dd,  $^3J_{HH}$  = 5.48 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.52 Hz, 1H, xH<sub>6''</sub>), 8.91 (dd,  $^3J_{HH}$  = 5.36 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.12 Hz, 1H, cH<sub>6''</sub>), 8.37 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.12 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.12 Hz, 1H, cH<sub>4''</sub>), 8.04 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.04 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.44 Hz, 1H, xH<sub>4''</sub>), 7.79 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.52 Hz, 1H, xH<sub>4</sub>), 7.75 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.64 Hz, 1H, cH<sub>4</sub>), 7.36 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.52 Hz, xH<sub>5</sub>), 7.31 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.02 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.42 Hz, 1H, cH<sub>5''</sub>), 7.25 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.64 Hz, cH<sub>5</sub>), 7.22 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.04 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.48 Hz, 1H, xH<sub>5''</sub>), 7.13 (m, 1H, cH<sub>4</sub>), 7.05 (m, 2H, cH<sub>3</sub>cH<sub>5</sub>), 6.99 (m, 2H, cH<sub>2</sub>cH<sub>6</sub>), 6.96 (d,  $^4J_{HH}$  = 2.20 Hz (zum NH), 1H, xH<sub>3</sub>), 6.57 (m, 2H, xH<sub>2</sub>xH<sub>6</sub>), 6.53 (m, 1H, xH<sub>4</sub>), 6.35 (s, 1H, cH<sub>3</sub>), 6.34 (m, 2H, xH<sub>3</sub>xH<sub>5</sub>). Die Signale des zweizählig koordinierenden Liganden sind mit cH, die des einzählig gebundenen HPPh mit xH abgekürzt. Zuordnung mit H,H-COSY.

$^{13}C$ -NMR: (100.52 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 152.78 (xC<sub>6''</sub>), 149.86 (cC<sub>7</sub>), 147.94 (cC<sub>6''</sub>), 144.27 (cC<sub>7A</sub>), 143.74 (cC<sub>6</sub>), 139.92 (xC<sub>4''</sub>), 138.97 (xC<sub>7</sub>), 138.59 (cC<sub>4''</sub>), 137.48 (cC<sub>1</sub>), 135.44 (xC<sub>6</sub>), 131.41 (xC<sub>7A</sub>), 128.97 (C<sub>omPh</sub>), 128.34 (xC<sub>1</sub>), 127.96 (C<sub>pPh</sub>), 127.55 (C<sub>omPh</sub>), 127.50 (cC<sub>3A</sub>), 126.88 (xC<sub>3A</sub>), 126.67 (xC<sub>2</sub>), 126.44 (C<sub>omPh</sub>), 125.93 (C<sub>pPh</sub>), 125.08 (C<sub>omPh</sub>), 124.59 (cC<sub>2</sub>), 123.66 (cC<sub>5</sub>),

122.88 (cC<sub>5</sub>), 120.77 (cC<sub>4</sub>), 118.70 (xC<sub>5</sub><sup>+</sup>), 117.69 (cC<sub>5</sub><sup>+</sup>), 116.50 (xC<sub>4</sub>), 102.14 (cC<sub>3</sub>), 101.14 (xC<sub>3</sub>) Die Signale des zweizählig koordinierenden Liganden sind mit cC, die des einzählig gebundenen HP<sub>PC</sub> mit xC abgekürzt. Zuordnung mit HMQC.

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 628 (0.2% [M<sup>+</sup>]), 592 (0.2% [M<sup>+</sup> - HCl]), 349 (0.3% [PdP<sub>PC</sub><sup>+</sup>]), 244 (100% [HP<sub>PC</sub><sup>+</sup>])

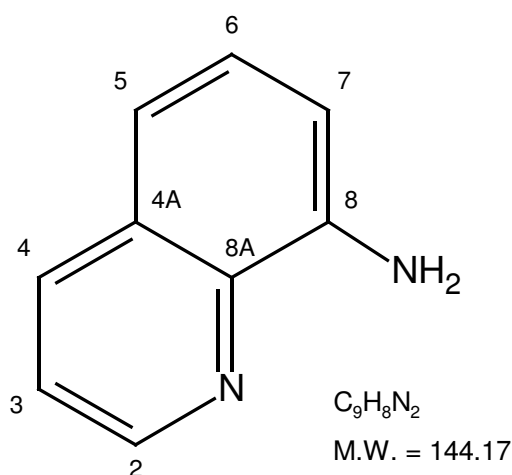
IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3368 (s, NH), 1640 (s), 1521 (m), 1505 (w), 1476 (m), 1449 (m), 1426 (m), 1382 (s), 1373 (s), 1333 (w), 1321 (m), 1288 (w), 1253 (s), 1130 (w), 1078 (m), 917 (w), 832 (s), 822 (s), 799 (m), 767 (m), 754 (s), 695 (s), 689 (s), 550 (w), 492 (m), 480 (m), 352 (m).

Ber. % C 64.96, H 3.69, N 8.92

Gef. % C 63.63, H 3.71, N 8.48

#### 4.2.3 Komplexe mit 8-Aminochinolin (HAMC)

8-Aminochinolin (HAMC) wurde von Aldrich bezogen, getrocknet und unter Argon gelagert. HAMC kann an Luft gehandhabt werden, verfärbt sich aber in Substanz und Lösung bei Zutritt von Sauerstoff langsam braun oder violett. Ein stärker als gelblich verfärbtes Ausgangsmaterial sollte vor dem Einsatz gereinigt werden. Bei der Analytik der Komplexe ist darauf zu achten, dass in den NMR-Spektren die chemischen Verschiebungen stark vom Lösemittel abhängig sind, wie schon die Spektren von HAMC gezeigt haben.

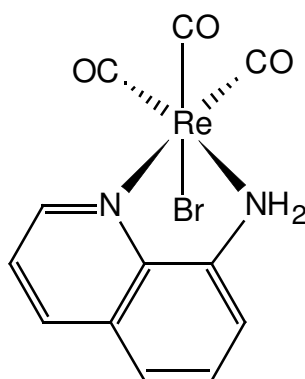
8-Aminochinolin (**HAmc**)

- $^1H$ -NMR: (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.72 (dd,  $^3J_{HH}$  = 4.2 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.06 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.35 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz,  $^3J_{HH}$  = 4.2 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.31 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.12 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.2 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.89 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.2 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 5.00 (br, 2H, NH<sub>2</sub>).
- $^1H$ -NMR: (400 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.55 (dd,  $^3J_{HH}$  = 4.1 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.54 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.7 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.17 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.93 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.1 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.77 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.3 Hz,  $^3J_{HH}$  = 4.1 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6.53 (dt,  $^3J_{HH}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{HNH_2}$  = 1.1 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 4.68 (br, 2H, NH<sub>2</sub>).
- $^{13}C$ -NMR: (100.52 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 147.43 (C<sub>2</sub>), 144.25 (C<sub>8</sub>), 138.37 (C<sub>8A</sub>), 135.88 (C<sub>4</sub>), 128.90 (C<sub>4A</sub>), 127.46 (C<sub>6</sub>), 121.10 (C<sub>3</sub>), 115.29 (C<sub>5</sub>), 109.34 (C<sub>7</sub>).
- $^{13}C$ -NMR: (100.52 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 147.04 (C<sub>2</sub>), 144.76 (C<sub>8</sub>), 138.73 (C<sub>8A</sub>), 135.50 (C<sub>4</sub>), 129.01 (C<sub>4A</sub>), 127.40 (C<sub>6</sub>), 121.40 (C<sub>3</sub>), 115.69 (C<sub>5</sub>), 109.63 (C<sub>7</sub>).
- IR: (Toluol):  $\tilde{\nu}$  = 3492 (m), 3384 (m), 1613 (m), 1593 (s), 1565 (w), 1506 (s), 1474 (m), 1428 (w), 1373 (s), 1337 (m), 1127 (w), 1088 (w), 819 (s), 790 (s), 641 (w).



4.2.3.1 (8-Aminochinolin-*N,N'*)bromotricarbonylrhenium(I) (**16**)

Re(CO)<sub>5</sub>Br (81.2 mg, 0.2 mmol) und HAmc (28.8 mg, 0.2 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst, die gelbe Lösung wird 2 d bei 80 °C im geschlossenen Schlenkrohr erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum erhält man analysenreines, farbloses **16**. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **16** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.



Ausbeute:                    100%

Schmelzpunkt:            310–340 °C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR:                    (400 MHz, Aceton-*d*6, 25 °C): δ = 9.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 8.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3.75 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR:                    (100.52 MHz, Aceton-*d*6, 25 °C): δ = 209.92 (CO), 197.60 (CO), 193.01 (CO), 155.31 (C<sub>2</sub>), 154.98 (C<sub>8</sub>), 146.81 (C<sub>8A</sub>), 139.93 (C<sub>4</sub>), 131.01 (C<sub>4A</sub>), 130.77 (C<sub>6</sub>), 129.06 (C<sub>3</sub>), 128.32 (C<sub>5</sub>), 124.37 (C<sub>7</sub>).

DEI-MS:                    (70 eV) *m/z* (%) = 494 (34% [M<sup>+</sup>]), 466 (9% [M<sup>+</sup> – CO]), 438 (19% [M<sup>+</sup> – 2(CO)]), 414 (100% [M<sup>+</sup> – HBr]), 410 (69% [M<sup>+</sup> – 3(CO)]), 386 (48%

[C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Re<sup>+</sup>], 358 (65% [C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>ORe<sup>+</sup>]), 330 (51% [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Re<sup>+</sup>]), 301 (19% [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NRe<sup>+</sup>]), 276 (16%, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NRe<sup>+</sup>), 144 (14% [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>]).

IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3174 (s), 3147 (s), 3091 (s), 3066 (s), 2029 (vs), 1912 (vs), 1872 (vs), 1570 (m), 1508 (s), 1473 (m), 1398 (m), 1315(w), 1260 (m), 1086 (m), 1037 (w), 825 (s), 782 (m), 777 (s), 645 (m), 631 (w), 518 (w), 483(w).

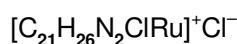
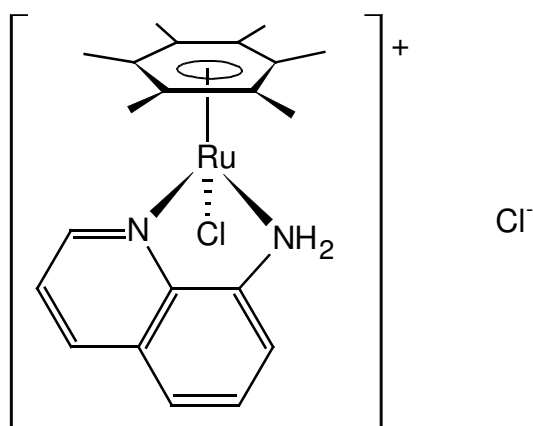
UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\lambda(\epsilon)$  = 272 (5040), 231 (20475)

Ber. % C 29.16, H 1.68, N 5.67

Gef. % C 29.28, H 1.87, N 5.40

#### 4.2.3.2 (8-Aminochinolin-*N,N'*)chloro( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium(II)-chlorid (17)

HAmc (29 mg, 0.20 mmol) wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst und zu einer Lösung von Ru<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (67 mg, 0.10 mmol) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Die rote Lösung verfärbt sich schon nach kurzer Zeit braun, nach 20 h Rühren bei RT hat sich etwas brauner Niederschlag gebildet. Dieser wird abzentrifugiert und verworfen die überstehende Lösung wird im Feinvakuum zur Trockene eingengt, der orangefarbene Rückstand enthält noch etwa 25% Ru<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, weshalb keine saubere Elementaranalyse erhalten wurde. Letzteres ist im NMR und MS klar erkennbar (in der untenstehenden Tabelle nicht aufgeführt). Einzelne kleine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **17** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Diese enthalten ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je Formeleinheit.



M.W. = 478.42

Ausbeute:  $89 \text{ mg} \times 0.75 = 67 \text{ mg}$  (0.14 mmol, 70%)

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 9.91$  (br, 1H, NH), 8.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 8.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 8.33 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.76 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.61 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 4.8 (br, 1H, NH), 2.24 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.52 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 152.07$  ( $\text{C}_2$ ), fehlt ( $\text{C}_8$ ), 139.19 ( $\text{C}_{8\text{A}}$ ), 138.26 ( $\text{C}_4$ ), 130.21 ( $\text{C}_6$ ), 128.77 ( $\text{C}_{4\text{A}}$ ), 128.64 ( $\text{C}_3$ ), 126.09 ( $\text{C}_5$ ), 122.76 ( $\text{C}_7$ ).

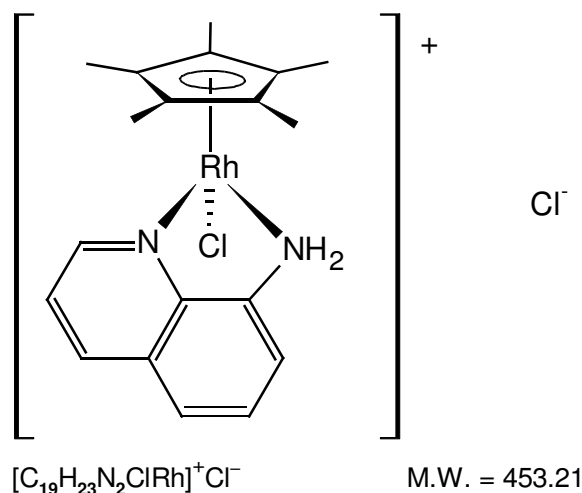
DEI-MS: (70 eV)  $m/z$  (%) = 442 (0.8 [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ]), 407 (0.9% [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ]), 380 (4.5% [ $\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})^+$ ]).

IR: (KBr):  $\tilde{\nu} = 2964$  (m), 2922 (m), 1626 (m), 1585 (w), 1570 (m), 1506 (m), 1471 (w), 1443 (m), 1379 (s), 1316 (w), 1261 (s), 1075 (br, s), 1016 (s), 804 (br, s), 552 (w).

#### 4.2.3.3 (8-Aminochinolin-*N,N'*)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)-chlorid (18)

HAmc (29 mg, 0.20 mmol) und  $\text{Rh}_2\text{Cl}_4\text{Cp}^*_2$  (68 mg, 0.10 mmol) werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) gelöst, wobei sich die rotorangene Lösung nach kurzem Rühren leicht trübt. Nach 18 h Rühren bei RT wird die gesamte Lösung im Feinvakuum vom Lösemittel befreit. Der orangefarbene Rückstand

wird mit *n*-Hexan ( $2 \times 5$  mL) ausgerührt, die Lösungen werden jeweils nach dem Zentrifugieren verworfen und **18** im Feinvakuum getrocknet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **18** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Diese enthalten ein Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  je Formeleinheit.



Ausbeute: 61 mg, 0.135 mmol, 67%

Schmelzpunkt: 250 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.59 (d,  $^2J_{\text{HRh}}$  = 11.1 Hz, 1H, NH), 8.83 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.96 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.39 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 8.39 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, H<sub>7</sub>), 7.79 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.96 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 4.77 (d,  $^2J_{\text{HRh}}$  = 10.9 Hz, 1H, NH), 1.85 (s, 15H, Cp\*).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 151.57 (C<sub>2</sub>), 146.61 (C<sub>8</sub>), 138.94 (C<sub>4</sub>), 138.91 (C<sub>8A</sub>), 130.56 (C<sub>6</sub>), 129.30 (C<sub>4A</sub>), 129.00 (C<sub>3</sub>), 126.28 (C<sub>5</sub>), 123.52 (C<sub>7</sub>), 96.14 (d,  $^1J_{\text{HRh}}$  = 8.3 Hz, Cp\*), 9.36 (Cp\*).

FAB-MS: (NBA)  $m/z$  (%) = 417 (12% [ $\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cp}^*\text{Cl} = \text{M}^+$ ]), 381 (50%, [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ]).

IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3670 (w), 3371 (m, br), 3166 (m, br), 3042 (w), 2962 (w), 2903

(m), 2791 (m), 1623 (w), 1589 (w), 1566 (m), 1505 (s), 1491 (w), 1473 (m), 1457 (m), 1423 (w), 1388 (m), 1320 (m), 1261 (m), 1235 (w), 1209 (w), 1173 (w), 1139 (w), 1082 (s), 1024 (s), 956 (w), 902 (w), 870 (w), 828 (s), 802 (s), 786 (m), 762 (m), 728 (m), 700 (m), 620 (w), 566 (w), 513 (m), 501 (m).

IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  = 3360 (w), 3245 (m), 2963 (m), 2918 (w), 2773 (w), 1626 (w), 1591 (w), 1569 (w), 1507 (s), 1473 (m), 1398 (w), 1380 (m), 1320 (w), 1209 (w), 1140 (w), 1083 (s), 1023 (m), 825 (s), 780 (m), 620 (w), 572 (w), 542 (w).

UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\lambda(\epsilon)$  = 314 (5050), 234 (28510)

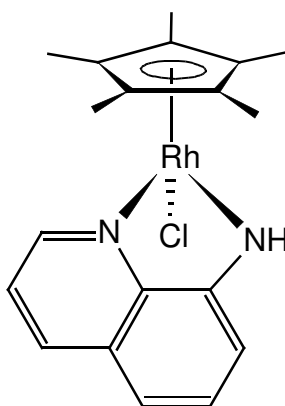
Kristalle eingesetzt, berechnet für (RhC<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Ber. % C 44.78, H 4.70, N 5.23

Gef. % C 44.51, H 5.12, N 5.34

#### 4.2.3.4 (Chinolin-8-yl-amido-*N,N'*)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (**19a**)

Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> (92.7 mg, 0.15 mmol) und HAmc (43.3 mg, 0.30 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die orangefarbene Lösung wird mit NEt<sub>3</sub> (46  $\mu$ L, 0.33 mmol) versetzt, wobei die Farbe nach dunkelrot bis rotbraun umschlägt. Nach 16 h Rühren bei RT und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wird **19** als orangeroter Feststoff erhalten. Die Analytik zeigt zwei isomere Produkte, welche nicht separiert werden können. Hierbei handelt es sich um **19a** sowie dimeres Bis(chinolin-8-yl- $\mu$ -amido-*N,N'*)bis( $\eta^5$ -Cp\*)dirhodium(III)-dichlorid (**19b**). Ähnlich verhält sich auch u. g. **21**.


 $C_{19}H_{22}N_2ClRh$ 

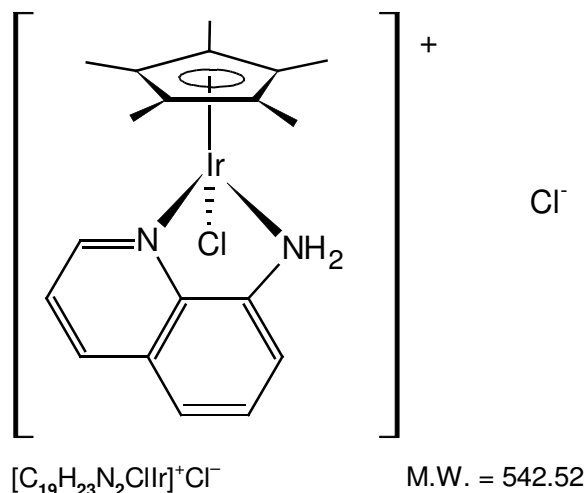
M.W. = 416.75

- $^1H$ -NMR: Zwei saubere Signalsätze im Verhältnis 1:1 (wie bei der analogen Iridium(III)-Verbindung **21**).  
 (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C): **19a**  $\delta$  = 8.82 (dd,  $^3J_{HH}$  = 4.86 Hz,  $^4J_{HH}$  = 0.84 Hz, 1H,  $H_{2a}$ ), 8.36 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.37 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.35 Hz, 1H,  $H_{4a}$ ), 8.24 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.18 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.22 Hz, 1H,  $H_{7a}$ ), 7.70 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.15 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.35 Hz, 1H,  $H_{5a}$ ), 7.64 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.26 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.04 Hz, 1H,  $H_{3a}$ ), 7.51 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.05 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 1H,  $H_{6a}$ ), 6.25 (s, 1H, NH), 1.84 (s, 15H,  $Cp^*_a$ );  
**19b**  $\delta$  = 10.63 (dd,  $^3J_{HH}$  = 4.92 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.24 Hz, 1H,  $H_{2b}$ ), 8.68 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.56 Hz,  $^4J_{HH}$  = 0.97 Hz, 1H,  $H_{7b}$ ), 8.35 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.34 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.27 Hz, 1H,  $H_{4b}$ ), 7.82 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.27 Hz,  $^3J_{HH}$  = 4.94 Hz, 1H,  $H_{3b}$ ), 7.62 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 1H,  $H_{6b}$ ), 7.31 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.16 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.03 Hz, 1H,  $H_{5b}$ ), 0.73 (s, 15H,  $Cp^*_b$ ).
- $^{13}C$ -NMR: Zwei Signalsätze (s.o), bei beiden sind  $^1J_{CRh}$ -Kopplungen zum  $Cp^*$  zu erkennen.  
 (67.93 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 157.5 ( $C_q$ ), 155.9 ( $C_H$ ), 151.2 ( $C_H$ ), 147.7 ( $C_q$ ), 138.7 ( $C_H$ ), 138.4 ( $C_H$ ), 129.7 ( $C_q$ ), 129.1 ( $C_H$ ), 128.8 ( $C_H$ ), 128.0 ( $C_H$ ), 124.7 ( $C_H$ ), 124.6 ( $C_q$ ), 124.6 ( $C_q$ ), 123.6 ( $C_H$ ), 123.44 ( $C_H$ ), 123.42 ( $C_H$ ), 123.40 ( $C_q$ ), 118.8 ( $C_H$ ), 95.9 (d,  $^1J_{CRh}$  = 8.1 Hz,  $Cp^*$ ), 93.7 (d,  $^1J_{CRh}$  = 7.7 Hz,  $Cp^*$ ), 9.38 ( $Cp^*$ ), 9.32 ( $Cp^*$ ).
- FAB-MS (NBA)  $m/z$  (%) = 381 (31% [ $M^+ - Cl$ ]), weitere Signale bei kleineren  $m/z$ , kein "sauberes" Spektrum.

IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3170 (w), 2977 (m), 2734 (m), 2676 (s), 2491 (w), 1576 (m), 1499 (s), 1465 (m), 1456 (m), 1377 (m), 1325 (s), 1275 (w), 1260 (m), 1171 (w), 1090 (s,b), 1028 (s,b), 832 (s), 793 (s), 726 (w), 604 (w), 581 (w).

#### 4.2.3.5 (8-Aminochinolin-*N,N'*)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-chlorid (**20**)

$\text{Ir}_2\text{Cl}_4\text{Cp}^*_2$  (120.2 mg, 0.15 mmol) und **HAMC** (43.8 mg, 0.30 mmol) werden in 5 mL frisch destilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die entstehende gelbe Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert ein gelber Feststoff. Für die Kristallzucht wird *n*-Pentan in eine Lösung von **20** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eindiffundiert.



Ausbeute: 147.6 mg, 0.272 mmol, 91%

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz, Methanol-*d*4, 25 °C)  $\delta$  = 9.16 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.08$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.40$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.12$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.98 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.44$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.12$  Hz, 1H, H<sub>5/7</sub>), 7.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.64$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.08$  Hz, 1H, H<sub>5/7</sub>), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 5.08$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.56$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.44$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 1.80 (s, 15H, Cp\*).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.52 MHz, Methanol-*d*4, 25 °C)  $\delta$  = 153.4 (C<sub>2</sub>), 147.3 (C<sub>8</sub>), 139.8 (C<sub>8A</sub>), 139.1 (C<sub>4</sub>), 129.9 (C<sub>4A</sub>), 129.5 (C<sub>6</sub>), 128.7 (C<sub>3</sub>), 127.3 (C<sub>5</sub>), 124.6 (C<sub>7</sub>), 87.8

(Cp\*), 8.1 (Cp\*).

FAB-MS:  $m/z$  (%) = 507 (44% [M<sup>+</sup>]), 471 (100% [M<sup>+</sup> - HCl])

IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3381 (m, br), 3117 (w), 2962 (w), 2910 (w), 2766 (m), 2514 (w), 1626 (w), 1590 (m), 1575 (m), 1507 (s), 1473 (m), 1458 (m), 1385 (m), 1372 (m), 1321 (m), 1262 (m), 1212 (w), 1159 (w), 1085 (s), 1031 (s), 829 (s), 783 (m), 765 (m), 731 (m), 700 (w), 575 (w), 523 (w), 504 (w).

berechnet für IrCp\*Cl<sub>2</sub>(HAMc) · ½ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, siehe Kristallstruktur.

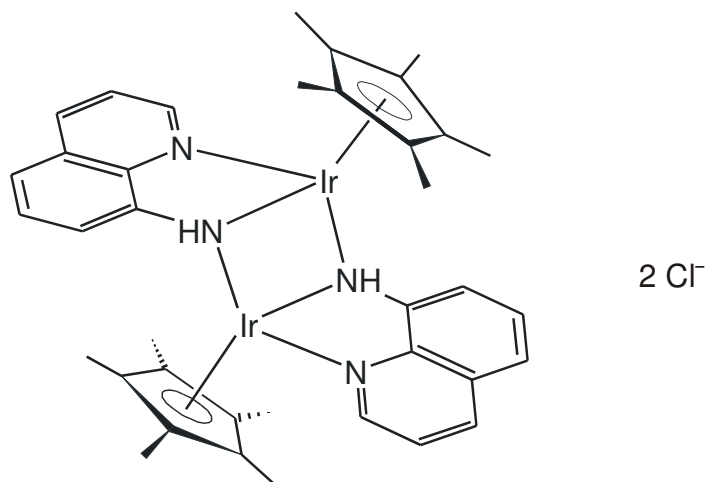
Ber. % C 40.06, H 4.14, N 4.79

Gef. % C 39.12, H 4.13, N 4.68

#### 4.2.3.6 Bis{(chinolin-8-yl- $\mu_2$ -amido-*N,N*)( $\eta^5$ -Cp\*)iridium(III)}-dichlorid (21b)

Ir<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> (119.7 mg, 0.15 mmol) und HAMc (43.4 mg 0.30 mmol) werden in 5 mL destilliertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die gelbe Lösung wird unter Rühren mit NEt<sub>3</sub> (45  $\mu$ L, 0.30 mmol) versetzt, wobei die Farbe sofort nach dunkelviolett umschlägt. Man lässt über Nacht bei RT weiterrühren, nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wird **21** als brauner Feststoff erhalten. Für die Kristallzucht wird *n*-Pentan in eine Lösung des Feststoffs in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT eindiffundiert. Es sind sowohl orangefarbene als auch violette Kristalle entstanden. Die Kristallstruktur wird aus der orangen Modifikation **21b** ermittelt, die violetten Kristalle, vermutlich monomeres IrCp\*(AMQ)Cl (**21a**), erweisen sich leider als nicht messbar.





M.W. = 1109.12

 $^1\text{H-NMR}$ :

Zwei Signalsätze (a und b) im Verhältnis 100 : 75 durch monomeres und dimeres Produkt wie bei Rhodium(III) (**19a,b**).

(400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) **21a**  $\delta$  = 8.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.12$  Hz, 1H,  $\text{H}_{2a}$ ), 8.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.40$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4a}$ ), 7.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.36$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.08$  Hz, 1H,  $\text{H}_{3a}$ ), 7.62 (br, 1H,  $\text{H}_{7a}$ ), 7.52 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.00$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.68$  Hz, 1H,  $\text{H}_{6a}$ ), 7.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.08$  Hz, 1H,  $\text{H}_{5a}$ ), 1.78 (s, 15H,  $\text{Cp}^*_a$ );

**21b**  $\delta$  = 10.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.08$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.08$  Hz, 1H  $\text{H}_{2b}$ ), 8.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.44$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4b}$ ), 8.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.08$  Hz, 1H,  $\text{H}_{7b}$ ), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{6b}$ ), 7.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.12$  Hz, 1H,  $\text{H}_{5b}$ ), 7.23 (br, 1H,  $\text{H}_{3b}$ ), 0.75 (s, 15H,  $\text{Cp}^*_b$ ).

 $^{13}\text{C-NMR}$ :

(400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 157.7 ( $\text{C}_{2b}$ ), 156.0 ( $\text{C}_{2a}$ ), 149.5 (mehrere  $\text{C}_q$ ), 147.5 ( $\text{C}_q$ ), 138.3 ( $\text{C}_{4a}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{4b}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{Hb}}$ ), 129.7 ( $\text{C}_{\text{Ha}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{Hb}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{Ha}}$ ), 123.4 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 120.5 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 87.0 ( $\text{Cp}^*_b$ ), 86.5 ( $\text{Cp}^*_a$ ), 9.0 ( $\text{Cp}^*_a$ ), 8.8 ( $\text{Cp}^*_b$ ).

FAB-MS:

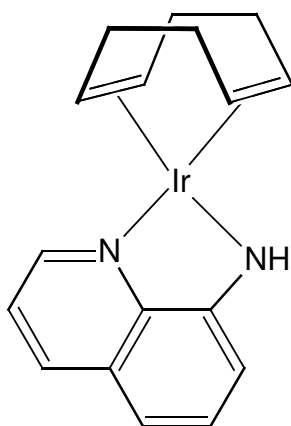
$m/z$  (%) = 977 (0.3% [ $\text{Ir}_2\text{ClCp}^*2(\text{AMC})_2^+$ ]), 471 (100% [ $\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{AMC})^+$ ])

IR:

(KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3419 (m,b), 2964 (m), 2677 (w), 2493 (w), 1624 (w), 1579 (w), 1505 (m), 1468 (m), 1397 (w), 1376 (m), 1317 (m), 1261 (s), 1088 (s), 1024 (s), 801 (s), 731 (w), 609 (w), 590 (w), 524 (w).

4.2.3.7 (Chinolin-8-yl-amido-*N,N'*)( $\eta^4$ -cyclooctadien)iridium(I) (22)

$\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2$  (100.8 mg, 0.15 mmol) und **HAmC** (43 mg, 0.30 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu dieser intensiv violett gefärbten Lösung wird  $\text{NEt}_3$  (44  $\mu\text{L}$ , 0.33 mmol) zugetropft und bei RT 16 h gerührt. Die jetzt violett-blaue Lösung wird im Feinvakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mit EtOH ( $2 \times 3$  mL) ausgerührt, jeweils vom Rückstand abzentrifugiert und die Lösung verworfen. Der gebildete Komplex ist in EtOH merklich löslich. Nach Trocknen im Feinvakuum bleibt ein violetter Feststoff zurück. Kristalle werden aus dem NMR-Röhrchen (langsameres Verdunsten von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT) erhalten.

 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Ir}$ 

M.W. = 443.56

Ausbeute: 82 mg, 0.185 mmol, 61%

$^1\text{H-NMR}$ : (270MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  = 8.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.26$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 8.19 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.05$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7.42 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 6.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 5.69 (br, 1H, NH), 4.10–4.14 (m, 2H, cod), 3.71–3.74 (m, 2H, cod), 2.22–2.28 (m, 4H, cod), 1.72–1.88 (m, 4H, cod)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (67.93 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C)  $\delta$  = 160.43 ( $\text{C}_8$ ), 145.82 ( $\text{C}_2$ ), 139.28 ( $\text{C}_4$ ), 130.72 ( $\text{C}_{8\text{A}}$ ), 130.53 ( $\text{C}_6$ ), 128.62 ( $\text{C}_{4\text{A}}$ ), 120.86 ( $\text{C}_3$ ), 110.71 ( $\text{C}_5$ ), 109.68 ( $\text{C}_7$ ), 63.99 (cod), 53.62 (cod), 32.07 (cod), 30.86 (cod).

- DEI-MS:  $m/z$  (%) = 444 (100%  $[M^+]$ ), Zersetzungskaskade mit Abspaltung kleiner CH Fragmente (cod-typisch) erkennbar, 336 (15%  $[\text{Ir}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)^+]$ ), 144 (14%  $[\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2^+]$ ).
- IR: (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3410 (m,br), 2968 (m), 2867 (m), 2821 (m), 1640 (w), 1588 (m), 1573 (s), 1506 (vs), 1468 (s), 1425 (w), 1381 (s), 1348 (s), 1321 (w), 1259 (w), 1237 (w), 1169 (w), 1154 (w), 1112 (m), 1102 (m), 1000 (m), 964 (w), 889 (m), 809 (m), 802 (m), 768 (m), 747 (w), 726 (s), 658 (m), 558 (m), 536 (m), 439 (w), 408 (m).

#### 4.2.4 Komplexe mit 2-Diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin (PPMA)

##### 4.2.4.1 Ligandsynthese und Charakterisierung

Die Synthese des Liganden erfolgt analog zu einer einer Literaturvorschrift von Larock<sup>[160]</sup> – dort wird 2-Iodanilin methyliert – ausgehend von 2-Bromanilin über doppelte Methylierung am Stickstoff und anschließenden Austausch von Brom gegen die  $-\text{PPh}_2$ -Gruppe. Als Nebenprodukt der ersten Stufe tritt einfach methyliertes 2-Brom-*N*-methylanilin auf.

Dimethylsulfat ( $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ) ist **krebserregend**, und geruchlos; die Funktion des Abzugs und der Kühlung beim Erhitzen der u.g. Lösung unter Rückfluß muss also definitiv sicher gestellt sein, die Reaktion mit  $\text{NH}_3$  dient zur Vernichtung von  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ , die hierbei entstehenden Produkte sind beim weiteren Arbeiten ebenfalls zu beachten.

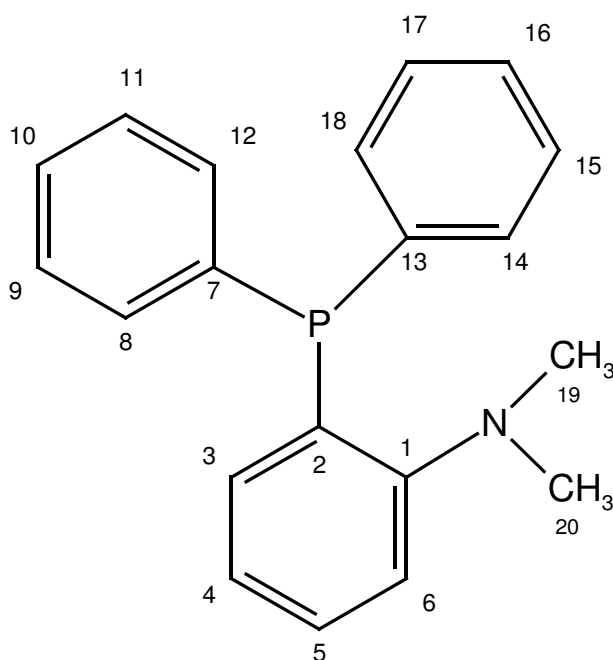
2-Bromanilin (8.64 g, 50.2 mmol) wird in einer Mischung aus 40 mL EtOH und 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10.78 g, 101.7 mmol) und  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (19.34 g, 153.4 mmol) versetzt, die mit einem Magnetrührer gerührte Mischung wird unter Rückfluß 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird mit 30 mL einer konzentrierten wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt, 30 min bei RT gerührt und nachfolgend die Reaktionsmischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 50$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert, das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60) vom schneller eluierten 2-Brom-*N*-Methylanilin abgetrennt. Durch unsaubere Trennung von diesem Nebenprodukt ging ein Teil der Ausbeute an 2-Brom-*N,N*-Dimethylanilin verloren.

---

Ausbeute:	7.16 g, 35.8 mmol, 71%
$^1\text{H-NMR}$ :	(270 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) $\delta$ = 7.54 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, $\text{H}_3$ ), 7.25 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.05$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, $\text{H}_5$ ), 7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.05$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, $\text{H}_6$ ), 6.88 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, $\text{H}_4$ ), 2.79 (s, 6H, Me).
IR:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\tilde{\nu}$ = 1587 (m), 1481 (s), 1455 (w), 1319 (m), 1185 (w), 1161 (w), 1117 (w), 1047 (m), 1025 (s), 945 (m), 651 (m), 562 (w), 541 (w).

Zu einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Lösung des so erhaltenen Brom-*N,N*-dimethylanilin (6.40 g, 32 mmol) in 13 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird innerhalb von 15 min eine 1.47M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (21.8 mL, 32.1 mmol) zugetropft. Dabei lässt man die Temperatur der Lösung nicht über  $-20$  °C steigen. Während des Zutropfens bildet sich eine orangefarbene Suspension. Diese lässt man 1 h weiter rühren, wobei sie sich von  $-20$  °C bis nahe RT erwärmt, kühlt dann wieder auf  $-40$  °C und versetzt bei dieser Temperatur tropfenweise (!) mit Diphenylchlorphosphan (7.16 mL, 90% Gehalt, 35 mmol) (ca. 25 min). Die Reaktionsmischung lässt man anschließend auf RT erwärmen (1h), es wird mit 50 mL Wasser versetzt (anfangs vorsichtig!), in der wässrigen Phase ein nur leicht alkalischer pH-Wert eingestellt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 60$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es resultiert ein Rohprodukt (11.6 g), in welchem sich noch große Mengen Nebenprodukte befinden, u.a. nicht abreagiertes Brom-*N,N*-dimethylanilin und  $\text{PPh}_2\text{-P(O)Ph}_2$ . Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) liefert schließlich farbloses **PPMA**, wobei Das  $\text{PPh}_2\text{-P(O)Ph}_2$  schneller und Brom-*N,N*-dimethylanilin langsamer als **PPMA** eluiert werden.

Die beiden Phenylgruppen ( $-\text{PPh}_2$ ) bilden in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe jeweils ein AA'BB'CX-Spinsystem. Die Signale dieser Protonen sind daher stets als Multipllett ("m") angegeben. Die Zuordnung wird durch Signalgestalt, selektives Entkoppeln durch Einstrahlen der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz und Korrelation mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen erreicht.


 $C_{20}H_{20}NP$ 

M.W. = 305.35

 2-(Diphenylphosphanyl)-*N,N*-dimethylanilin (**Ppma**)

Ausbeute: 4.09 g, 13.4 mmol, 42%

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 7.28–7.34 (m, 7H,  $\text{H}_5$ , *o*-Ph, *p*-Ph), 7.19–7.26 (m, 5H,  $\text{H}_3$ , *m*-Ph), 6.97 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.64$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.28$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.28$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 0.52$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.75 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.64$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 3.72$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 2.59 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.52 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = 158.17 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 19.2$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 138.55 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz,  $\text{C}_7\text{C}_{13}$ ), 134.72 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 134.11 ( $\text{C}_3$ ), 133.81 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.6$  Hz,  $\text{C}_8\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{C}_{18}$ ), 129.95 ( $\text{C}_5$ ), 128.37 ( $\text{C}_{10}\text{C}_{16}$ ), 128.32 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz,  $\text{C}_9\text{C}_{11}\text{C}_{15}\text{C}_{17}$ ), 124.48 ( $\text{C}_4$ ), 120.73 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 45.29 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz,  $\text{C}_{19}\text{C}_{20}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$ : (109.36 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C)  $\delta$  = -13.66

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 305 (45% [ $\text{M}^+$ ]), 290 (11% [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]), 275 (4% [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$ ]), 261 (7% [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{Me})_2$ ]), 214 (100% [ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PN}^+$ ]), 183 (28% [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$ ]), 136 (27% [ $\text{PC}_6\text{H}_4\text{NCH}_3^+$ ]).

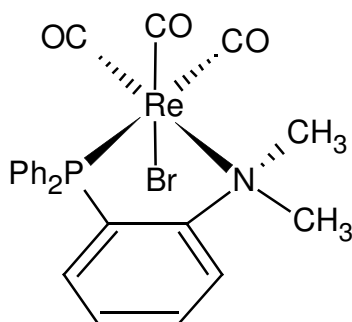
IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\tilde{\nu}$  = 3052 (m), 2983 (m), 2942 (w), 2867 (w), 2827 (m), 2784 (m), 1581 (m), 1567 (w), 1477 (s), 1453 (m), 1434 (s), 1305 (w), 1187 (w), 1155 (m), 1121 (w), 1093 (w), 1062 (w), 1044 (w), 1027 (w), 998 (w), 942 (m), 893 (w), 564 (w).

Ber. % C 78.65, H 6.61, N 4.59

Gef. % C 77.75, H 6.58, N 4.49

#### 4.2.4.2 Bromotricarbonyl(2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)rhenium(I) (23)

Re(CO)<sub>5</sub>Br (61 mg, 0.15 mmol) und P<sub>2</sub>MA (46 mg, 0.15 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenk-Rohr 4 d auf 80 °C erwärmt. Das Lösemittel wird entfernt, der zurückbleibende farblose Feststoff analysiert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan erhalten.



C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>PBrRe

M.W. = 655.49

Ausbeute: 93 mg, 0.142 mmol, 95%

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 7.86 (m, 2H, H<sub>8</sub>H<sub>12</sub>), 7.57 (m, 2H, H<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.47 (m, 4H, H<sub>9</sub>H<sub>11</sub>H<sub>14</sub>H<sub>18</sub>), 7.29–7.44 (m, 5H, H<sub>5</sub>H<sub>10</sub>H<sub>15</sub>H<sub>16</sub>H<sub>17</sub>), 7.12 ("dd"<sub>br</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (100.52 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$  = 193.93 (d, <sup>2</sup>J<sub>90°CP</sub> = 7.2 Hz, CO), 192.88 (d, <sup>2</sup>J<sub>180°CP</sub> = 69.5 Hz, CO), 190.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>90°CP</sub> = 7.2 Hz, CO), 160.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.3

Hz, C<sub>1</sub>), 135.34 (d,  $^2J_{CP} = 11.0$  Hz, C<sub>8</sub>C<sub>12</sub>), 135.33 (s, C<sub>3</sub>), 133.01 (d,  $^4J_{CP} = 1.3$  Hz, C<sub>5</sub>), 132.82 (d,  $^2J_{CP} = 11.5$  Hz, C<sub>14</sub>C<sub>18</sub>), 131.40 (d,  $^4J_{CP} = 2.4$  Hz, C<sub>10</sub>), 130.81 (d,  $^4J_{CP} = 2.9$  Hz, C<sub>16</sub>), 129.08 (d,  $^3J_{CP} = 10.1$  Hz, C<sub>9</sub>C<sub>11</sub>), 128.63 (d,  $^3J_{CP} = 10.5$  Hz, C<sub>15</sub>C<sub>17</sub>), 127.32 (d,  $^3J_{CP} = 5.7$  Hz, C<sub>4</sub>), 120.34 (d,  $^3J_{CP} = 9.1$  Hz, C<sub>6</sub>), 63.25 (CH<sub>3</sub>), 54.28 (d,  $^{3/4}J_{CP} = 2.4$  Hz, CH<sub>3</sub>). Die drei weiteren quartären C-Atome sind nicht eindeutig zuzuordnen.

$^{31}\text{P-NMR}$ : (161.83 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta = 20.65$

DEI-MS: m/z (%) = 655 (20% [M<sup>+</sup>]), 627 (81% [M<sup>+</sup> – CO]), 599 (7% [M<sup>+</sup> – 2 CO]), 571 (74% [M<sup>+</sup> – 3 CO]), 541 (17% [ReBr(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>P)<sup>+</sup>]), 491 (16% [Re(P<sub>PMA</sub>)<sup>+</sup> – H]), 305 (49% [P<sub>PMA</sub><sup>+</sup>]), 214 (100% [Ph<sub>2</sub>PNMe<sup>+</sup>]).

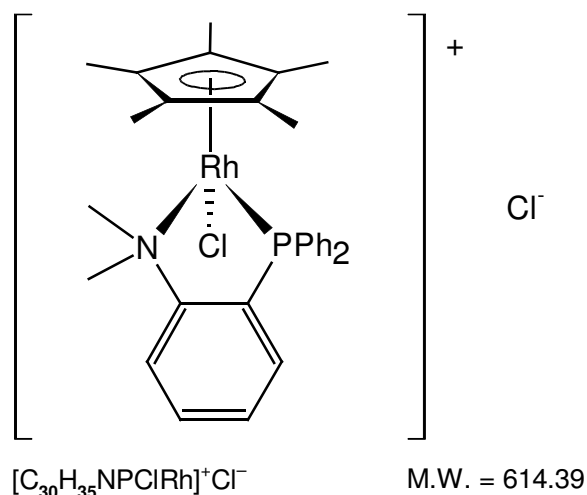
IR: (Toluol)  $\tilde{\nu} = 2030$  (vs), 1939 (vs), 1899 (vs), 1585 (w), 1468 (m), 1436 (m), 1261 (m), 1098 (m), 909 (w), 769 (m), 645 (w), 619 (w), 543 (w), 532 (m), 517 (w).

Ber. % C 42.14 H 3.08, N 2.14

Gef. % C 42.51 H 3.34, N 2.03

#### 4.2.4.3 Chloro(2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)rhodium(III)-chlorid (24)

Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> (62 mg, 0.10 mmol) und P<sub>PMA</sub> (61 mg, 0.20 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, wobei die anfängliche Trübung nach längerem Rühren unter Argon bei RT aufklart. Nach 18 h wird die rote Lösung vom Lösemittel befreit und der zurückbleibende orangerote Feststoff im Feinvakuum getrocknet und analysiert.



Ausbeute: quantitativ

$^1H$ -NMR: ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 7.80 (m, 2H,  $H_8H_{12}$ ), 7.73 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz,  $^4J_{HP} = 5.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 0.7$  Hz, m, 1H,  $H_6$ ), 7.57–7.65 (m, 3H,  $H_4H_{14}H_{18}$ ), 7.49–7.56 (m, 4H,  $H_5H_9H_{10}H_{11}$ ), 7.39 (ddd,  $^3J_{HP} = 9.8$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.5$  Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.29–7.37 (m, 3H,  $H_{15}H_{16}H_{17}$ ), 3.60 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.22 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.63 (d,  $^4J_{HP} = 3.6$  Hz, 15H, Cp\*).

$^{13}C$ -NMR: ( $CD_2Cl_2$ , 100.63 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 159.35 (d,  $^2J_{CP} = 16.1$  Hz,  $C_1$ ), 135.49 (d,  $^2J_{CP} = 10.6$  Hz,  $C_8C_{12}$ ), 133.99 (d,  $^2J_{CP} = 2.0$  Hz,  $C_3$ ), 133.79 (d,  $^1J_{CP} = 20.1$  Hz,  $C_2$ ), 133.03 (d,  $^2J_{CP} = 10.4$  Hz,  $C_{14}C_{18}$ ), 132.90 (s,  $C_5$ ), 132.74 (d,  $^4J_{CP} = 2.9$  Hz,  $C_{10}$ ), 132.45 (d,  $^4J_{CP} = 2.9$  Hz,  $C_{16}$ ), 130.30 (dd,  $^1J_{CP} = 47.8$  Hz,  $^2J_{CRh} = 1.6$  Hz,  $C_7$ ), 129.61 (d,  $^3J_{CP} = 10.6$  Hz,  $C_9C_{11}$ ), 128.90 (d,  $^3J_{CP} = 11.5$  Hz,  $C_{15}C_{17}$ ), 128.62 (d,  $^3J_{CP} = 6.7$  Hz,  $C_4$ ), 125.78 (dd,  $^1J_{CP} = 56.0$  Hz,  $^2J_{CRh} = 1.0$  Hz,  $C_{13}$ ), 120.83 (d,  $^3J_{CP} = 9.2$  Hz,  $C_6$ ), 101.36 (dd,  $^1J_{CRh} = 6.7$  Hz,  $^2J_{CP} = 2.8$  Hz, Cp\*), 60.56 ( $CH_3$ ), 54.28 ( $CH_3$ ), 9.54 (d,  $^3J_{CP} = 1.0$  Hz).

$^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ , 162.00 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 44.08 (d,  $^1J_{PRh} = 146.3$  Hz)

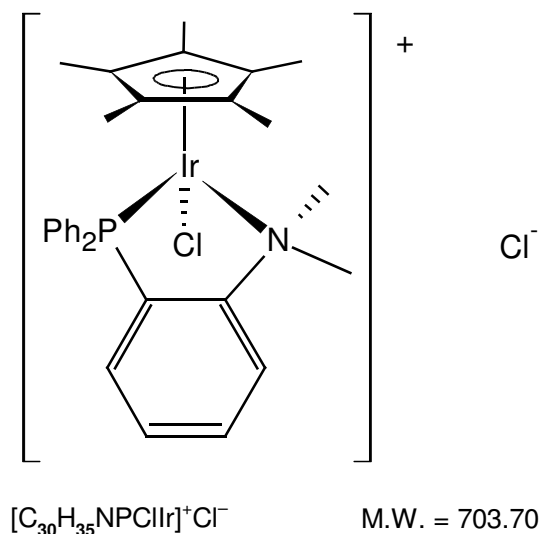
FAB-MS: (NBA)  $m/z$  (%) = 578 (100% [ $M^+$ ]), 542 (15% [ $M^+ - HCl$ ]), 360 (45% [ $RhCp^*C_6H_4NPH$ ]).

IR: ( $CH_2Cl_2$ )  $\tilde{\nu}$  = 3285 (m, br), 3050 (m), 2952 (m), 1579 (m), 1475 (s), 1439 (s), 1377 (m), 1156 (w), 1094 (s), 1020 (m), 912 (m), 770 (m).



**4.2.4.4 Chloro((2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)iridium(III)-chlorid (25)**

$\text{Ir}_2\text{Cl}_4\text{Cp}^*_2$  (120.5 mg, 0.15 mmol) und **PPMA** (91.8 mg, 0.30 mmol) werden in 5 mL destilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die orangefarbene Lösung 18 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt, es bleibt ein gelber Feststoff zurück, der im Feinvakuum getrocknet wird.



Ausbeute: 204 mg, 0.29 mmol, 97%

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 7.86 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.65$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 5.40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.59$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.72 (m, 2H,  $\text{H}_8\text{H}_{12}$ ), 7.42–7.64 (m, 8H), 7.31–7.39 (m, 3H), 3.78 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ), 3.53 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ), 1.63 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.93 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 161.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.3$  Hz,  $\text{C}_1$ ), 135.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}_8\text{C}_{12}$ ), 134.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.03$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 133.4 ( $\text{C}_5$ ), 132.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{C}_{14}\text{C}_{18}$ ), 132.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_{10}$ ), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_{16}$ ), 131.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.9$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 129.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 58.9$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 129.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz,  $\text{C}_9\text{C}_{11}$ ), 129.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 128.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{C}_{17}$ ), 124.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 65.6$  Hz,  $\text{C}_{13}$ ), 120.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.60$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 94.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 64.3 ( $\text{N-CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{N-CH}_3$ ), 9.1 ( $\text{Cp}^*$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 21.0

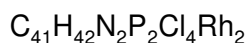
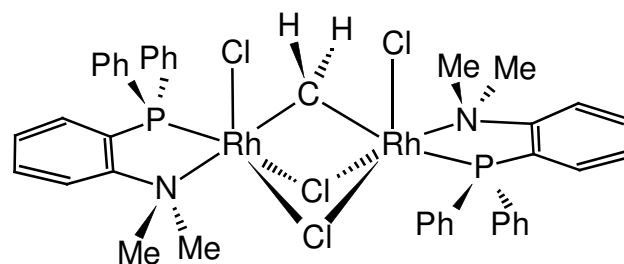
---

FAB-MS:	(NBA) $m/z$ (%) = 668 (100% [ $\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{P}_{\text{PMA}})^+ = \text{M}^+$ ]), 632 (10% [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ])
IR:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 1574 (m), 1462 (m), 1436 (s), 1376 (m), 1261 (s), 1186 (w), 1094 (s), 1024 (s), 903 (m), 801 (s), 749 (w), 697 (s), 609 (w), 545 (s), 501 (s).

#### 4.2.4.5 ( $\mu_2$ -Methyliden)bis(chloro( $\mu_2$ -chloro)(2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)rhodium(III))-dichlorid (**26b**)

[RhCl(cod)]<sub>2</sub> (147.9 mg, 0.3 mmol) und **P**<sub>PMA</sub> (183.2 mg, 0.6 mmol) werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT 24 h gerührt. In einem zuvor durchgeführten gleichartigen Ansatz wurde die Abspaltung von cod beobachtet. Deshalb wird trocken gezogen, der gelbe, schaumartige Rückstand mit *n*-Hexan digeriert, und gelbes unlösliches **26** durch Zentrifugieren der Suspension abgetrennt. Die leicht gelbliche *n*-Hexan-Lösung wird verworfen, nochmals auf gleiche Weise digeriert und der Rückstand im Feinvakuum 2 h getrocknet. Dann wird mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die entstehende gelbe Lösung 4 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit zeigt ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zwei Signale mit <sup>103</sup>Rh-Kopplungen bei 22.5 ppm (75%) und 52.5 ppm (25%) an. Ersteres wird **26b** zugeordnet, das zweite Signal wurde bereits im vorhergehenden Ansatz auch kurz nach Beginn der Reaktion beobachtet, es handelt sich vermutlich um das Signal des zunächst gebildeten Rh<sup>I</sup>-Komplexes [Rh( $\mu$ -Cl)(**P**<sub>PMA</sub>)<sub>2</sub>] (**26a**). Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist ebenfalls die an Luft zunehmende Bildung eines Singulett-Signals bei 25.0 ppm zu erkennen (etwa 5% Intensität nach 4 h Exposition im normal verschlossenen NMR-Röhrchen). Dieses Signal ist einem Zersetzungsprodukt, vermutlich dem freien Phosphoran **O**=**P**<sub>PMA</sub>, zuzuordnen, nach 5 d zeigt dieses NMR-Röhrchen nur noch dieses eine Signal. Das folglich luftempfindliche **26b** kann allerdings unter Argon relativ problemlos gehandhabt werden. Es gelang jedoch nicht, eine analysenreine Probe zu erhalten, da stets noch nicht oxidiertes **26a** und etwas **O**=**P**<sub>PMA</sub>, enthalten war. Kristalle wurden aus der Lösung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (NMR-Röhrchen) durch vorsichtiges Überschichten mit *n*-Pentan erhalten. Das NMR-Röhrchen war also ca. 4 h der Raumluft ausgesetzt, es wurde nach der Beobachtung des oben angesprochenen 5%igen Signals von **O**=**P**<sub>PMA</sub> in ein Schlenkrohr gestellt, das mehrmals vorsichtig und abwechselnd leicht evakuiert und mit Argon wieder befüllt wurde. Dann wurde in diesem Schlenk-Rohr mit entgastem, destilliertem *n*-Pentan überschichtet. Im NMR-Röhrchen kristallisierten nach 3 d große,

rotorange-farbene Kristalle von **26b**. Der Versuch, solche aus stets unter Schutzgas gehaltener Lösung zu erhalten, war leider bislang nicht erfolgreich, der in diesem Absatz beschriebene Reaktionsverlauf ist reproduzierbar. Kristalle von **26b** zeigen im Massenspektrometer verschiedenartige Zersetzungspfade, je nach verwendetem Lösemittel zur Einbringung ins Spektrometer.



M.W. = 972.35

Ausbeute:

n. a.

$^1\text{H-NMR}$ :

Eine Integration und vollständige Zuordnung der Signale war aufgrund der Überlappung durch Nebenprodukte nicht möglich, angegeben sind nur vermutlich zu **26b** (aufgrund von Intensitätsvergleichen) gehörende Signale.

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 7.57 (m, *o*-Ph), 7.24 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.96$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 4.68$  Hz,  $J = 0.7$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.15 (ddd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.03 (tdd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 2.48$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.08$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 4.13 (s, br,  $\mu\text{-CH}_2$ ), 2.31 (s,  $\text{NMe}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ :

Zuordnung der nicht angegebenen Signale wegen Nebenprodukt-Signalen nicht möglich.

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.52 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 159.05 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz,  $\text{C}_q$ ), 131.49 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, *o*-Ph), 130.97 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, *p*-Ph), 128.12 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz, *m*-Ph), 124.15 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz,  $\text{C}_\text{H}$ ), 122.93 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.7$  Hz,  $\text{C}_\text{H}$ ), 78.64 (br,  $\mu\text{-CH}_2$ ), 45.51 ( $\text{CH}_3$ ), 31.03 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 52.6 ( $^1J_{\text{PRh}} = 188$  Hz, 25%, **26a**), 25.0 (s, 4%,

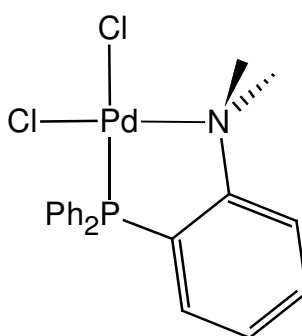
O=P<sub>PMA</sub>), 22.6 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 143 \text{ Hz}$ , 71%, **26b**).

DEI-MS: (aus Aceton)  $m/z$  (%) = 972 (0.3% [ $\text{M}^+$ ]), 322 (89% [ $\text{HO-P}_{\text{PMA}}^+$ ]), 230 (100% [ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NOP}^+$ ]).  
 (aus  $\text{CHCl}_3$ )  $m/z$  (%) = 322 (27% [ $\text{HO-P}_{\text{PMA}}^+$ ]), 307 (100% [ $\text{H}_2\text{PP}_{\text{PMA}}^+$ ]), 230 (32% [ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NOP}^+$ ]), 216 (86% [ $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NP}^+$ ]), 91 (51% [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]), 78 (36% [ $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ]).

FAB-MS: (NBA)  $m/z$  (%) = 972 (0.3% [ $\text{M}^+$ ]), 713 (10% [ $\text{Rh}(\text{P}_{\text{PMA}})_2^+$ ]), 322 (100% [ $\text{HO-P}_{\text{PMA}}^+$ ]).

#### 4.2.4.6 Dichloro(2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)palladium(II) (**27**)

$\text{PdCl}_2$  (53.7 mg, 0.30 mmol) und  $\text{P}_{\text{PMA}}$  (184.8 mg, 0.60 mmol) werden in 5 ml destilliertem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag, der mit *n*-Hexan digeriert wird, um überschüssiges  $\text{P}_{\text{PMA}}$  zu entfernen. Nach Zentrifugieren wird die *n*-Hexan-Lösung verworfen, und der Rückstand **27** im Feinvakuum getrocknet. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden aus einer Lösung von **27** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten. Die Vergleichswerte mit der Literatur<sup>[81]</sup> sind angegeben.



$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NPCl}_2\text{Pd}$

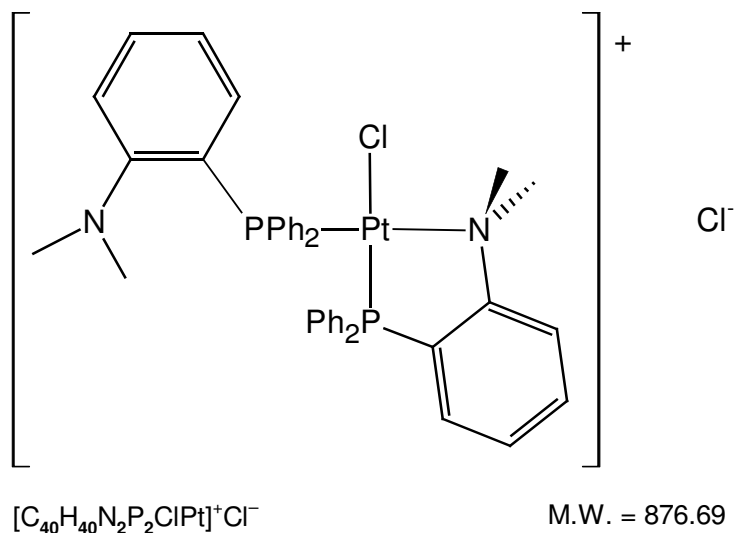
M.W. = 482.68

Ausbeute:	109 mg, (0.23 mmol, 87%).
$^1\text{H-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C) $\delta$ = 7.78 (m, 4H, $\text{H}_8\text{H}_{12}$ und $\text{H}_{14}\text{H}_{18}$ ), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H, $\text{H}_3$ ), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.1 Hz, 1H, $\text{H}_6$ ), 7.60 (m, 2H, $\text{H}_{10}\text{H}_{16}$ ), 7.49 (m, 4H, $\text{H}_9\text{H}_{11}$ und $\text{H}_{15}\text{H}_{17}$ ), 7.43 (m 1H, $\text{H}_5$ ), 7.38 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H, $\text{H}_4$ ), 3.50 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.53 MHz, 25 °C) $\delta$ = 161.05 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.3 Hz, $\text{C}_1$ ), 134.73 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, $\text{C}_3$ ), 133.84 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.50 Hz, $\text{C}_8\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{C}_{18}$ ), 133.64 ( $\text{C}_5$ ), 132.44 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, $\text{C}_{10}\text{C}_{16}$ ), 130.31 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.7 Hz, $\text{C}_4$ ) 129.14 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, $\text{C}_9\text{C}_{11}\text{C}_{15}\text{C}_{17}$ ), 128.54 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 62.3 Hz, $\text{C}_2$ ), 127.92 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 62.8 Hz, $\text{C}_7\text{C}_{13}$ ), 122.61 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, $\text{C}_6$ ), 55.37 (N- $\text{CH}_3$ ). gemäß Literatur <sup>[88]</sup> : $\delta$ = 55.6 (N- $\text{CH}_3$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 161.83 MHz, 25 °C) $\delta$ = 42.51
DEI-MS:	$m/z$ (%) = 446 (0.6% [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]), 411 (3.5% [ $\text{PdP}_{\text{PMA}}^+$ ]), 305 (48% [ $\text{P}_{\text{PMA}}^+$ ]), 214 (100% [ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NP}^+$ ]).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2829 (w), 2784 (w), 1627 (m, br), 1581 (m), 1474 (s), 1454 (w), 1433 (s), 1311 (w), 1262 (m), 1186 (w), 1143 (w), 1098 (s), 1065 (w), 1026 (w), 997 (w), 932 (w), 905 (w), 802 (m), 771 (s), 745 (s), 692 (s), 552 (m), 531 (m), 501 (s). Literatur: 340 (br,vs) und 290 (br,vs) für M-Cl in CsBr, bei 2750–2800 keine $\nu(\text{NMe}_2)$ im Komplex.
UV/VIS:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 279 (9405) Literatur: 276 (7350).

#### 4.2.4.7 Chloro( $\text{PPMA-N,P}$ )(2-diphenylphosphanyl- $N,N$ -dimethylanilin- $P$ )platin(II)-chlorid (28a)

Wasserfreies  $\text{PtCl}_2$  (79.7 mg, 0.30 mmol) und  $\text{PPMA}$  (183.2 mg, 0.60 mmol) werden in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 3 d bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum erhält man einen schmutzig-weißen, amorphen Feststoff. Dieser wird erneut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, beim Eindiffundieren von  $n$ -Pentan scheidet sich aus der Lösung innerhalb von 2 d ein farbloses Öl ab. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und verworfen, da sich in ihr

keine wägbare Substanzmenge befindet, das Öl wird nochmals in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, bei  $-20\text{ °C}$  kristallisieren aus dieser Lösung farblose Einkristalle von **28a**, die als Feststoff an Luft keine Zeichen von Zersetzung zeigen.



Ausbeute: 234 mg, 0.26 mmol, 89%

$^1\text{H-NMR}$ : völlig überlagerter aromatischer Bereich, verbreiterte Signale ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz,  $25\text{ °C}$ ):  $\delta = 7.4\text{--}7.7$  (m, 7H),  $7.28\text{--}7.35$  (m, 3H),  $7.10\text{--}7.24$  (br, 5H),  $3.67$  (br, 3H, Me),  $2.26$  (br, 3H, Me),

$^{13}\text{C-NMR}$ : alle Signale ebenfalls stark (Halbwertsbreite ca. 20 Hz!) verbreitert, Lösemittelsignal scharf. ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.52 MHz,  $25\text{ °C}$ ):  $\delta = 158.6$  ( $\text{C}_{1\text{A}}$ ),  $157.3$  ( $\text{C}_{1\text{B}}$ ),  $136.4$ ,  $135.2$ ,  $133.0\text{--}134.0$  (mehrere Signale),  $131.9$ ,  $131.0$ ,  $129.7$  (mehrere Signale),  $127\text{--}128$  (mehrere Signale),  $126.2$ ,  $124.3$ ,  $123.1$ ,  $56.7$  ( $\text{CH}_3$ ),  $47.4$  ( $\text{CH}_3$ )

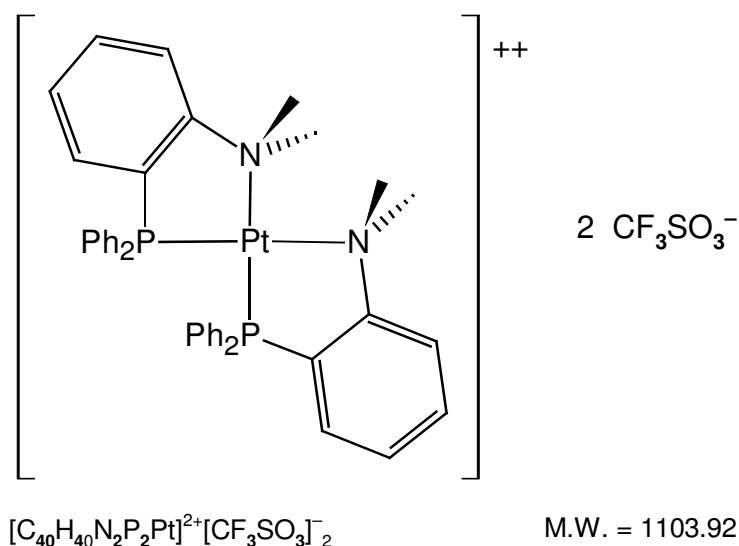
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.36 MHz,  $25\text{ °C}$ ):  $\delta = 1.81$  ("t",  $^1J_{\text{PPt}} = 1713\text{ Hz}$ ,  $\text{P}_{\text{chelate}}$ ),  $24.87$  ("t",  $^1J_{\text{PPt}} = 1938\text{ Hz}$ ); Aufspaltung durch  $^2J_{\text{PP}}$  um ca. 10-15 Hz sichtbar, aber durch Signalbreite "verrauscht".

FAB-MS:  $m/z$  (%) = 842 (100% [ $\text{M}^+$ ]), 805 (9% [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ]), 537 (8% [ $\text{PtH}(\text{P}_{\text{PMA}})\text{Cl}$ ]), 498 (13% [ $\text{PtP}_{\text{PMA}} - 2\text{H}$ ]).

DEI-MS:  $m/z$  (%) = 571 (8% [PtCl<sub>2</sub>(P<sub>PPMA</sub>)<sup>+</sup>]), 536 (12% [PtCl(P<sub>PPMA</sub>)<sup>+</sup>]), 498 (21% [Pt(P<sub>PPMA</sub>)<sup>+</sup> - 2H]), 305 (52% [P<sub>PPMA</sub><sup>+</sup>]), 214 (100% [C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NP<sup>+</sup>]).

#### 4.2.4.8 Bis(2-diphenylphosphanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,P*)platin(II)-triflat (28b)

In einem Schlenkrohr aus braunem Glas werden 204 mg (0.232 mmol) des o. g. **28a** und 123 mg (0.479 mmol, 2.0 eq) Silbertriflat in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 20 min bei RT gerührt. Die gebildete weiße Trübung wird durch Zentrifugieren (20 min) des Schlenk-Rohres quantitativ abgetrennt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Man erhält farbloses **28b**, von dem aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Diffusion von *n*-Pentan in diese Lösung Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Ausbeute: 251 mg, 0.227 mmol, 98%.

<sup>1</sup>H-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270,16 MHz):  $\delta$  = 7.85 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, J<sub>HP</sub> = 4.2 Hz, 2H, H<sub>X</sub>), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, H<sub>X</sub>), 7.53–7.62 (m, 8H), 7.42–7.45 (m, 1H), 7.36–7.39 (m, 4H), 7.28–7.32 (m, 7H), 7.14–7.18 (m, 4H), 3.71 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.3 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup> C-NMR:	Signale etwas verbreitert (3 Hz), nicht zuzuordnen (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 270,16 MHz): δ = 135.7, 134.84, 137.75, 134.66, 134.47, 133.47, 132.28, 129.72, 129.62, 129.53, 121.8, 53.3 (CH <sub>3</sub> ).
<sup>31</sup> P-NMR	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz, 25 °C) δ = 16.55 ("t", <sup>1</sup> J <sub>Pt</sub> = 1744 Hz)
FAB-MS:	<i>m/z</i> (%) = 954 (12% [M <sup>+</sup> + CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]), 842 (100% [M <sup>+</sup> + Cl] wie oben), 805 (32% [M <sup>+</sup> ]), 620 (10%, [PtH <sub>2</sub> (P <sub>PMA</sub> - 2 CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )], 537 (8% [PtH(P <sub>PMA</sub> )Cl]), 498 (30% [PtP <sub>PMA</sub> - 2H]).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu}$ = 3499 (s), 3056 (m), 2963 (m), 2828 (w), 2785 (w), 2295 (w), 1977 (w), 1828 (w), 1584 (s), 1482 (s), 1440 (s), 1260 (s), 1222 (s), 1148 (s), 1099 (s), 1029 (s), 899 (w), 800 (m), 769 (m), 744 (m), 636 (s), 566 (m), 545 (s), 509 (s), 500 (s), 460 (w), 428 (w), 347 (w), 303 (w).
Ber. %	C: 45.69, H: 3.65, N: 2.54
Gef. %	C: 44.76, H: 4.41, N: 2.25

#### 4.2.5 Komplexe mit 7-Diphenylphosphanyl-indolin (HPININ)

##### 4.2.5.1 Ligandsynthese und Charakterisierung

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Indolin wird zunächst das Amin geschützt. Indolin (7.15 g, 6.7 mL, 60 mmol) wird in THF gelöst, eine Spatelspitze 4-DMAP wird zugegeben, dann wird BOC<sub>2</sub>O (15.7 g, 72 mmol) zugefügt und die Mischung 4 h ohne Wärmezufuhr gerührt (trotzdem Rückflußkühler!). Bei dieser Ansatzgröße erwärmt sich die Reaktionsmischung selbst auf etwa 40 °C, Steuermöglichkeiten mit Heiz/Kühlbad sind insbesondere bei variierten Ansatzgrößen zu beachten. Das Lösemittel wird im Normalvakuum abdestilliert, der erhaltene Rückstand wird im Feinvakuum durch Destillation gereinigt. Bei  $3 \times 10^{-3}$  bar und 150 °C Heizbadtemperatur wird das gewünschte Produkt mit Sdp. 104 °C erhalten. Das farblose, wachsartige *N*-BOC-indolin lässt sich unbegrenzt bei -32 °C lagern.



Ausbeute: 12.18 g, 55.5 mmol, 93%

Schmelzpunkt: 47.4 – 49.2 °C

<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C): δ = 7.82 (br, H<sub>7</sub>), 7.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz 1H, H<sub>4</sub>), 6.91 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 3.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 1.57 (s, 9H, *t*-Bu). Das Signal von H<sub>7</sub> ist durch die Wechselwirkung mit der Schutzgruppe sehr stark verbreitert.

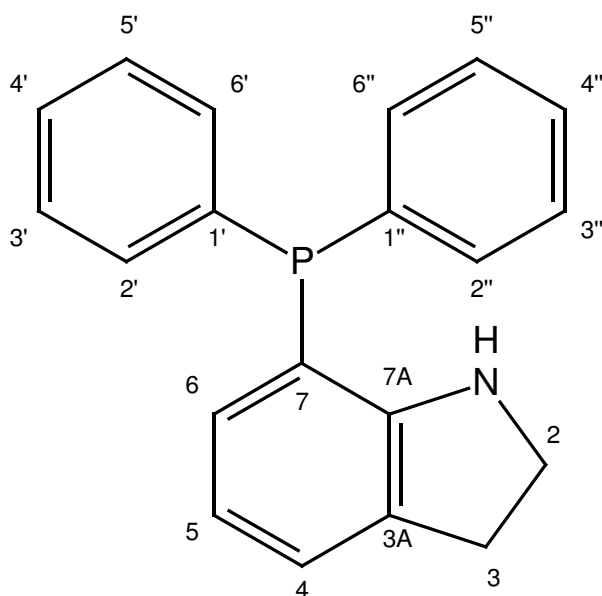
Das so gewonnene *N*-BOC-indolin (4.39 g, 20 mmol) wird mit TMEDA (4.0 mL, 3.08 g, 26.5 mmol) in THF (15 mL) gelöst, die Mischung wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit *tert*-BuLi (14.1 mL, 1.7M in Hexan) versetzt, wobei sich eine orangefarbene Suspension bildet, welche für ca. 15 min bei -78 °C gerührt wird. Dann wird Ph<sub>2</sub>PCL (3.4 mL, 4.18 g, 19 mmol) langsam zutropft und weitere 15 min bei -78 °C gerührt. Die Kühlung wird entfernt und die rotbraune Suspension für 1 h gerührt, wobei sie sich langsam bis nahe RT erwärmt. Überschüssiges *tert*-BuLi wird mit 20 mL einer 10 %igen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung vernichtet (anfangs vorsichtig!), die Mischung wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, nach Filtrieren vom Trocknungsmittel im Normalvakuum vom Lösemittel befreit und das resultierende sirupartige gelbe BOC-PININ (8.41 g) durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, R<sub>f</sub> = 0.44) gereinigt. Identifizierte Nebenprodukte sind Ph<sub>2</sub>P(=O)-PPh<sub>2</sub> (als Phosphonium-Salz in Et<sub>2</sub>O mäßig löslich, kann so z.T. abgetrennt werden, R<sub>f</sub> = 0.75), ein weiteres schnell laufendes Produkt, vermutlich ein Phenylphosphan (R<sub>f</sub> = 0.68). Nicht abreagiertes *N*-BOC-indolin wird nach dem Produkt eluiert (R<sub>f</sub> = 0.36). Die Ausbeute lässt sich durch Verwendung von Et<sub>2</sub>O statt THF oder von *sec*-BuLi bei -78 °C → -40 °C nicht wesentlich verbessern. Das nach der säulenchromatographischen Reinigung erhaltene gelbliche *N*-BOC-PPh<sub>2</sub>-indolin kann zur weiteren Reaktion eingesetzt werden, bei Bedarf wird aus siedendem *n*-Hexan umkristallisiert. So konnten auch farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 2.24 g, 5.5 mmol, 28 %

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 7.35\text{--}7.43$  (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.24–7.29 (m, 6H, *m*-PPh<sub>2</sub> und *p*-PPh<sub>2</sub>), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.88 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 0.7$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.76 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 5.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 3.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 3.00 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu).

$^{31}\text{P-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 109.36 MHz, 25 °C):  $\delta = -8.41$

Abschließend wird der Stickstoff wieder entschützt. Hierzu wird BOC-PININ (1.90 g, 4.71 mmol) in 12 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 7 mL  $\text{CF}_3\text{COOH}$  24 h bei RT gerührt. Dann wird gesättigte wässrige  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und weiter bis zum Neutralpunkt, dann wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 20 mL) extrahiert, mit  $\text{NaHCO}_3$  rückextrahiert, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Die Vollständigkeit der Neutralisation wird IR-spektroskopisch am Fehlen von  $\nu(\text{CF}_3)$ - Absorptionen bei ca.  $1400\text{ cm}^{-1}$  überprüft. Das Ammoniumsalz bietet sich auch als Lagerform für HPININ an. Man erhält in quantitativer Ausbeute einen gelblichen Feststoff, welcher bei Bedarf aus viel *n*-Hexan mit etwas  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert werden kann. Man erhält stets wachsartiges HPININ.



$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NP}$

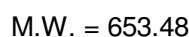
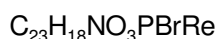
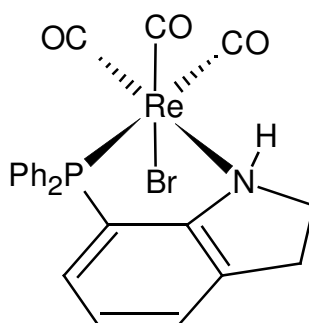
M.W. = 303.34

7-(Diphenylphosphanyl)indolin (**HPinIn**)

Ausbeute:	1.40 g (4.61 mmol, 98%)
Schmelzpunkt:	92.3-93.2 °C
<sup>1</sup> H-NMR:	(270 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 25 °C) δ = 7.44-7.51 (m, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 1.9 Hz, 4H, H <sub>o-ph</sub> ), 7.02-7.09 (m, 6H, H <sub>ph</sub> ), 6.92-6.99 (m, 2H, H <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ), 6.62 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, H <sub>5</sub> ), 3.95 (br, 1H, NH), 2.90 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, H <sub>2</sub> ), 2.60 (t <sub>br</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, H <sub>3</sub> ).
<sup>1</sup> H-NMR:	(400 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) δ = 7.29-7.34 (m, 10H, H <sub>ph</sub> ), 7.08 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.80 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.52 Hz, <sup>5</sup> J <sub>HP</sub> = 2.0 Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 6.61 (dd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.60 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 2.56 Hz, 1H, H <sub>6</sub> ), 6.57 (ddd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.80 Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.60 Hz, <sup>4</sup> J <sub>HP</sub> = 1.36 Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 3.93 (br, 1H, NH), 3.46 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.48 Hz, 2H, H <sub>2</sub> ), 3.00 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.48 Hz, 2H, H <sub>3</sub> ). Zuordnung der Kopplungskonstanten mit Hilfe von <sup>1</sup> H{ <sup>31</sup> P(-17.8)} entkoppeltem Spektrum.
<sup>13</sup> C-NMR:	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100.52 MHz, 25 °C) δ = 155.60 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.4 Hz, C <sub>7A</sub> ), 136.19 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 9.6 Hz, C <sub>1</sub> C <sub>1'</sub> ), 133.58 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 19.6 Hz, C <sub>2</sub> C <sub>2'</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6'</sub> ), 131.69 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6.5 Hz, C <sub>6</sub> ), 129.17 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.5 Hz, C <sub>3A</sub> ), 128.69 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 18.4 Hz, C <sub>3</sub> C <sub>3'</sub> C <sub>5</sub> C <sub>5'</sub> ), 128.66 (C <sub>4</sub> C <sub>4'</sub> ), 125.49 (C <sub>4</sub> ), 118.43 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.1 Hz, C <sub>5</sub> ), 114.25 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 9.2 Hz, C <sub>7</sub> ), 47.12 (C <sub>2</sub> ), 29.64 (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 1.9 Hz, C <sub>3</sub> ). Zuordnung mit Hilfe von HMBC.
<sup>31</sup> P-NMR	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 161.83 MHz, 25 °C) δ = -17.8
DEI-MS:	(70eV) <i>m/z</i> (%) = 303 (100% [M <sup>+</sup> ]), 226 (8% [C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NP <sup>+</sup> ]), 224 (29% [C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NP <sup>+</sup> ]), 222 (12% [C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NP <sup>+</sup> ]), 183 (12% [C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P <sup>+</sup> ]).
IR:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\tilde{\nu}$ = 3390 (m, br), 3072 (w), 3048 (w), 2955(w), 2852(w), 1593 (m), 1482 (m), 1460 (w), 1446 (w), 1434 (s), 1324 (m), 1304 (m), 1212 (m), 1091 (w), 1058 (w), 1026 (w), 599 (w), 559(w), 500 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 25 °C) λ <sub>max</sub> (ε) = 321(4690), 251(14025)
Ber. %	C: 79.19, H: 5.98, N: 4.62
Gef. %	C: 79.02, H: 6.06, N: 4.60

4.2.5.2 Bromotricarbonyl(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)rhenium(I) (**29**)

Re(CO)<sub>5</sub>Br (81.2 mg, 0.20 mmol) und **HPININ** (60.7 mg, 0.20 mmol) werden in 4 mL Toluol gelöst und bei 80 °C 18 h gerührt. In der gelblichen Lösung bildet sich etwas farbloser Niederschlag, der von der Lösung abgetrennt und verworfen wird (wohl unnötig!). Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein beigeweißer Feststoff. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **29** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.



Ausbeute: 95.5 mg, 0.15 mmol, 73%

<sup>1</sup>H-NMR: (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 7.33–7.57 (m, 10H, PPh<sub>2</sub>), 7.10–7.29 (m, 3H, H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 5.37 (br, 1H, NH), 4.12 ("dt", <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, H<sub>2A</sub>), 3.59 (m, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, H<sub>2B</sub>), 3.36 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, H<sub>3A</sub>), 3.07 ("dd", <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, H<sub>3B</sub>).

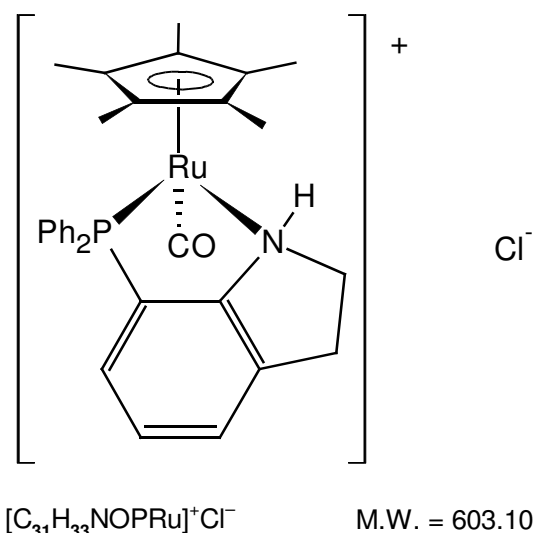
<sup>13</sup>C-NMR: (67.86 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 195.24 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, CO), 191.77 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 69.5 Hz, CO), 190.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz, CO), 158.32 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.7 Hz, C<sub>7A</sub>), 136.47 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 8.7 Hz, C<sub>1</sub>), 134.93 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1 Hz, C<sub>1'</sub>), 133.94 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>), 132.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 131.14 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, C<sub>4</sub>), 130.94 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, C<sub>4'</sub>), 130.69 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.4 Hz, C<sub>4''</sub>), 128.94 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, C<sub>6</sub>), 128.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, C<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>), 128.39 (C<sub>3A</sub>), 128.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz, C<sub>3'</sub> und C<sub>5'</sub>), 128.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.2 Hz, C<sub>5</sub>), 58.07 (C<sub>2</sub>), 33.05 (C<sub>3</sub>).

---

$^{31}\text{P}$ -NMR:	(109.37 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 30.04$
DEI-MS:	(70 eV) $m/z = 653$ (35% [ $\text{M}^+$ ]), 625 (100% [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ]), 569 (76% [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ]), 491 (39% [ $\text{HRe}(\text{HP}_{\text{ININ}})^+$ ]).
IR:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3436 (w), 2030 (vs), 1939 (vs), 1897 (vs), 1604 (w), 1436 (w), 1094 (w), 1017 (w), 694 (w).
IR:	(KBr): $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3168 (w), 3119 (w), 3085 (m), 3053 (w), 2958 (w), 2109 (w), 2020 (vs), 1915 (vs), 1889 (vs), 1582 (w), 1494 (w), 1482 (m), 1457 (m), 1433 (s), 1425 (m), 1330 (w), 1308 (w), 1277 (w), 1250 (m), 1205 (w), 1186 (w), 1105 (m), 1093 (s), 1027 (m), 999 (w), 898 (m), 817 (w), 780 (m), 749 (s), 739 (s), 733 (s), 707 (m), 691 (s), 639 (m), 618 (m), 529 (s).
UV/VIS:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 275(2491)$
Ber. %	C: 42.27 %    N: 2.14 %    H: 2.78 %
Gef. %	C: 44.10 %    N: 1.83 %    H: 3.12 %.

#### 4.2.5.3 Carbonyl(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)ruthenium(II)-chlorid (30)

$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}^*\text{Cl}$  (65 mg, 0.20 mmol) und  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  (61 mg, 0.20 mmol) werden in 5 mL Toluol im geschlossenen Schlenkrohr auf 80°C erhitzt. Nach 4 d zeigt das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt, zurück bleibt ein orangefarbener Feststoff. Kristalle werden nach längerem Stehen aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt stets zwei Signale in gleicher Intensität, von denen eines sehr breit ist. Diese Signale treten sowohl in Toluol als auch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auf. Der genaue Grund für diese beiden Spezies in Lösung ist unklar.



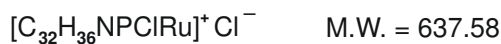
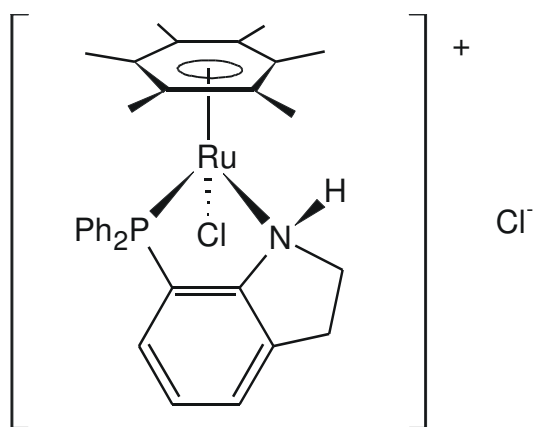
- $^1H$ -NMR: (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25 °C): zwei Signalsätze "A" und "B"  $\delta = 7.88$  ("ddd",  $^3J_{HP} = 11.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 2H,  $H_{6A+B}$ ), 7.10–7.70 (m, 22H, nicht separierbar, -Ph erkennbar), 6.47 (td,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 1H,  $H_A$ ), 6.37 ("t",  $J = 9.1$  Hz, 1H,  $H_B$ ), 4.18 (dd,  $J_{HH} = 5.7$  Hz,  $J_{HH} = 2.7$  Hz, 1H,  $H_{2A}$ ), 4.07–4.17 (m, 1H,  $H_{2B}$ ), 3.35–3.55 (m, 2H,  $H_{2A/B}$ ), 3.01 ("t",  $J = 8.6$  Hz, 3H,  $H_{3A/B}$ ), 2.77–2.89 ("dd",  $J = 14.7$  Hz,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $H_{3A/B}$ ), 1.78 (d,  $^4J_{HP} = 2.0$  Hz,  $Cp^*_A$ ), 1.51 (d,  $^4J_{HP} = 1.7$  Hz,  $Cp^*_B$ ).
- $^{13}C$ -NMR: ( $CD_2Cl_2$ , 67.93 MHz, 25 °C)  $\delta = 135.93$  (d,  $J_{CP} = 8.8$  Hz,  $C_{7A}$ ), 135.36, 135.17, 133.01, 132.84, 131.89 (d,  $J_{CP} = 2.6$  Hz,  $C_H$ ), 130.92, 130.25, 130.22, 129.05, 129.00, 128.89, 128.76, 128.70, 128.55, 128.20, 128.05, 127.87, 127.79, 127.72, 127.23, 127.20, 127.17, 126.05 (d,  $J_{CP} = 1.88$  Hz,  $C_H$ ), 125.27 ( $C_q$ ), 115.75 (d,  $J_{CP} = 6.6$  Hz,  $C_q$ ), 96.58 (d,  $^2J_{CP} = 2.3$  Hz,  $Cp^*$ ), 96.15 (d,  $^2J_{CP} = 2.0$  Hz,  $Cp^*$ ), 68.05, 60.16, 46.85, 38.84, 32.76, 30.42, 28.99, 23.81, 23.03, 9.78 ( $Cp^*$ ), 9.20 ( $Cp^*$ ).  $J_{CP}$ -Kopplungen sind nur in zweifelsfreien Fällen angegeben, sonst zwei separate Einträge für die Peaks. Die Signalintensitäten aller nicht zugeordneten Signale entsprechen H-gebundenen Kohlenstoffatomen.
- $^{31}P$ -NMR: ( $CD_2Cl_2$ , 109.36 MHz, 25 °C)  $\delta = 58.83$  ( $P_A$ ), 47.27 ( $P_B$ , br)
- DEI-MS: (70 eV)  $m/z = 567$  (15% [ $M^+$ ]), 539 (100% [ $M^+ - CO$ ]), 303 (13% [ $HP_{ININ}^+$ ]), 302 (8% [ $P_{ININ}^+$ ]), 236 (3% [ $RuCp^{*+} - H$ ]).

IR: (Toluol):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956 (m), 2901 (w), 2851 (w), 1928 (vs), 1599 (w), 1580 (w), 1552 (w), 1519 (m), 1435 (s), 1382 (m), 1324 (m), 1250 (s), 1179 (m), 1086 (m), 1026 (w), 931 (s), 844 (s), 532 (m), 500 (w).

IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961 (m), 2923 (m), 1925 (br, vs), 1596 (m), 1580 (w), 1533 (m), 1478 (w), 1434 (s), 1423 (m), 1322 (m), 1091 (s), 1023 (s), 801 (s).

#### 4.2.5.4 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium(II)-chlorid (31)

Ru<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (66.9 mg, 0.1 mmol) und HPININ (60.7 mg, 0.2 mmol) werden in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die tiefrote Lösung wird 18 h bei RT gerührt. Dann wird das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt, die gelbliche Lösung verworfen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ein Kristallisationsversuch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Pentan lieferte zwar hellrote Kristallnadeln, die jedoch für die Röntgenstrukturbestimmung ungeeignet waren.



Ausbeute: 123 mg, 19.3 mmol, 96%

<sup>1</sup>H-NMR: (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.92 (m, 2H, H<sub>2</sub>,H<sub>6</sub>), 7.10–7.80 (m, 10H), 6.54–6.60 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.54 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.2 Hz, H<sub>5</sub>), 5.51 (br, 1H, NH), 3.52 ("td", J = 8.8 Hz, J = 5.3 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 3.07 (t<sub>br</sub>, J

= 8.8 Hz, H<sub>3</sub>), 1.78 (Cp\*).

<sup>13</sup>C-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 67.93 MHz, 25 °C) δ = 149.01 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.7 Hz, C<sub>7A</sub>), 136.77 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.1 Hz, C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 134.26 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz, C<sub>2''</sub> und C<sub>6''</sub>), 131.96 (C<sub>4</sub>), 130.86 (C<sub>4'</sub>), 130.30 (C<sub>4''</sub>), 129.08 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.8 Hz, C<sub>6</sub>), 127.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz, C<sub>3'</sub> und C<sub>5'</sub>), 127.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.8 Hz, C<sub>3''</sub> und C<sub>5''</sub>), 126.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>), 115.68 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, C<sub>7</sub>), 96.95 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 46.48 (C<sub>2</sub>), 28.93 (C<sub>3</sub>), 14.76 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 109.36 MHz, 25 °C) δ = 27.10

FAB-MS: *m/z* (%) 637 (8% [(Ru(HP<sub>ININ</sub>-P)(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 602 (92% [M<sup>+</sup>]), 566 (100% [M<sup>+</sup> - HCl]).

IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3276 (s), 3053 (m), 2913 (m), 1598 (m), 1581 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1414 (m), 1380 (m), 1323 (m), 1262 (m), 1219 (w), 1190 (w), 1085 (m), 1068 (m), 1013 (m), 899 (w), 801 (w), 744 (s), 693 (s), 620 (w), 594 (w), 581 (w), 533 (s), 511 (s), 498 (m), 462 (w).

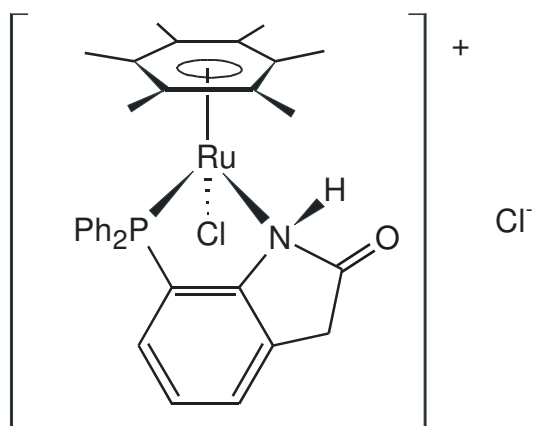
IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3297 (m), 3040 (m), 2961 (m), 1599 (m), 1577 (w), 1481 (w), 1448 (w), 1435 (s), 1415 (m), 1382 (m), 1325 (m), 1220 (w), 1190 (w), 1099 (br), 1070 (w), 1009 (m), 809 (m), 694 (s).

UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) λ<sub>max</sub> (ε) = 353 (1455), 251 (16485)

#### 4.2.5.5 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-2-on-*N,P*)(η<sup>6</sup>-hexamethylbenzol)ruthenium(II)-chlorid (32)

Die o. g. Substanz **39** zersetzt sich in Lösung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit der Zeit, es bildet sich der unten dargestellte Komplex eines Indolin-2-ons, ansonsten bleibt der Komplex intakt.





$^1\text{H-NMR}$ : (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 9.90 (br, NH), 7.93 (m, 2H,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_6$ ), 7.72–7.80 (m, 2H,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_6$ ), 7.44–7.60 (m, 6H), 7.19 (d<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.02 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz,  $\text{H}_4$ ), die vormaligen Signale der  $-\text{CH}_2$ -Protonen sind verschwunden, erkennbar: 4.05 ("td" mit  $J = 7.8$  Hz,  $J = 6.3$  Hz,  $\frac{1}{2}\text{H}$ ), 3.50–3.80 (m, 1H), 2.84 (dd,  $J = 13.7$  Hz,  $J = 7.3$  Hz,  $\frac{1}{2}\text{H}$ ), 1.78 ( $\text{Cp}^*$ ).

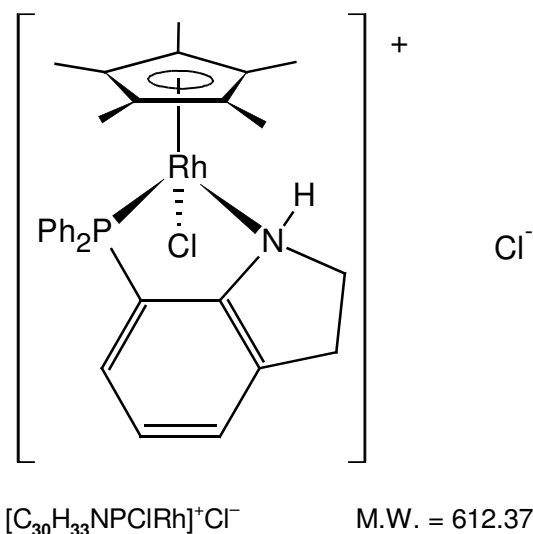
$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.93 MHz, 25 °C)  $\delta$  = 158.16 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16.3$  Hz,  $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 136.18 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$ ), 132.92 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz,  $\text{C}_{2'}$  und  $\text{C}_{6'}$ ), 131.94 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 130.83 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_{4'}$ ), 128.87 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz,  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_5$ ), 128.39 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.7$  Hz,  $\text{C}_{3'}$  und  $\text{C}_{5'}$ ), 127.44 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 127.21 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 126.93 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 98.05 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),  $\text{C}_2$  ist nicht mehr zu sehen, 32.33 ( $\text{C}_3$ ), 16.18 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).  
Substanzqualität nicht ausreichend zur zweifelsfreien Zuordnung der anderen  $\text{C}_q$ , schwache Reflexe bei 136.68, 136.56, 133.40, 132.72, 130.31, 125.69, 124.98, 124.93, 124.31.

IR: (Toluol):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3252 (br, NH), 2960 (m), 2903 (m), 1934 (br, vs), 1728 (m), 1435 (s), 1382 (m), 1324 (m), 1265 (br, s), 1091 (m), 1026 (w), 564 (w), 532 (m), 500 (w).

#### 4.2.5.6 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)( $\eta^5$ - $\text{Cp}^*$ )rhodium(III)-chlorid (33)

$\text{Rh}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4$  (0.1 mmol, 62 mg) wird in 5 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung von **HPININ**

(0.2 mmol, 60.6 mg) und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (1.0 mL einer 0.2M Lösung in Toluol) in 5 mL Toluol getropft. Nach 18 h Rühren bei RT wird das Lösemittel bei 40 °C im Feinvakuum entfernt. Dieser Versuch hatte eigentlich einen Komplex des deprotonierten Indolin zum Ziel, isoliert wurden jedoch nach Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausschließlich Kristalle des unten abgebildeten **33**. Eine Wiederholung des Versuches in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ohne  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  ergab dasselbe Produkt (Ausbeute auf letzteren bezogen).



Ausbeute: 106 mg, 0.17 mmol, 87%

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.67 (NH), 7.98 (m, 2H,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_6$ ), 7.61–7.64 (m, 3H,  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_6'$  und  $\text{H}_4$ ), 7.56 (m, 2H,  $\text{H}_3$  und  $\text{H}_5$ ), 7.46–7.49 (m, 3H,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4'$  und  $\text{H}_5'$ ), 7.29 (d<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.52 Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.24 (dd<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HP}}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.72 Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.09 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  =  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.72 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.48 Hz,  $^4J_{\text{HP}}$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 3.95–4.01 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{A}}$ ), 3.69–3.79 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{B}}$ ), 3.58–3.67 (m, 1H,  $\text{H}_{3\text{A}}$ ), 2.86–2.94 (m, 1H,  $\text{H}_{3\text{B}}$ ), 1.66 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.6 Hz, 15H, Cp\*). Zuordnung mit Hilfe eines H,H-COSY Spektrums. Signale von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3$  ergeben "schöne" Muster, aber aufgrund der Vielzahl großer Kopplungen nicht auflösbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ : (100.53 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta$  = 160.09 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 17.3 Hz,  $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 139.02 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 8.6 Hz,  $\text{C}_1$ ), 138.35 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.5 Hz,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$ ), 135.51 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  =

11.0 Hz, C<sub>2'</sub> und C<sub>6'</sub>), 134.50 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, C<sub>4</sub>), 133.25 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, C<sub>4</sub>), 131.00 (d, J<sub>CP</sub> = 11.0 Hz, C<sub>3'</sub>, C<sub>3''</sub>, C<sub>5'</sub> und C<sub>5''</sub>), 129.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, C<sub>6</sub>), 129.94 (C<sub>4'</sub>), 129.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.4 Hz, C<sub>5</sub>), 101.80 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CRh</sub> = 6.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, Cp\*), 53.80 (C<sub>2</sub>), 34.42 (C<sub>3</sub>), 11.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.0 Hz, Cp\*).

<sup>31</sup>P-NMR: (109.37 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 43.56 (d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 143 Hz)

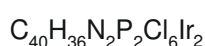
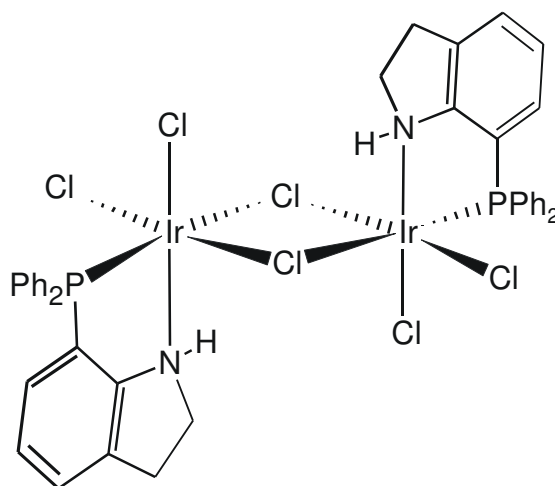
DEI-MS: (70eV) *m/z* (%) = 575 (0.5% [M<sup>+</sup> - HCl]), 540 (21%, [RhCp\*(P<sub>ININ</sub>)<sup>+</sup>]), 538 (100%, [RhCp\*(P<sub>ININ</sub>)<sup>+</sup> - 2H]).

IR: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3046 (m), 2963 (m), 2917 (m), 2713 (m), 1594 (m), 1559 (w), 1495 (w), 1481 (m), 1438 (s), 1378 (m), 1326 (w), 1145 (w), 1098 (s), 1027 (s), 822 (w), 595 (m).

#### 4.2.5.7 Bis{(μ<sub>2</sub>-chloro)dichloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)iridium(III)} (34)

Der beschriebene Kristall wurde nach folgender Reaktion erzeugt: Ir<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100.7 mg, 0.15 mmol) und HP<sub>ININ</sub> (91.0 mg, 0.30 mmol) werden in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei 35 °C im geschlossenen Schlenkrohr 48 h erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum erhält man einen roten, amorphen Feststoff. Bei Zutritt von Feuchtigkeitsspuren zersetzt sich das Produkt, bildet eine sattgelbe Lösung, die sich unter Abscheidung metallisch glänzender Schichten (NMR-Röhrchen) zersetzt, unter Schutzgas bleibt die rote Farbe erhalten. Ein Teil des an Luft gebrachten Feststoffes wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch langsames Verdunsten des Lösemittels auskristallisiert was für die Röntgenstrukturbestimmung brauchbare Kristallen liefert.

Es handelt sich hierbei nicht um eine vollständig "verstandene" Reaktion. Die unten angegebenen Analytikdaten sollen helfen, die Reaktion nachzuvollziehen, sie gehören nicht zwangsläufig zur Titelverbindung, da die Reaktionsgleichung unklar bleibt, wie im Hauptteil diskutiert.



M.W. = 1203.82

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.93 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 7.66 (m, 4H, *o*-PPh<sub>2</sub>), 7.55 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 2.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1-2H), 7.39–7.47 (m, >6H), 7.10 (ddd,  $J = 9.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H), 6.98 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.2$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.55 ("t",  $J = 2.2$  Hz, 1H), 5.39 (br, 2H, cod), 3.37 (br, 2H, cod), bei 1.40–2.40 verschiedene Signale aus zersetztem cod, >12H, darunter auch scharfe Signale 1.94 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H), 1.48 (2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.93 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 134.67 (CH), 132.96 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz, *o*-PPh<sub>2</sub>), 130.69 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, *p*-PPh<sub>2</sub>), 128.76 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz, *m*-PPh<sub>2</sub>), 121.13 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, C<sub>5</sub>), 120.76 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.9$  Hz, C<sub>4</sub>), 119.82 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz, C<sub>6</sub>), 101.65 (CH), 87.90 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz, CH), 57.74 (C<sub>2</sub>), 33.05 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz, C<sub>3</sub>), 30.00 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz, CH). Die Angabe "CH" bedeutet eine Signalintensität, die in der Größenordnung für mindestens ein nicht-quartäres Kohlenstoffatom des Hauptproduktes liegt. Relativ sauberes Spektrum mit geringfügigen weiteren -CH<sub>2</sub> um 25–35 ppm.

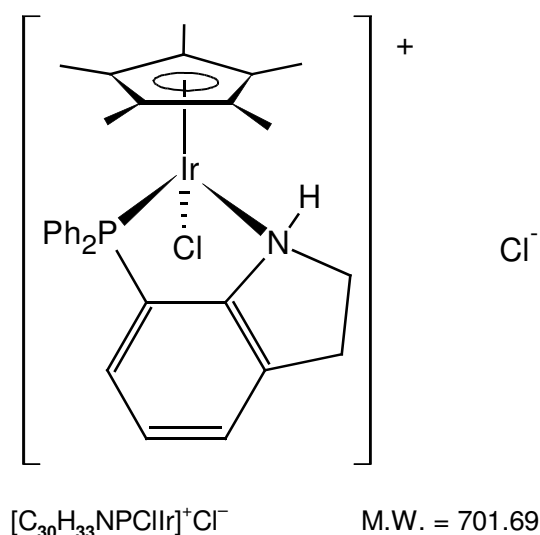
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.36 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -7.10 (25%), 31.93 (75%)

DEI-MS: Das Spektrum zeigt zwei Produkte (**a**,**b**), ein weiteres Spektrum (**c**) aus der im Vakuum getrockneten Lösung in *n*-Hexan, die beim Digerieren von **34** erhalten wird. Die Produkte zeigen jeweils richtige Isotopenmuster. (70eV) *m/z* (%) = **a**) 1200 (0.02% [ $\text{M}^+ - 4\text{H}$ ]), 1128 (0.02% [ $\text{M}^+ - \text{Cl}_2\text{H}_4$ ]), 1094 (0.02% [ $\text{Ir}_2\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{PININ})_2^+$ ]), 1078 (0.02%, [ $\text{Ir}_2\text{Cl}_2\text{O}(\text{PININ})_2^+$ ]), 1060

(0.02%  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{P}_{\text{ININ}})_2]^+$ ), 762 (3%  $\text{Ir}_2\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{HP}_{\text{ININ}})^+$ ), 601 (100%,  $[\text{Ir}(\text{P}_{\text{ININ}})(\text{cod})^+ - 2\text{H}]$ ), 571 (50%), 317 (55%  $[\text{HP}_{\text{ININ}}\text{O}^+]$ ), 316 (54%  $[\text{P}_{\text{ININ}}\text{O}^+]$ ). **b)** zeigt von den o. g. Peaks nur  $m/z = 762$ , 601, 571 sowie 78 (100%). **c)** ausschließlich  $[\text{HP}_{\text{ININ}}\text{O}^+]$  und  $[\text{P}_{\text{ININ}}\text{O}^+]$ .

#### 4.2.5.8 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)iridium(III)-chlorid (**35**)

$\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4$  (119.5 mg, 0.15 mmol) und  $\text{HP}_{\text{ININ}}$  (91 mg, 0.3 mmol) werden in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum wird ein Teil des erhaltenen mikrokristallinen, gelben **35** durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu röntgenographisch vermessbaren Kristallen umkristallisiert.



Ausbeute: 103.8 mg, 0.148 mmol, 98%

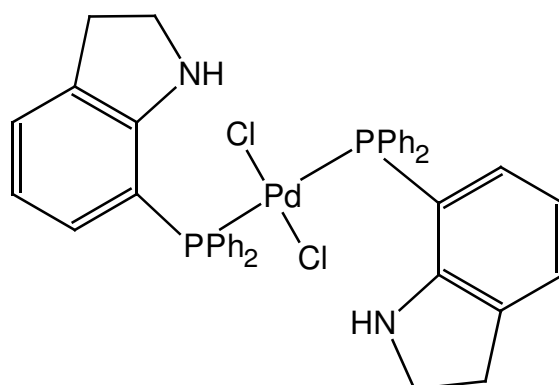
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 11.46$  (s, 1H, NH), 7.94 (m, 2H,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_6$ ), 7.54–7.65 (m, 5H), 7.42–7.46 (m, 2H), 7.27–7.36 (m, 3H), 7.15 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.1$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 3.88–3.98 (m, 1H,  $\text{H}_{2/3}$ ), 3.64–3.84 (m, 2H,  $\text{H}_{2/3}$ ), 2.88–3.08 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 1.70 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.4$  Hz, Cp\*). Die Methylen-Protonen sind sehr "verschmiert".

<sup>13</sup> C-NMR:	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 67.93 MHz 25 °C): δ = 136.02 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11.1 Hz, C <sub>2'</sub> und C <sub>6'</sub> ), 133.36 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C <sub>2''</sub> und C <sub>6''</sub> ), 132.31 (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 2.8 Hz, C <sub>4</sub> ), 131.13 (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 2.6 Hz, C <sub>4'</sub> ), 128.93 (d, J <sub>CP</sub> = 2.1 Hz, C <sub>q</sub> ), 128.80 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.7 Hz, C <sub>3'</sub> und C <sub>5'</sub> ), 128.69 (C <sub>q</sub> ), 128.65 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 7.0 Hz, C <sub>6</sub> ), 128.63 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.4 Hz, C <sub>3''</sub> und C <sub>5''</sub> ), 128.02 (C <sub>4''</sub> ), 127.99 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 2.3 Hz, C <sub>5</sub> ), 93.14 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3.1 Hz, Cp*), 52.00 (C <sub>2</sub> ), 32.31 (C <sub>3</sub> ), 8.67 (Cp*). Die Zuweisung der C <sub>q</sub> ist aufgrund der Spektrenqualität nicht möglich.
<sup>31</sup> P-NMR	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 109.36 MHz, 25 °C): δ = 23.53
FAB-MS:	<i>m/z</i> (%) = 666 (70% [M <sup>+</sup> ]), 630 (100% [M <sup>+</sup> – HCl])
IR:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3368 (m), 3067 (w), 3043 (m), 2966 (s), 2920 (s), 2718 (s), 2667 (s), 2497 (w), 2384 (w), 1585 (s), 1484 (m), 1439 (s), 1382 (s), 1207 (s), 1147 (m), 1100 (s), 1029 (m), 863 (w), 822 (w), 619 (w), 602 (w), 596 (w), 550 (w).
IR:	(KBr): $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3046 (m), 2960 (m), 2902 (s), 2656 (s), 2496 (w), 2381 (w), 1582 (s), 1483 (w), 1441 (m), 1431 (s), 1381 (w), 1263 (w), 1152 (w), 1096 (s), 1031 (m), 997 (w), 900 (w), 822 (w), 785 (w), 757 (s), 698 (s), 603 (w), 551 (w), 537 (s), 519 (s), 500 (s), 457 (w).
UV/VIS:	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): λ <sub>max</sub> (ε) = 291 (5495), 227 (32230)
Ber. %	C: 51.35, H: 4.74, N: 2.00, Cl: 10.11
Gef. %	C: 51.44, H: 4.72, N: 1.89, Cl: 9.99

#### 4.2.5.9 Dichlorobis(7-diphenylphosphanyl-indolin-*P*)palladium(II) (36)

PdCl<sub>2</sub> (26.6 mg, 0.15 mmol) und HP<sub>ININ</sub> (91.0 mg, 0.3 mmol) werden in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und gerührt, wobei nach 6 h PdCl<sub>2</sub> vollständig in Lösung geht, es wird anschließend 3 Tage weiter gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum erhält man einen gelben, amorphen Feststoff, der in heißem Toluol gelöst und unter langsamen Zutropfen von *n*-Hexan wieder ausgefällt wird. Der nun hellgelbe Feststoff wird abgenutscht und in vacuo von Lösemittelresten befreit. Ein Teil des so erhaltenen Feststoffes wird erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und in einem Dampfdruckdiffusionsansatz gegen *n*-Pentan eingesetzt. Es

scheidet sich hierbei innerhalb von 2 Tagen ein gelbes Öl ab, aus dem nach weiteren 6 Tagen röntgenkristallographisch messbare Kristalle auskristallisieren.



$$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$$

$$\text{M.W.} = 784.00$$

Ausbeute: 92 mg, 0.117 mmol, 78%

Die Signale in allen NMR-Spektren erscheinen deutlich verbreitert, es ist kein Unterschied zwischen beiden **HP<sub>ININ</sub>** zu erkennen.

<sup>1</sup>H-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 9.10 (br, 1H, NH), 7.46 (br, 4H, H<sub>2</sub>H<sub>2</sub>'H<sub>6</sub>'H<sub>6</sub>''), 7.39 (m, 2H, H<sub>4</sub> und H<sub>4</sub>''), 7.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.17 (m, 4H, H<sub>3</sub>H<sub>3</sub>'H<sub>5</sub>'H<sub>5</sub>''), 6.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 9.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 3.96 (br, 2H, H<sub>2</sub>), 3.14 (t, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100.52 MHz, 25 °C): δ = 159.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C<sub>7A</sub>), 139.51 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 7.7 Hz, C<sub>1</sub>'C<sub>1</sub>''), 138.29 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.3 Hz, C<sub>2</sub>'C<sub>2</sub>'C<sub>6</sub>'C<sub>6</sub>''), 135.80 (C<sub>4</sub>'C<sub>4</sub>''), 133.38 (C<sub>4</sub>), 132.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz, C<sub>3</sub>'C<sub>3</sub>'C<sub>5</sub>'C<sub>5</sub>''), 132.61 (C<sub>6</sub>), 130.86 (C<sub>3A</sub>), 129.31 (C<sub>5</sub>), 122.80 (br, C<sub>7</sub>) 57.22 (C<sub>2</sub>), 34.89 (C<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 109.36 MHz, 25 °C): δ = 31.77

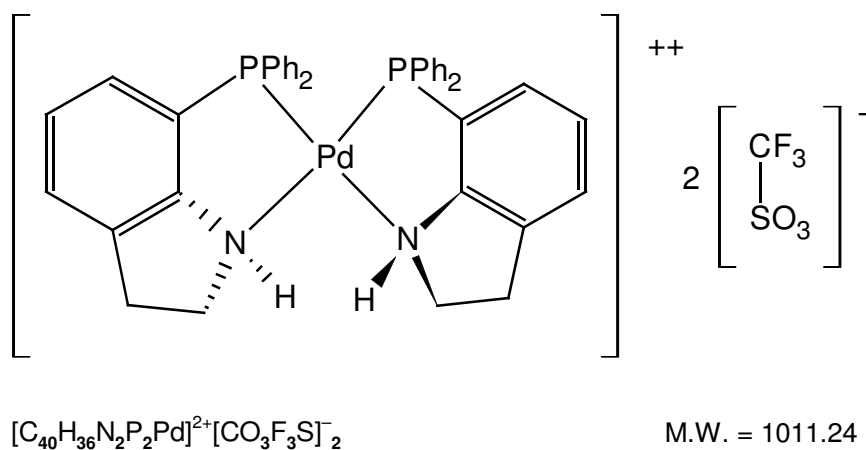
DEI-MS: (70eV) *m/z* (%) = 784 (1% [M<sup>+</sup>]), 745 (2% [M<sup>+</sup> - HCl]), 706 (9% [Pd(P<sub>ININ</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> - 4H]), 666 (6% [Pd(P<sub>ININ</sub>)(C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>P)<sup>+</sup> - 2H]), praktisch keine (P<sub>ININ</sub>=O), 303 (80% [HP<sub>ININ</sub><sup>+</sup>]), 302 (100% [P<sub>ININ</sub><sup>+</sup>]), diverse Zerfallsprodukte des Liganden.

IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3310 (m), 3055 (m), 2966 (m), 2839 (m), 1595 (m), 1580 (m), 1480 (m), 1460 (w), 1433 (s), 1411 (w), 1326 (w), 1309 (w), 1255 (m), 1209 (w), 1181 (w), 1095 (s), 1059 (w), 1026 (w), 998 (w), 903 (m), 802 (m), 744 (s), 710 (m), 689 (s), 588 (m), 540 (w), 523 (s), 510 (m), 497 (m), 462 (m).

UV/VIS: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 329 (6290), 276 (12420)

#### 4.2.5.10 Bis(7-diphenylphosphanyl-indolin-*N,P*)palladium(II)-dinitrat (37)

PdCl<sub>2</sub> (35 mg, 0.2 mmol) und HP<sub>INDIN</sub> (121 mg, 0.4 mmol) werden in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die orangerote Lösung wird 1 h bei RT gerührt, dann mit Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (103 mg, 0.4 mmol) versetzt und weitere 4 h bei RT gerührt. Es werden weitere 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben, die bräunliche Suspension zentrifugiert, von AgCl abpipettiert und die leicht braungrüne Lösung im Feinvakuum vom Lösemittel befreit. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Ausbeute: 68 mg, 0.06 mmol, 34%

<sup>1</sup>H-NMR: (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 8.33 (br, NH<sub>trans</sub>), 7.96 (br, NH<sub>cis</sub>), 7.30–7.77 (m, 16H), 7.07–7.27 (m, 8H), 6.90–7.02 (m, 2H), 4.15–4.35 (m, 2H, H<sub>2A/B</sub>), 3.35–3.55 (m, 1H, H<sub>3A</sub>), 3.16–3.29 (m, 1H, H<sub>3B</sub>).



$^{13}\text{C}$ -NMR:	alle Signale erscheinen breit, Spektrum zu "verrauscht" für restliche $\text{C}_q$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 67.93 MHz, 25 °C): $\delta = 155.1$ ( $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 136.81 (d, $^1J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $\text{C}_1, \text{C}_{1'}$ ), 133.5–134.0 (m, $\text{C}_{\text{Hn}}$ ), 132.91 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 132.73 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 132.61 ( $\text{C}_{\text{H}}$ ), 129.93–130.11 (m, CH), 129.31–129.57 (m, $\text{C}_{\text{Hn}}$ ), 128.91 (CH), 53.41 ( $\text{C}_2$ ), 31.86 ( $\text{C}_3$ ).
$^{31}\text{P}$ -NMR	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.36 MHz, 25 °C): $\delta = 36.77(70\%)$ , 37.64(30%)
FAB-MS:	$m/z$ (%): 861 (5% [ $\text{M}^{2+}\text{OTf}^-$ ]), 834 (6% [ $\text{M}^{2+}\text{OTf}^- - \text{HCN}$ ]), 711 (100% $\text{M}^+$ )

#### 4.2.6 Komplexe mit 7-Diphenylphosphanyl-indol (**HPINOL**)

##### 4.2.6.1 Ligandsynthese und Charakterisierung

Die Synthese läuft ausgehend von **HPININ** in drei Stufen über die Schützung des Phosphans als Phosphansulfid, die Oxidation des Indolins zum Indol und die Entfernung des Schwefels. Die Spektren der Zwischenstufen zeigen keine nennenswerten Nebenreaktionen.

**HPININ** (900 mg, 2.97 mmol) und elementarer Schwefel ( $\text{S}_8$ ) (96 mg, 2.99 mmol) werden in 60 ml Toluol 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt vollständige Reaktion an, das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 908 mg, 2.71 mmol, 91%

$^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 7.85$ – $7.94$  (m,  $^3J_{\text{HP}} = 13.4$  Hz, 4H, *o*- $\text{PPh}_3$ ), 6.97– $7.01$  (m, 6H, *m*- $\text{PPh}_3$ , *p*- $\text{PPh}_3$ ), 6.90 (ddd, ( $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^5J_{\text{HP}} = 1.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H  $\text{H}_4$ ), 6.66 (ddd, ( $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 13.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6.39 (ddd, ( $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 2.96 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 2.46 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ). Die Zuordnung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe eines  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums. Das N–H-Signal ist nicht sichtbar.

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67.93 MHz, 25 °C):  $\delta = 156.58$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz,  $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 133.37 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 84.9$  Hz,  $\text{C}_1, \text{C}_{1'}$ ), 132.71 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz, *o*- $\text{PPh}_3$ ), 131.52 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.9$  Hz,

$C_{3A}$ ), 131.37 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 130.20 (d,  $^2J_{CP} = 8.8$  Hz,  $C_6$ ), 128.56 (d,  $^3J_{CP} = 12.5$  Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 127.77 (d,  $^4J_{CP} = 2.6$  Hz,  $C_4$ ), 116.69 (d,  $^3J_{CP} = 11.5$  Hz,  $C_5$ ), 108.65 (d,  $^1J_{CP} = 90.0$  Hz,  $C_7$ ), 46.77 ( $C_2$ ), 28.65 ( $C_3$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR: (Toluol, 109.37 MHz, 25 °C):  $\delta = 38.17$

$^{31}\text{P}$ -NMR: ( $C_6D_6$ , 109.37 MHz, 25 °C):  $\delta = 39.35$

DEI-MS: (70 eV)  $m/z = 335$  (100% [ $M^+$ ]), 302 (12% [ $M^+ - SH$ ]), 226 (65% [ $C_{14}H_{13}NP^+$ ]).

IR: ( $CH_2Cl_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3307 (m, br), 2956 (m), 2851 (m), 1600 (s), 1577 (m), 1484 (m), 1437 (vs), 1317 (m), 1119 (m), 1101 (s), 1026 (w), 998 (w), 874 (m), 647 (s).

Vom so erhaltenen Rohprodukt werden 890 mg (2.65 mmol) zusammen mit aktiviertem  $MnO_2$  (2.30 g, 26.5 mmol) und gepulvertem Molsieb 4Å (2.00 g) in Benzol (20 mL) unter Rückfluß für 18 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten durch eine P4-Filterfritte abfiltriert, mit  $CH_2Cl_2$  nachgewaschen und die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Es resultiert ein orangeroter Feststoff, dessen NMR- und IR-Spektren die Bildung des Indols anzeigen.

Ausbeute: 770 mg, 2.31 mmol, 87%

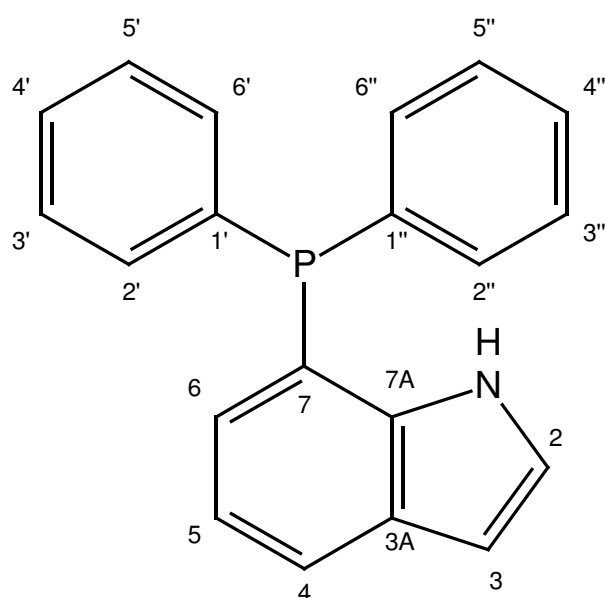
$^1\text{H}$ -NMR: ( $C_6D_6$ , 270 MHz, 25 °C):  $\delta = 10.50$  (br, 1H, NH), 7.78 (m, 4H, *o*-PPh<sub>3</sub>), 7.63–7.68 (m, 1H,  $H_4$ ), 6.83–6.99 (m, 8H  $H_5$  und  $H_6$  sowie *m*-PPh<sub>3</sub> und *p*-PPh<sub>3</sub>), 6.51 ("t",  $^3J_{HH} = 2.9$  Hz zu NH und  $H_3$ , 1H,  $H_2$ ), 6.37 (ddd,  $^3J_{HH} = 3.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.1$  Hz  $^5J_{HP} = 2.2$  Hz, 1H,  $H_3$ ). Die Zuordnung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe eines  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums.

$^{13}\text{C}$ -NMR: ( $C_6D_6$ , 67.93 MHz, 25 °C):  $\delta = 138.03$  (d,  $^2J_{CP} = 22.5$  Hz,  $C_{7A}$ ), 133.63 (d,  $^1J_{CP} = 85.4$  Hz,  $C_1, C_{1'}$ ), 132.59 (d,  $^2J_{CP} = 10.9$  Hz, *o*-PPh<sub>3</sub>), 131.54 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz, *p*-PPh<sub>3</sub>), 130.00 (d,  $^3J_{CP} = 7.6$  Hz,  $C_{3A}$ ), 128.63 (d,  $^3J_{CP} = 12.5$  Hz, *m*-PPh<sub>3</sub>), 126.56 (d,  $^2J_{CP} = 7.5$  Hz,  $C_6$ ), 126.03 ( $C_2$ ), 125.26 (d,  $^4J_{CP} = 2.9$  Hz,  $C_4$ ), 119.04 (d,  $^3J_{CP} = 11.9$  Hz,  $C_5$ ), 112.96 (d,  $^1J_{CP} = 87.8$  Hz,  $C_7$ ), 102.36 ( $C_3$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $(\text{C}_6\text{D}_6, 109.37 \text{ MHz}, 25 \text{ }^\circ\text{C}): \delta = 39.12$

IR:  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2): \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3351 (\text{m, br, N-H}),$  ansonsten dem Edukt sehr ähnlich.

Zur Entfernung des Schwefels am Phosphor wird das obige Rohprodukt (700 mg, 2.1 mmol) mit frisch destilliertem  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  (650  $\mu\text{L}$ , 2.5 mmol) in frisch destilliertem Toluol (5 mL) 10 Tage bei 100  $^\circ\text{C}$  in einem geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum bleibt ein gelbes Öl zurück, welches durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$  60,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f = 0.6$ ) gereinigt wird. Das so erhaltene **HPinol** (542 mg, 1.80 mmol, 86%) enthält noch etwa 10% an  $\text{S}=\text{PBU}_3$  und wird ohne Verlust durch Umkristallisation aus siedendem  $n$ -Hexan gereinigt; es resultieren blassgelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NP}$

M.W. = 301.32

7-(Diphenylphosphanyl)-1H-indol (**HPinol**)

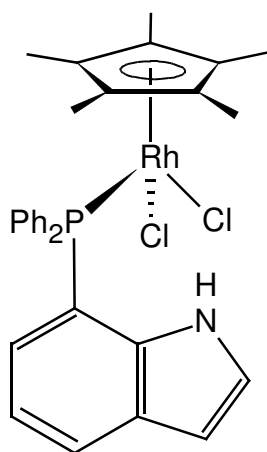
Gesamtausbeute: 542 mg, 1.80 mmol, 68% (3 Stufen)

Schmelzpunkt: 106.3–107.2  $^\circ\text{C}$  (Kristalle) farblose Schmelze

$^1\text{H-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C): $\delta = 8.34$ (br, 1H, NH), 7.67 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 0.5$ Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 7.32–7.37 (m, 10H, PPh <sub>3</sub> ), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz zum NH, 1H, H <sub>2</sub> ), 7.08 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 0.5$ Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 6.96 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H <sub>6</sub> ), 6.55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 2.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H <sub>3</sub> ).
$^{13}\text{C-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C): $\delta = 138.59$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, C <sub>7A</sub> ), 135.93 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, C <sub>1</sub> C <sub>1'</sub> ), 133.48 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.2$ Hz, <i>o</i> -PPh <sub>3</sub> ), 132.22 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C <sub>3A</sub> ), 128.86 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, <i>m</i> -PPh <sub>3</sub> ), 128.67 ( <i>p</i> -PPh <sub>3</sub> ), 127.91 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C <sub>6</sub> ), 124.50 (C <sub>2</sub> ), 122.14 (C <sub>4</sub> ), 120.14 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C <sub>5</sub> ), 117.85 (d, $^1J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, C <sub>7</sub> ), 102.50 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, C <sub>3</sub> ).
$^{31}\text{P-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.37 MHz, 25 °C): $\delta = -17.65$
DEI-MS:	(70 eV) $m/z = 301$ (100% [M <sup>+</sup> ]), 222 (57% [C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NP <sup>+</sup> ])
IR:	(KBr): $\tilde{\nu} = 3272$ (s, br), 3049 (m), 1596 (w), 1583 (w), 1570 (w), 1475 (m), 1432 (s), 1424 (s), 1329 (s), 1307 (w), 1268 (m), 1221 (w), 1177 (w), 1101 (s), 1064 (m), 1025 (w), 999 (w), 934 (w), 885 (w), 789 (s), 746 (s), 740 (s), 726 (s), 717 (w), 693 (s), 594 (w), 536 (w), 492 (s).
Ber. %	C 79.72, H 5.35, N 4.65
Gef. %	C 79.24, H 5.20, N 4.58

#### 4.2.6.2 Dichloro(7-diphenylphosphanyl-indol-*P*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (38)

Rh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Cp\*<sub>2</sub> (62 mg, 0.1 mmol) und HPINOL (60 mg, 0.2 mmol) werden in 5 mL destilliertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit NEt<sub>3</sub> (28  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) versetzt und die Mischung bei RT 24 h gerührt. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt jetzt völligen Verbrauch von Edukt sowie zwei Reaktionsprodukte im Verhältnis 3:1 an. Hierbei handelt es sich um die Titelverbindung **38** sowie die durch Abspaltung von HCl weiterreagierte Verbindung **39** (siehe unten). Die Verbindungen kristallisieren beim Eindiffundieren von Pentan erfreulicherweise fraktionierend; zunächst können farblose Kristalle von HNEt<sub>3</sub> abgetrennt werden, dann erst kristallisiert rotes RhCl<sub>2</sub>Cp\*(HPINOL) (**38**), zuletzt RhClCp\*(PINOL) (**39**).



Ausbeute: 57 mg (Kristalle), 0.094 mmol, 47%

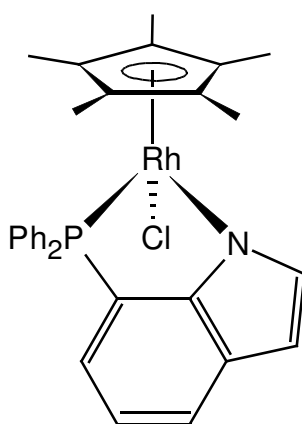
$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 10.70$  (s, 1H, NH), 7.80 (d<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 7.88$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.69 (m, 2H, H<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 7.60 (m, 2H, H<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 7.41–7.51 (m, 3H, H<sub>3</sub>H<sub>5</sub> und H<sub>4</sub>), 7.28 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.19 ("t",  $^3J_{\text{HH}} = 2.80$  Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.14 (m, 2H, H<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.80$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.44$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 1.40$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.81 (ddd,  $^3J_{\text{HP}} = 10.80$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.36$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.96$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.57 ("dt",  $J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 1.13 (s, 15H, Cp\*).

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.63 MHz, 25 °C):  $\delta = 137.02$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, C<sub>7A</sub>), 136.56 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz, C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>), 132.58 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz, C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>), 131.55 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 47.4$  Hz, C<sub>1</sub>), 131.16 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz, C<sub>4</sub>), 131.04 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, C<sub>4</sub>), 128.80 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.7$  Hz, C<sub>3A</sub>), 128.62 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 46.5$  Hz, C<sub>1</sub>), 128.24 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, C<sub>3</sub>C<sub>5</sub>), 127.61 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz, C<sub>3</sub>C<sub>5</sub>), 126.76 (C<sub>6</sub>), 125.82 (C<sub>2</sub>), 123.99 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, C<sub>4</sub>), 118.63 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.7$  Hz, C<sub>5</sub>), 113.85 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 40.7$  Hz, C<sub>7</sub>), 101.99 (C<sub>3</sub>), 99.74 (dd,  $^1J_{\text{CRh}} = 6.7$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, Cp\*), 8.29 (Cp\*).

$^{31}\text{P-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 161.83 MHz, 25 °C):  $\delta = 26.47$  (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 143.1$  Hz)

**4.2.6.3 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolido-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)rhodium(III) (39)**

Bei weiterer Reaktion der o. g. Verbindung **38** mit  $\text{NEt}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT wird HCl nach 5d abgespalten (>10:1), beim Stehen an Luft bilden sich aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rote Kristalle. Alternativ wird dasselbe Produkt durch Reaktion von  $\text{RhCp}^*\text{Cl}_4$  (0.1 mmol, 62 mg), **HPINOL** (0.2 mmol, 60 mg) und NaOMe (11 mg, 0.2 mmol) bei RT in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten, hier treten zwei geringfügige Nebenprodukte bei  $\delta_{31\text{P}} = 37.15$  (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 155.2$  Hz) und  $\delta_{31\text{P}} = 39.01$  (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 192.3$  Hz) auf. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden beim Verdunsten einer Lösung von **39** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  an Luft erhalten.



Ausbeute: 93 mg (aus NaOMe-Ansatz), 0.16 mmol, 81%

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 8.00$  (m, 2H,  $\text{H}_2, \text{H}_6$ ), 7.60 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.64$  Hz,  $^5J_{\text{HP}} = 2.64$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.84$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.47–7.53 (m, 3H,  $\text{H}_3, \text{H}_4, \text{H}_5$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.56$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7.38 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.30 (m, 2H,  $\text{H}_3, \text{H}_5$ ), 7.19 (ddd,  $^3J_{\text{HP}} = 9.40$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.20$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.56$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7.04 (m, 2H,  $\text{H}_2, \text{H}_6$ ), 6.96 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.56$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.28$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 2.32$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6.55 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.56$  Hz,  $^5J_{\text{HP}} = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 1.54 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 3.4$  Hz, Cp\*)  
 Zuordnung der Kopplungskonstanten mit Hilfe eines  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums.

$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.63 MHz, 25 °C):  $\delta = 136.87$  ( $\text{C}_4$ ), 136.17 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 135.34 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.4$  Hz,  $\text{C}_2, \text{C}_6$ ), 134.87 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.1$  Hz,  $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 134.37

(d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz,  $\text{C}_2, \text{C}_6'$ ), 130.96 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 130.25 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_4''$ ), 128.35 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz,  $\text{C}_3, \text{C}_5'$ ), 128.23 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz,  $\text{C}_3, \text{C}_5''$ ), 122.21 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 120.80 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 118.36 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 114.57 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 48.3$  Hz,  $\text{C}_7$ ), 100.95 ( $\text{C}_3$ ), 97.94 (dd,  $^1J_{\text{CRh}} = 6.6$  Hz,  $^2J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ), 9.02 (d,  $^2J_{\text{CRh}} = 1.0$  Hz,  $\text{Cp}^*$ ). Zuordnung der fehlenden  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_1'$  nicht eindeutig möglich.

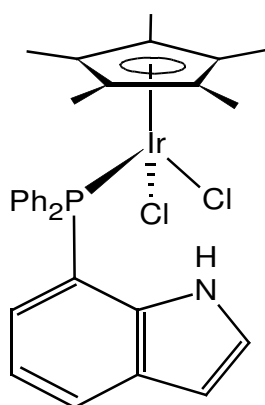
$^{31}\text{P}$ -NMR: ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 161.83 MHz, 25 °C):  $\delta = 51.63$  (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 142.0$  Hz)

DEI-MS: (70 eV)  $m/z = 538$  (100% [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ])

IR: (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2963 (m), 1584 (w), 1499 (w), 1480 (m), 1435 (s), 1398 (m), 1383 (w), 1375 (m), 1327 (m), 1285 (m), 1255 (m), 1165 (m), 1156 (m); 1097 (s), 1072 (m), 1024 (s), 946 (m), 851 (w), 828 (w), 804 (m), 744 (s), 696 (s), 691 (s), 622 (w), 530 (m), 519 (m), 497 (s), 452 (m), 423 (w), 398 (w), 279 (w).

#### 4.2.6.4 Dichloro(7-diphenylphosphanyl-indol-*P*)( $\eta^5$ - $\text{Cp}^*$ )iridium(III) (**40**)

$\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4$  (119.5 mg, 0.15 mmol) und **HPINOL** (90.3 mg, 0.30 mmol) werden in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4 Tage bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum bleibt ein rotvioletter, amorpher Feststoff zurück. Violett gefärbte Einkristalle von **40** für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan erhalten.



$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NPCl}_2\text{Ir}$

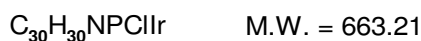
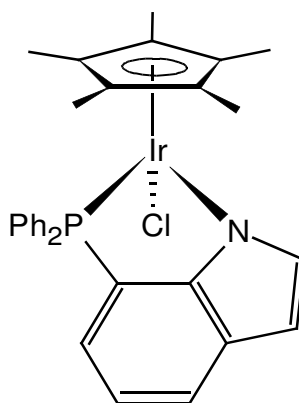
M.W. = 699.67

Ausbeute:	193 mg, 0.28 mmol, 92%
$^1\text{H-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 10.49$ (s, 1H, NH), 7.76 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.28$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, $\text{H}_4$ ), 7.71 (m, 2H, $\text{H}_2\text{H}_6$ ), 7.56 (m, 2H, $\text{H}_2\text{H}_6$ ), 7.39–7.48 (m, 3H, $\text{H}_3\text{H}_5$ und $\text{H}_4$ ), 7.28 (m, 1H, $\text{H}_4$ ), 7.17 ("t", $^3J_{\text{HH}} = 2.88$ Hz, 1H, $\text{H}_2$ ), 7.17 (m, 2H, $\text{H}_3\text{H}_5$ ), 7.06 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.64$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.84$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 1.60$ Hz, 1H, $\text{H}_5$ ), 6.77 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 11.36$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.82$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.84$ Hz, 1H, $\text{H}_6$ ), 6.56 ("dt", $^3J_{\text{HH}} = 3.20$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.96$ Hz, 1H, $\text{H}_3$ ), 1.13 (s, 15H, Cp*). Zuordnung mit Hilfe von H,H-COSY und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren.
$^{13}\text{C-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.63 MHz, 25 °C): $\delta = 137.18$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $\text{C}_{7\text{A}}$ ), 136.72 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $\text{C}_2\text{C}_6$ ), 134.61 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, $\text{C}_2\text{C}_6$ ), 131.20 ( $\text{C}_4$ ), 130.04 ( $\text{C}_4$ ), 128.75 (d, $^1J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, $\text{C}_1\text{C}_1$ ), 128.63 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, $\text{C}_{3\text{A}}$ ), 128.17 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, $\text{C}_3\text{C}_5$ ), 127.57 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, $\text{C}_3\text{C}_5$ ), 126.25 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\text{C}_6$ ), 125.78 ( $\text{C}_2$ ), 123.98 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\text{C}_4$ ), 118.60 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $\text{C}_5$ ), 113.84 (d, $^1J_{\text{CP}} = 53.0$ Hz, $\text{C}_7$ ), 101.93 ( $\text{C}_3$ ), 93.28 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, Cp*), 7.71 (Cp*). Zuordnung mit Hilfe von HMBC.
$^{31}\text{P-NMR}$	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 109.36 MHz, 25 °C): $\delta = -0.01$
DEI-MS:	(70eV) $m/z$ (%) = 699 (8% [ $\text{M}^+$ ]), 663 (8% [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ]), 628 (20% [ $\text{IrCp}^*(\text{Pinol})^+$ ]), 301 (100% [ $\text{Pinol}^+$ ]), 222 (33% [ $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NP}^+$ ]).
IR:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\tilde{\nu} = 3238$ (s), 3059 (w), 2981 (w), 2919 (w), 1599 (m), 1436 (s), 1377 (w), 1336 (w), 1279 (s), 1191 (s), 1091 (m), 1028 (w), 939 (w), 827 (w), 795 (m), 626 (w), 602 (w), 592 (w), 536 (m), 513 (m), 503 (m).
IR:	(KBr) $\tilde{\nu} = 3206$ (s), 3050 (w), 2912 (w), 1591 (w), 1573 (w), 1497 (w), 1480 (m), 1434 (s), 1334 (m), 1278 (m), 1091 (s), 1067 (w), 1026 (m), 934 (w), 826 (w), 792 (s), 758 (w), 745 (w), 731 (s), 705 (w), 698 (s), 691 (s), 668 (w), 625 (w), 601 (w), 590 (w), 535 (s), 513 (s), 501 (m), 468 (m).
UV/VIS:	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 301$ (9860), 227 (41300)
Ber. %	C 51.50, H 4.47, N 2.00
Gef. %	C 51.91, H 4.29, N 2.03



#### 4.2.6.5 Chloro(7-diphenylphosphanyl-indolido-*N,P*)( $\eta^5$ -Cp\*)iridium(III) (**41**)

Das im o. g. Versuch erhaltene **40** (143 mg, 0.204 mmol) wird in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit NEt<sub>3</sub> (147.5  $\mu$ L, 1.05 mmol) versetzt und bei 30 °C im verschlossenen Schlenkrohr 6 d gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Feinvakuum erhält man einen rötlichen Feststoff. Dieser weist einen Umsatz von 40 % (bestimmt mit <sup>31</sup>P-NMR) auf. Der Umsatz ließ sich weder durch weitere NEt<sub>3</sub>-Zugabe noch durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (Sdp.) steigern. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **41** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Hierdurch konnte auch das Edukt **40** erfolgreich abgetrennt werden. Das abgetrennte **40** (samt HNEt<sub>3</sub>Cl) wird mit der schon **41** enthaltenden Lösung für die NMR-Messung vereinigt, das Lösemittel im Vakuum entfernt, alles in Aceton gelöst, mit weiteren 40  $\mu$ L (>2eq) NEt<sub>3</sub> versetzt, und 72 h im geschlossenen Schlenkrohr bei 50 °C gerührt. Es bildet sich wenig farbloser Niederschlag von HNEt<sub>3</sub>Cl, der abzentrifugiert wird; zurück bleibt eine orangerote Lösung, aus der nach Trocknung, zweimaligem Digerieren des Rückstandes mit EtOH (je 5 mL) ein rotbraunes Öl erhalten wird. Dieses zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nun hauptsächlich das Signal von **41**, sowie verschiedene kleine für Nebenprodukte (< 20%). Die unten angegebene "Ausbeute" versteht sich also nicht als isolierte Reinsubstanz, dies sind nur die 37 mg "Kristalle", soll aber verdeutlichen, dass bei einer modifizierten Wiederholung des Versuches eine deutlich bessere Ausbeute zu erwarten ist.



Ausbeute:	37 mg (Kristalle), 0.056 mmol, 27%; sowie 99.6 mg Öl, 0.15 mmol, 73%
$^1\text{H-NMR}$ :	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 25 °C): $\delta = 7.98$ (m, 1H, $\text{H}_4$ ), 7.02–7.79 (m, 12H, 2 × Ph, $\text{H}_5$ , $\text{H}_2$ ), 6.78 (dd $^3J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{H}_6$ ), 6.57 (ddd, $J = 3.1$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 1H, $\text{H}_3$ ), 1.12 (s, 15H, $\text{Cp}^*$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ :	Zuordnung von $\text{C}_q$ aufgrund der Spektrenqualität nicht möglich ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.52 MHz, 25 °C): $\delta = 133.87$ ( $\text{C}_4$ ), 131.89 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_6$ ), 130.51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $\text{C}_2\text{-C}_6$ ), 129.44 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $\text{C}_4$ ), 129.00 ( $\text{C}_4$ ), 126.85 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, $\text{C}_3\text{-C}_5$ ), 126.79 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, $\text{C}_3\text{-C}_5$ ), 122.60 ( $\text{C}_2$ ), 119.9 (d, $J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, $\text{C}_5$ ), 119.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $\text{C}_6$ ), 100.42 ( $\text{C}_3$ ), 90.14 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, $\text{Cp}^*$ ), 7.32 ( $\text{Cp}^*$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$	( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 28.65$
DEI-MS:	$m/z$ (%) = 663 (12% [ $\text{M}^+$ ]), 628 (100% [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ])
IR:	(KBr) $\tilde{\nu} = 3382$ (w), 3217 (w), 3054 (w), 2967 (m), 2738 (w), 2677 (m), 2491 (w), 1586 (w), 1572 (w), 1474 (m), 1450 (s), 1398 (w), 1375 (w), 1359 (w), 1329 (m), 1257 (m), 1169 (w), 1092 (s), 1027 (s), 938 (w), 797 (s), 744 (m), 731 (m), 693 (s), 625 (w), 602 (w), 534 (m), 513 (m), 501 (s), 469 (m), 449 (w), 428 (w).
Ber. %	C: 49.77 H 4.31 N 1.87
Gef. %	C: 50.11 H 4.58 N 1.77





## 5 Anhang

Im nachfolgenden Tabellenanhang sind einige Meßparameter und Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zusammengefaßt. Vollständige Listen mit Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkeln, Strukturparametern etc. würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für die bereits bei der Cambridge Database hinterlegten Strukturen **1–5** sind die CCDC-Nummern angegeben; *cif*-Dateien aller Verbindungen stehen selbstverständlich für alle Verbindungen auf Nachfrage zur Verfügung. Nachfolgend einige kurze Erklärungen zu den Tabelleneinträgen:

**Absorptionskorrektur** "Sphärische" und "Numerische" Absorptionskorrektur mit XRed<sup>[144]</sup>; hierfür wurde die Kristallgröße des auf dem Diffraktometer montierten Kristalls vermessen. Bei "sphärischer" Absorptionskorrektur wird der Kristall lediglich durch eine Kugel mit dem Volumen des Kristalls beschrieben, bei "numerischer" Absorptionskorrektur wird der Kristall durch manuell eingefügte Flächen begrenzt. Hierfür wird der Kristall in mehreren Positionen während der Messung fotografiert. Diese manuell festgelegten Flächen wurden z.T. noch mit dem Programm XShape<sup>[145]</sup> optimiert.

"multi-scan" bedeutet hier, außer den Optionen bei der Datenreduktion<sup>[141]</sup> (Erstellung der hkl-Dateien) keine weitere Absorptionskorrektur vorgenommen wurde.

**Behandlung der H-Atome**

Viele der gemessenen Datensätze sind (bei Beachtung der systembedingten Probleme) von ausreichender Qualität, auch die Position der H-Atome zu bestimmen. "constr" bedeutet hier, dass die Positionen aller H-Atome mit Standard-Bindungslängen und -winkeln zugewiesen werden und die H-Atome entsprechend dem Schweratom, an das sie gebunden sind, verfeinert werden. "mixed" bedeutet, dass zumindest die an Heteroatome gebundenen H-Atome freie Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren erhalten, d.h. ein erkennbares Maximum an Restelektronendichte ist vorhanden, dem solche H-Atome zugeordnet werden.

**Flack-Parameter**

$x$ -Faktor nach Flack<sup>[161]</sup> zur Abschätzung zu invertierender chiraler Strukturen und möglicher Inversionssymmetrie.

Verbindung	HPYIND	1
CCDC	616194	616196
Kristallfarbe, Habitus	farbloser Block	gelbes Plättchen
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>47</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Re
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	194.232	1052.161
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	8.4513(12)	12.278(3)
b [Å]	8.4513(12)	20.144(4)
c [Å]	29.236(6)	19.284(4)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	95.97(3)
γ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2088.2(6)	4743.7(17)
Z	8	4
ρ <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.2356(4)	1.4733(5)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.075	2.675
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.24 x 0.16 x 0.09	0.14 x 0.09 x 0.02
Messbereich θ [°]	3.19 – 25.03	3.21 – 26.02
Gemessene Reflexe	3522	18157
Unabhängige Reflexe	1833	9318
R <sub>int</sub>	0.0169	0.0224
N <sub>Restraints</sub>	0	0
N <sub>Parameter</sub>	166	614
Gütefaktor s (an F <sup>2</sup> )	1.069	1.062
Behandlung der H-Atome	mixed	constr
Reflexe (I > 2σ)	1497	7884
R <sub>1</sub> (I > 2σ)	0.0411	0.0259
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , I > 2σ)	0.1101	0.0549
R <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0550	0.0352
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , alle Reflexe)	0.1184	0.0582
Flack-Parameter	n.best.	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.089, -0.136	1.184, -0.812

Verbindung	3	4
CCDC	616195	616193
Kristallfarbe, Habitus	rotbrauner Block	roter Block
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ru	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> Rh
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	576.95	466.808
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	8.5237(17)	8.2365(16)
<i>b</i> [Å]	19.500(4)	14.495(3)
<i>c</i> [Å]	29.512(6)	16.534(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.0	95.75(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4905.1(17)	1964.0(7)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.5626(5)	1.5787(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.984	1.016
Absorptionskorrektur	multi-scan	Numerisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		0.9208 / 0.9710
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18 x 0.09 x 0.04	0.45 x 0.25 x 0.18
Messbereich $\theta$ [°]	3.25 – 25.11	3.21 – 26.02
Gemessene Reflexe	8110	24467
Unabhängige Reflexe	4328	3848
$R_{\text{int}}$	0.0302	0.0466
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	289	249
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.041	1.044
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	3073	3435
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0368	0.0254,
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0858	0.0620
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0621	0.0322,
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0954	0.0652
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.830, -0.643	0.933, -0.643

Verbindung	5	6 (vgl. [65])
CCDC	616192	-
Kristallfarbe, Habitus	gelbe Nadel	gelbes Stäbchen
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> ClIrN <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Rh
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	556.120	404.310
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8.2178(16)	12.554(3)
<i>b</i> [Å]	14.302(3)	10.179(2)
<i>c</i> [Å]	16.432(3)	13.179(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	96.35(3)	103.21(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1919.4(7)	1639.5(7)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.9245(7)	1.6380(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.106	1.045
Absorptionskorrektur	multi-scan	Numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		0.6894 / 0.9920
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.4 x 0.1 x 0.05	0.25 x 0.06 x 0.04
Messbereich $\theta$ [°]	4.01 – 30.07	3.18 – 26.00
Gemessene Reflexe	25780	29831
Unabhängige Reflexe	5620	6361
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0407	0.1066
<i>N</i> <sub>Restraints</sub>	0	1
<i>N</i> <sub>Parameter</sub>	244	433
Gütefaktor <i>s</i> (an <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.099	1.036
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	4695	5441
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0340	0.0352
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0768	0.0812
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0471	0.0466
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Reflexe)	0.0828	0.0867
Flack-Parameter		-0.02(3)
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	3.496, -0.930	1.379, -0.811



<b>Verbindung</b>	<b>7</b>	<b>9<sup>a)</sup></b>
CCDC	-	-
Kristallfarbe, Habitus	roter Block	roter Block
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> IrN <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Pd
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	493.622	492.86
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
<i>a</i> [Å]	12.372(3)	13.5780(19)
<i>b</i> [Å]	10.783(2)	13.5780(19)
<i>c</i> [Å]	24.258(5)	14.826(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	94.03(3)	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3228.1(11)	2733.4(8)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.0314(7)	1.4993(4)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.276	0.712
Absorptionskorrektur	multi-scan	Numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		0.9176 / 0.9545
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 x 0.18 x 0.16	0.12 x 0.10 x 0.07
Messbereich $\theta$ [°]	3.15 – 26.00	3.47 – 24.71
Gemessene Reflexe	11933	4405
Unabhängige Reflexe	6332	2330
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0286	0.0524
<i>N</i> <sub>Restraints</sub>	0	0
<i>N</i> <sub>Parameter</sub>	465	141
Gütefaktor <i>s</i> (an <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.047	0.963
Behandlung der H-Atome	mixed	constr
Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	5600	1832
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0230	0.0424
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0528	0.0801
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0294	0.0585
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Reflexe)	0.0553	0.0840
Flack-Parameter	-	-0.06(6)
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.950, -0.648	0.670, -0.626

<sup>a)</sup> Ein *n*-Pentan je Formeleinheit durch PLATON "squeezed", Dichte ist mit Pentan berechnet.

Verbindung	HPc	10
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	gelbes Plättchen	gelber Block
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P Re
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	244.291	775.806
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	6.4869(13)	15.425(3)
<i>b</i> [Å]	7.7333(15)	12.559(3)
<i>c</i> [Å]	23.850(5)	16.156(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.88(3)	91.56(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1196.3(4)	3128.8(11)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.3564(5)	1.6470(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.081	3.976
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.09 x 0.06 x 0.02	0.13 x 0.10 x 0.08
Messbereich $\theta$ [°]	3.14 – 26.06	3.24 – 27.50
Gemessene Reflexe	4431	13894
Unabhängige Reflexe	2335	7170
$R_{\text{int}}$	0.0590	0.0191
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	176	406
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	0.982	1.074
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	1330	6068
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0508	0.0236
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.1061	0.0530
$R_1$ (alle Reflexe)	0.1122	0.0320
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.1278	0.0562
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.148, -0.201	1.386, -0.983

Verbindung	11	12
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	orangefarbener Block	rotbraunes Plättchen
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> Cl N <sub>2</sub> Ru	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cl N <sub>2</sub> Rh
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	542.08	516.867
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.4058(15)	7.5688(15)
<i>b</i> [Å]	16.778(3)	15.851(3)
<i>c</i> [Å]	18.887(4)	18.732(4)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.97(3)	91.96(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2346.5(8)	2246.0(8)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.5345(5)	1.5286(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.803	0.897
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.13 x 0.10 x 0.05	0.22 x 0.15 x 0.06
Messbereich $\theta$ [°]	3.18 – 27.17	3.14 – 27.50
Gemessene Reflexe	10141	10061
Unabhängige Reflexe	5202	5142
$R_{\text{int}}$	0.0228	0.0213
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	298	280
Gütefaktor $S$ (an $F^2$ )	1.027	1.064
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4317	4138
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0352	0.0305
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0890	0.0729
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0463	0.0438
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0958	0.0786
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.623, -0.524	0.854, -0.523

Verbindung	13	15
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	gelber Block	rotbrauner Block
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cl Ir N <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> Cl N <sub>4</sub> Pd
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	606.179	629.43
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.6361(15)	10.043(2)
<i>b</i> [Å]	15.799(3)	13.283(3)
<i>c</i> [Å]	18.698(4)	20.434(4)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	91.70(3)	92.09(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2254.9(8)	2724.1(10)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.7856(6)	1.5349(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.057	0.811
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 x 0.15 x 0.10	0.25 x 0.18 x 0.10
Messbereich $\theta$ [°]	3.19 – 27.48	3.19 – 27.53
Gemessene Reflexe	10034	12003
Unabhängige Reflexe	5146	6228
$R_{\text{int}}$	0.0202	0.0190
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	280	365
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.057	1.058
Behandlung der H-Atome	constr	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4336	5312
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0254	0.0279
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0592	0.0664
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0343	0.0364
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0626	0.0708
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.783, -1.155	0.675, -0.690

Verbindung	16	17
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	farbloser Block	rotes Plättchen
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ru
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	494.31	563.33
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	17.994(4)	9.1985(7)
<i>b</i> [Å]	11.934(2)	11.9778(8)
<i>c</i> [Å]	25.484(5)	12.3040(9)
$\alpha$ [°]	90.0	71.893(6)
$\beta$ [°]	90.0	71.915(7)
$\gamma$ [°]	90.0	67.065(7)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5472.6(19)	1158.55(16)
Z	16	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.3999(8)	1.61492(20)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.806	1.150
Absorptionskorrektur	Numerisch	Multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.3411 / 0.5551	
Diffraktometer	Nonius Kappa	Oxford Sapphire
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.13 x 0.10 x 0.07	0.25 x 0.17 x 0.04
Messbereich $\theta$ [°]	3.15 – 26.00	4.38 – 25.99
Gemessene Reflexe	43477	11903
Unabhängige Reflexe	5376	4564
$R_{\text{int}}$	0.0817	0.0534
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	343	289
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.045	1.066
Behandlung der H-Atome	constr	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4351	3890
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0292	0.0443
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0623	0.1105
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0428	0.0546
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0671	0.1180
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.809, -1.338	1.614, -0.840

Verbindung	18	20
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	orangefarbener Block	hellgelber Block
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	991.33	1169.95
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.683(2)	<i>a</i> = 10.735(2)
<i>b</i> [Å]	12.854(3)	<i>b</i> = 12.953(3)
<i>c</i> [Å]	15.296(3)	<i>c</i> = 15.287(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	96.28(3)	95.94(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2087.8(8)	2114.3(8)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.5770(5)	1.8377(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.207	6.699
Absorptionskorrektur	Numerisch	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.6315 / 0.9069	
Diffraktometer	Stoe IPDS	Oxford Sapphire
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.30 x 0.19	0.25 x 0.10 x 0.10
Messbereich $\theta$ [°]	2.07 – 25.79	3.98 – 25.99
Gemessene Reflexe	14200	20895
Unabhängige Reflexe	4001	4127
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0820	0.0327
<i>N</i> <sub>Restraints</sub>	0	0
<i>N</i> <sub>Parameter</sub>	337	257
Gütefaktor <i>s</i> (an <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.994	1.128
Behandlung der H-Atome	mixed	mixed
Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	3369	4036
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0307	0.0243
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ )	0.0769	0.0524
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Reflexe)	0.0386	0.0253
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Reflexe)	0.0796	0.0530
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.862, -0.814	2.279, -0.762

Verbindung	21	22
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	orangefarbener Block	roter Block
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>10</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Ir N <sub>2</sub>
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1351.850	443.563
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.610(2)	7.6660(15)
<i>b</i> [Å]	11.025(2)	9.7276(19)
<i>c</i> [Å]	12.490(3)	10.180(2)
$\alpha$ [°]	70.44(3)	72.33(3)
$\beta$ [°]	80.28(3)	80.75(3)
$\gamma$ [°]	61.77(3)	72.68(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1212.9(4)	688.5(3)
<i>Z</i>	1	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.8508(6)	2.1399(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.066	9.688
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		0.2712 / 0.6249
Diffraktometer	Nonius Kappa	Oxford Sapphire
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18 x 0.11 x 0.06	0.25 x 0.20 x 0.20
Messbereich $\theta$ [°]	3.17 – 27.60	4.19 – 24.00
Gemessene Reflexe	10269	5841
Unabhängige Reflexe	5509	2147
$R_{\text{int}}$	0.0234	0.1352
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	265	181
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.066	1.041
Behandlung der H-Atome	mixed	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	5057	1841
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0251	0.0720
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0578	0.1770
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0294	0.0799
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0594	0.1883
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.572, -1.348	4.723, -2.470

Verbindung	23	26b
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	gelblicher Block	roter Block
Summenformel	$C_{23}H_{20}BrNO_3PRe$	$C_{41}H_{42}Cl_4N_2P_2Rh_2$
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	655.495	972.33
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pbca$
$a$ [Å]	11.840(2)	18.330(4)
$b$ [Å]	11.944(2)	20.017(4)
$c$ [Å]	16.008(3)	21.895(4)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	100.70(3)	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2224.4(8)	8034(3)
$Z$	4	8
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.9574(7)	1.6078(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.355	1.200
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.5779 / 0.6643	
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.08 x 0.07 x 0.07	0.13 x 0.10 x 0.05
Messbereich $\theta$ [°]	3.32 – 27.00	3.15 – 26.00
Gemessene Reflexe	9462	15081
Unabhängige Reflexe	4858	7889
$R_{\text{int}}$	0.0430	0.0181
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	271	468
Gütefaktor $s$ (an $F^2$ )	0.988	1.083
Behandlung der H-Atome	constr	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	3958	6511
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0346	0.0282
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0836	0.0636
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0472	0.0394
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0888	0.0690
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.044, -1.585	0.468, -0.593



Verbindung	27	28a
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	gelber Block	farbloser Block
Summenformel	$C_{20}H_{20}Cl_2NPPd$	$C_{42}H_{44}Cl_6N_2P_2Pt$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	482.68	1046.554
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	9.3397(19)	9.2826(19)
<i>b</i> [Å]	18.324(4)	19.844(4)
<i>c</i> [Å]	11.610(2)	23.314(5)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	101.26(3)	99.68(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1948.8(7)	4233.4(15)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.6452(6)	1.6421(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.311	3.802
Absorptionskorrektur	mult-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15 x 0.08 x 0.06	0.14 x 0.11 x 0.08
Messbereich $\theta$ [°]	3.14 – 27.49	2.60 – 26.07
Gemessene Reflexe	8555	16238
Unabhängige Reflexe	4456	8343
$R_{\text{int}}$	0.0321	0.0282
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	226	478
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.044	1.063
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	3468	7039
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0337	0.0342
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0757	0.0865
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0533	0.0447
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0838	0.0914
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.975, -0.693	1.146, -1.115

Verbindung	28b	BOC-PININ
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloses Plättchen
Summenformel	$C_{42}H_{40}F_6N_2O_6P_2PtS_2$	$C_{25}H_{26}NO_2P$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1103.925	403.44
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P-1$
$a$ [Å]	17.430(4)	6.7041(13)
$b$ [Å]	14.910(3)	12.380(3)
$c$ [Å]	16.438(3)	13.740(3)
$\alpha$ [°]	90.0	89.23(3)
$\beta$ [°]	90.95(3)	76.71(3)
$\gamma$ [°]	90.0	87.70(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4271.6(15)	1108.9(4)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.7166(6)	1.2083(4)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.534	0.144
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.28 x 0.15 x 0.05	0.13 x 0.07 x 0.04
Messbereich $\theta$ [°]	3.21 – 27.53	3.15 – 24.76
Gemessene Reflexe	19121	7286
Unabhängige Reflexe	9793	3776
$R_{\text{int}}$	0.0208	0.0483
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	550	262
Gütefaktor $s$ (an $F^2$ )	1.056	1.027
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	8621	2677
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0283	0.0456
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0671	0.0951
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0352	0.0767
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0713	0.1060
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.953, -0.997	0.177, -0.245

Verbindung	29	30
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	farbloses Plättchen	gelber Block
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> BrNO <sub>3</sub> Pre	C <sub>31</sub> H <sub>33</sub> CINOPRu
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	653.46	603.10
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.6197(19)	10.384(2)
<i>b</i> [Å]	10.855(2)	16.997(3)
<i>c</i> [Å]	11.572(2)	16.411(3)
$\alpha$ [°]	70.99(3)	90.0
$\beta$ [°]	75.66(3)	95.85(3)
$\gamma$ [°]	81.54(3)	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1104.0(4)	2881.3(10)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.9658(7)	1.3903(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.410	0.716
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.4521 / 0.7670	
Diffraktometer	Oxford Sapphire	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 x 0.12 x 0.04	0.23 x 0.19 x 0.14
Messbereich $\theta$ [°]	3.98 – 25.05	3.27 – 27.49
Gemessene Reflexe	5348	12878
Unabhängige Reflexe	3877	6598
$R_{\text{int}}$	0.0645	0.0174
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	271	325
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	0.942	1.026
Behandlung der H-Atome	constr	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	2986	5596
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0473	0.0291
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0868	0.0749
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0668	0.0378
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0942	0.0796
Flack-Parameter		
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.473, -1.142	0.598, -0.509

Verbindung	33	34
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	orangefarbener Block	orangefarbenes Stäbchen
Summenformel	$C_{30}H_{33}Cl_2NPRh$	$C_{40}H_{36}Cl_6Ir_2N_2P_2$
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	612.374	1203.824
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	10.224(2)	10.828(2)
$b$ [Å]	17.037(3)	13.433(3)
$c$ [Å]	16.213(3)	13.645(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	94.52(3)	98.18(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2815.3(10)	1964.5(7)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.4448(5)	2.0352(7)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.873	7.290
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.9594 / 0.9768	
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.28 x 0.22 x 0.16	0.12 x 0.04 x 0.02
Messbereich $\theta$ [°]	3.30 – 27.49	3.38 – 26.00
Gemessene Reflexe	30588	7388
Unabhängige Reflexe	6427	3854
$R_{\text{int}}$	0.0507	0.0299
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	325	239
Gütefaktor $s$ (an $F^2$ )	1.025	1.059
Behandlung der H-Atome	mixed	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4806	3165
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0330	0.0268
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0712	0.0668
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0556	0.0373
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0782	0.0719
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.506, -0.496	1.368, -0.908

Verbindung	35	36
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	gelber Block	gelbes Plättchen
Summenformel	$C_{30}H_{33}Cl_2IrNP$	$C_{40}H_{36}Cl_2N_2P_2Pd$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	701.686	784.00
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	10.230(2)	10.222(2)
$b$ [Å]	16.991(3)	11.625(2)
$c$ [Å]	16.174(3)	14.839(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	94.39(3)	99.62(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2803.3(10)	1738.6(6)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.6626(6)	1.4976(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.030	0.812
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		0.8786 / 0.9730
Diffraktometer	Nonius Kappa	Oxford Sapphire
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18 x 0.12 x 0.07	0.3 x 0.2 x 0.03
Messbereich $\theta$ [°]	3.31 – 26.00	4.10 – 26.00
Gemessene Reflexe	10725	6635
Unabhängige Reflexe	5484	3406
$R_{\text{int}}$	0.0319	0.054 3
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	320	218
Gütefaktor $s$ (an $F^2$ )	1.076	0.959
Behandlung der H-Atome	mixed	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4762	2067
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0268	0.0499
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0645	0.0963
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0335	0.0974
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0678	0.1154
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.502, -1.143	1.744, -0.438

Verbindung	37	PINOL
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloser Block
Summenformel	$C_{45}H_{42}Cl_6F_6N_2O_6P_2PdS_2$	$C_{20}H_{16}NP$
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	1266.03	301.31
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.202(2)	11.115(2)
<i>b</i> [Å]	13.561(3)	12.562(3)
<i>c</i> [Å]	19.585(4)	12.864(3)
$\alpha$ [°]	92.85(3)	75.53(3)
$\beta$ [°]	92.11(3)	65.68(3)
$\gamma$ [°]	104.69(3)	81.88(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2614.3(10)	1583.4(7)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.6084(6)	1.2639(4)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.872	0.169
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.8911 / 0.9699	
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 x 0.07 x 0.03	0.30 x 0.22 x 0.17
Messbereich $\theta$ [°]	3.14 26.00	3.33 – 25.94
Gemessene Reflexe	18836	11111
Unabhängige Reflexe	10253	6096
$R_{\text{int}}$	0.0509	0.0300
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	678	493
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	0.996	1.050
Behandlung der H-Atome	constr	mixed
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	8817	4624
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0446	0.0405
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.1073	0.0963
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0628	0.0601
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.1154	0.1046
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	0.547, -0.855	0.213, -0.193

Verbindung	38	39
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	rotes Stäbchen	roter Block
Summenformel	$C_{30}H_{31}Cl_2NPRh$	$C_{30}H_{30}ClNPRh$
Formelmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	610.34	573.88
Kristallsystem	Trigonal	Tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$P\bar{4}2_1c$
<i>a</i> [Å]	20.638(3)	<i>a</i> = 22.654(3)
<i>b</i> [Å]	20.638(3)	<i>b</i> = 22.654(3)
<i>c</i> [Å]	11.340(2)	<i>c</i> = 9.888(2)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.0	90.0
$\gamma$ [°]	120.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4182.9(11)	5074.6(14)
<i>Z</i>	6	8
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.4538(4)	1.5024(4)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.881	0.861
Absorptionskorrektur	multi-scan	sphärisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		0.8815 / 0.8806
Diffraktometer	Nonius Kappa	Oxford Sapphire
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 x 0.03 x 0.02	0.2 x 0.2 x 0.1
Messbereich $\theta$ [°]	3.42 – 25.04	4.15 – 26.00
Gemessene Reflexe	9676	50681
Unabhängige Reflexe	4922	4957
$R_{\text{int}}$	0.0322	0.0670
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	317	307
Gütefaktor <i>s</i> (an $F^2$ )	1.068	1.168
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	4373	4952
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0421	0.0397
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0960	0.0863
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0502	0.0398
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.0993	0.0864
Flack-Parameter	-	0.00(3)
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	1.101, -0.709	0.488, -0.289

Verbindung	40	41
CCDC		
Kristallfarbe, Habitus	orangefarbener Block	orangefarbenes Plättchen
Summenformel	$C_{30}H_{31}Cl_2IrNP$	$C_{63}H_{66}Cl_8Ir_2N_2P_2$
Formelmass [g mol <sup>-1</sup> ]	699.670	1581.215
Kristallsystem	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{3}$	$C2/c$
$a$ [Å]	20.654(3)	42.152(8)
$b$ [Å]	20.654(3)	11.279(2)
$c$ [Å]	11.327(2)	13.827(3)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.0	107.93(3)
$\gamma$ [°]	120.0	90.0
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4184.5(12)	6254(2)
$Z$	6	4
$\rho_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.6659(5)	1.6794(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.054	4.685
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius Kappa	Nonius Kappa
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.13 x 0.09 x 0.05	0.14 x 0.09 x 0.04
Messbereich $\theta$ [°]	3.42 – 26.00	3.49 – 26.00
Gemessene Reflexe	10943	22060
Unabhängige Reflexe	5472	6119
$R_{\text{int}}$	0.0315	0.0400
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
$N_{\text{Parameter}}$	5472 / 0 / 317	6119 / 0 / 414
Gütefaktor $s$ (an $F^2$ )	1.049	1.036
Behandlung der H-Atome	constr	constr
Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	5301	5265
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0412	0.0343
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma$ )	0.0996	0.0861
$R_1$ (alle Reflexe)	0.0429	0.0411
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Reflexe)	0.1005	0.0895
Flack-Parameter	-	-
Restelektronendichten [e Å <sup>-3</sup> ]	2.387, -1.853	5.108, -0.968







## 6 Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* **1995**, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, 1534–1604.
- [2] W. Fresenius, G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Band VIIIb* **1953**, Springer-Verlag Berlin.
- [3] P. Thornton, *Annu. Rep. Prog. Chem. A: Inorg. Chem.* **2002**, *98*, 179–190.
- [4] F. E. Kuehn, C. C. Romao, W. A. Herrmann, *Science of Synthesis* **2003**, *2*, 111–153.
- [5] Y. Kuninobu, Y. Nishina, C. Nakagawa, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12376–12377.
- [6] Y. Kuninobu, Y. Tokunaga, K. A. Yukimi, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 202–209.
- [7] G. Bandoli, F. Tisato, A. Dolmessa, S. Agostini, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 561–573.
- [8] A. Boschi, A. Duatti, L. Uccelli, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *252*, 85–115.
- [9] I. Santos, A. Paulo, J. D. G. Correia, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *252*, 45–84.
- [10] U. Abram, B. Schmidt-Bruecken, A. Hagenbach, M. Hecht, R. Kirmse, A. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 838–852.
- [11] R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1976**, *33*, 83–187.
- [12] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [13] R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 1–50.
- [14] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117–7140.
- [15] R. D. Adams, B. Captain, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4521–4529.
- [16] N. B. Shah, US2006241322A1; M. D. Spina, D. S. Jack, D. Fraenkel, US6974842B1; K. Kawakami, M. Utsunomiya, K. Takahashi, JP2004033798.
- [17] D.-Y. Wu, M. Marzini, E. Lindner, H. A. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2538–2539.
- [18] C. U. Pittman, *Polymer News* **2001**, *26*, 14–16.
- [19] T. Kanemitsu, P.H. Seeberger, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4541–4544.
- [20] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, *12*, 1711–1732.
- [21] I. Ojima, A. T. Vu, D. Bonafoux, *Science of Synthesis* **2002**, *1*, 531–616.
- [22] K. N. Gavrilov, A. I. Polosukhin, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 661–682.
- [23] C. M. Jensen, *Chem. Comm.* **1999**, *24*, 2443–2449.

- [24] R. H. Crabtree, J. A. Loch, K. Gruet, D.-H. Dong, C. Borgmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 7–11.
- [25] A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *ACS Symposium Series*, **2004**, *885*, 169–183.
- [26] T. Tashiro, H. Osuga, K. Tanaka, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1481–1482.
- [27] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, **2003**, B. G. Teubner Verlag Stuttgart, 4. Auflage.
- [28] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, **2004**, Wiley Verlag Weinheim, 2. Auflage.
- [29] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, **2004**, Wiley Verlag Weinheim, 2. rev. und erw. Auflage.
- [30] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, **2005**, Wiley Verlag Weinheim, 4. Auflage.
- [31] S.-I. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, **2004**, Wiley Verlag Weinheim, 1. Auflage.
- [32] J. J. Schneider, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2000**, *48*, 614–616.
- [33] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699.
- [34] U. Schubert, J. Pfeiffer, F. Stohr, D. Sturmayer, S. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 53–58.
- [35] P. Laurent, N. Le Bries, H. des Abbayes, *Trends in Organometallic Chemistry* **2002**, *4*, 131–139.
- [36] P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3953–3967.
- [37] S. P. Tunik, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *53*, 2657–2669.
- [38] M. A. Garralda, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 1413–1420.
- [39] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis* **2005**, Wiley Verlag Weinheim, 1. Auflage.
- [40] R. G. Pearson, *Survey Progr. Chem.* **1969**, *5*, 1–52.
- [41] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403–425.
- [42] S.-F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671–3678.
- [43] J. E. Lee, G. C. Choi, B. O. Rim, M. S. Kim, N. G. Park, Y. K. Ha, S. Y. Kim, *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **2004**, *C24*, 269–273.
- [44] M. Scheibnitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *Dalton*

- Transactions* **2005**, *1*, 159–170.
- [45] W.-L. Jia, Q.-D. Liu, R. Wang, S. Wang, *Organometallics* **2003**, *22*, 4070–4078.
- [46] Q. Liu, L. Thorne, I. Kozin, D. Song, C. Datong, D. M. Corey, Y. Tao, S. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *16*, 3234–3240.
- [47] G. Caputo, R. Gobetto, G. Viscardi, WO 2005119254; T. Oshiyama, E. Kato, H. Kita, JP 2005314663; S. Onikubo, Y. Suda, Y. Toba, JP 2005255890; T. Oshiyama, H. Kita, Y. Inoue, S. Oi, WO 2005083033.
- [48] C. Crotti, S. Cenini, B. Ridone, S. Tollari, F. Demartin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *10*, 784–786.
- [49] F. Wu, C. M. Chamchoumis, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 584–590.
- [50] J. C. Lee, B. Müller, P. Pregosin, P. A. Y. Glenn, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6295–6301.
- [51] S. Jena, N. Rath, K. C. Dash, *Indian. J. Chem., Sect A* **1999**, *38A*, 350–354.
- [52] S. Tollari, S. Cenini, A. Penoni, G. Granata, G. Palmisano, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 34–41.
- [53] D. Karshtedt, A. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 4169–4171.
- [54] G. Cravotto, F. Demartin, G. Palmisano, A. Penoni, T. Radice, S. Tollari, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2017–2026.
- [55] D. Karshtedt, J. L. McBee, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 1801–1811.
- [56] H. Bregman, D. S. Williams, G. E. Atilla, P. J. Carroll, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13594–13595.
- [57] H. Bregman, D. S. Williams, E. Meggers, *Synthesis* **2005**, *9*, 1521–1527.
- [58] D. S. Williams, G. E. Atilla, H. Bregman, A. Arzoumanian, P. S. Klein, E. Meggers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1984–1987.
- [59] H. Bregman, P. J. Carroll, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 877–884.
- [60] U. Schatzschneider, N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1504–1507.
- [61] R. P. Thummel, V. Hedge, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1720–1725.
- [62] F. Wu, J. Hardesty, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4055–4061.
- [63] bei den oktaedrischen Rhenium-Komplexen wird wie bei: M. Freytag, *Dissertation* **2004**, Universität München (LMU). ein Wert  $\sigma_{90}$  angegeben, der die Abweichung vom idealen Oktaeder quantifiziert. Bei  $\sigma_{90}(n)$  wird  $(\Sigma(x_i - 90^\circ)/n)^{1/2}$  gebildet. Dieser Wert wird für alle Innenwinkel (12) des Oktaeders angegeben. Ein

zweiter Wert (9) wertet nur die neun Winkel aus, die nicht der Chelat-Winkel sind oder die beiden direkt in der Ebene an diesen angrenzenden Winkel. Der mathematische Ausdruck ist keine exakte Standardabweichung, bietet aber ein anschauliches Hilfsmittel.

- [64] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 4471–4482.
- [65] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 4471–4482.
- [66] D. E. Lynch, I. McClenaghan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2002**, *E58*, o1150–o1151.
- [67] B. H. Han, D. G. Jang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1181–1182.
- [68] L. Van Meervelt, M. Goethals, N. Leroux, T. Zeeger-Huyskens, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 680.
- [69] V. K. Gustin, T. R. Sweet, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 44–46.
- [70] C. Entgelter, G. E. Jackon, C. L. Knight, D. A. Thornton, *J. Coord. Chem.* **1989**, *20*, 289–295.
- [71] C. Entgelter, G. E. Jackon, C. L. Knight, D. A. Thornton, *J. Coord. Chem.* **1989**, *20*, 297–306.
- [72] T. Ohashi, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1199.
- [73] H. A. Hudali, J. V. Kingston, H. A. Tayim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1391–1394.
- [74] Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1996**, *15*, 3471–3473.
- [75] W.-H. Kwok, G.-L. Lu, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2511–2522.
- [76] M.A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zaradona, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2818–2826.
- [77] R. E. Mail, M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zaradona, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *9*, 1671–1677.
- [78] C. Zassinovich, G. Mestroni, A. Camus, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 379–388.
- [79] I. M. Kittaneh, H. A. Hodali, H. A. Tayim, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 223–226.
- [80] U. Florke, T. Seshadri, H. J. Haupt, *Z. Kristallogr.* **1990**, *191*, 146.
- [81] H. P. Fritz, I. R. Gordon, K. E. Schwarzshans, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5210–5216.
- [82] P. Suomalainen, S. Jaaskelainen, M. Haukka, R. H. Laitinen, J. Pursiainen, T. A. Pakkanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *12*, 2607–2613.
- [83] T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, C30–C32.
- [84] T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3098–3105.

- [85] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *3*, 652–656.
- [86] T. B. Rauchfuss, J. L. Clements, S. F. Agnew, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 775–778.
- [87] D. M. Roundhill, R. A. Bechtold, S. G. N. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 284–290.
- [88] D. M. Roundhill, S. G. Roundhill, W. B. Beaulieu, U. Bagchi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3365–3373.
- [89] D. M. Roundhill, G. H. Allen, R. A. Bechtold, W. B. Beaulieu, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L99–L100.
- [90] D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 336–343.
- [91] F. Tisato, R. Fiorenza, C. Bolzati, A. Cagnoloni, S. Gatto, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *8*, 1421–1427.
- [92] D. C. Mudalige, S. J. Rettig, B. R. James, W. R. Cullen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *10*, 830–832.
- [93] D. C. Mudalige, E. S. F. Ma, S. J. Rettig, B. R. James, B. R. Cullen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5426–5427.
- [94] E. S. F. Ma, S. J. Rettig, B. R. James, *Chem. Commun.* **1999**, *24*, 2463–2464.
- [95] C. B. Pamplin, E. S. F. Ma, N. Safari, S. J. Rettig, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8596–8597.
- [96] C. Standfest-Hauser, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, L. Xiao, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2001**, *20*, 2989–2995.
- [97] M. A. Moreno, M. Haukka, S. Jääskeläinen, S. Vuoti, J. Puriainen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3803–3814.
- [98] E. Farnetti, G. Nardin, M. Graziani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *17*, 1264–1265.
- [99] I. D. Kostas, C. G. Screttas, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 1–6.
- [100] G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 3767–3769.
- [101] J.-J. Brunet, X. Couillens, J.-C. Daran, O. Diallo, C. Lepetit, D. Neibecker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *10*, 349–353.
- [102] M. A. Ciriano, M. A. Tena, L. A. Oro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *13*, 2123–2124.
- [103] K. Mashima, T. Akutagawa, X. Zhang, H. Takaya, T. Taketomi, H. Kumobayashi, S.

- Akutagawa, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 213–222.
- [104] M. Fabbian, N. Marsich, E. Farnetti, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2881–2888.
- [105] L. Crociani, G. Bandoli, A. Dolmella, M. Basato, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1811–1820.
- [106] D. A. Clemente, A. Marzotto, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct Sci* **2003**, *58*, 43.
- [107] J. P. Cahill, D. Cunneen, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Assymetry* **1999**, *19*, 4157–4173.
- [108] C. Amatore, A. Fuxa, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1474–1482.
- [109] D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Bonjoch, *Organometallics* **2004**, *23*, 1438–1447.
- [110] Y. Tanaka, M. Takashi, A. Koji, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6679–6687.
- [111] J. Pfeiffer, G. Kickelbick, U. Schubert, *Organometallics* **2000**, *19*, 62–71.
- [112] J. Pfeiffer, G. Kickelbick, U. Schubert, *Organometallics* **2000**, *19*, 957–959.
- [113] R. Romeo, L. M. Scolaro, M. R. Plutino, A. Romeo, F. Nicolo, A. Del Zotto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *3*, 629–638.
- [114] G. Jones, W. H. McKinley, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *28*, 2457–2458.
- [115] G. Jones, W. H. McKinley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1979**, *3*, 599–602.
- [116] C. T. Brain, A. J. Culshaw, E. K. Dziadulewicz, K. Edwerd, U. Schopfer, WO2002042248A2.
- [117] M. Kitano, M. Yuri, N. Ohashi, WO2001044186A1.
- [118] R. Beugelman, M. Chbani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 306–312.
- [119] C. A. Veale, J. R. Damewood Jr., G. B. Steelman, C. Bryant, B. Gome, J. Williams, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 86–97.
- [120] C. A. Veale, P. Warner, D. J. Wolanin, WO9324519A1.
- [121] C. G. Hartung, A. Fecher, B. Chapell, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1899–1902.
- [122] D. Gelman, L. Jiang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2315–2318.
- [123] A. B. A. Jansen, J. M. Johnson, J. R. Surtees, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5573–5577.
- [124] T. Chandra, S. Zou, K. L. Brown, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7783–7786.
- [125] C. W. G. Ansell, M. McPartlin, P. A. Tasker, M. K. Cooper, P. A. Duckworth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L135.
- [126] M. K. Cooper, J. M. Downes, H. J. Goodwin, M. McPartlin, J. M. Rosalky, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L155–L156.



- [127] C. W. G. Ansell, M. K. Cooper, K. P. Dancey, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 8, 439-441.
- [128] M. K. Cooper, G. J. Organ, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 9, 2287-2292.
- [129] F. Refosco, C. Bolzati, A. Moresco, G. Bandoli, A. Dolmella, U. Mazzi, M. Nicolini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 11, 3043–3048.
- [130] M. T. Mutafa, B. Coutinho, J. R. Dilworth, J. R. Miller, S. J. Parrott, Y. Zheng, M. Harman, M. B. Hursthouse, A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 18, 3041-3048.
- [131] F. Refosco, F. Tisato, A. Moresco, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 21, 3475–3482.
- [132] C. Bolzati, F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6221–6229.
- [133] M. Kuriyama, K. Nagai, K. Yamada, Y. Miwa, T. Taga, K. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8932–8939.
- [134] L.-C. Liang, J.-M. Lin, C.-H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007-3009.
- [135] L.-C. Liang, W.-Y. Lee, C.-C. Yin, *Organometallics* **2004**, 23, 3538–3547.
- [136] L.-C. Liang, P.-S. Chien, M.-H. Huang, *Organometallics* **2005**, 24, 353-357.
- [137] L. C. Liang, J.-M. Lin, W.-Y. Lee, *Chem. Commun.* **2005**, 19, 2462–2464.
- [138] Delta NMR Processing and Control Software (Version 4.3.4), JEOL USA, **1990–2005**.
- [139] MestreC NMR Software (Version 4.5.6.0) , MestreLab Research, Santiago de Compostela, Spain, **1996–2005**.
- [140] Collect, Bruker AXS BV, **1997–2004**.
- [141] Otwinowski & Minor, HKL Denzo and Scalepack, **1997**.
- [142] CrysAlis CCD und RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.27p5 beta, **2005**.
- [143] G. M. Sheldrick, SHELXS-97: "A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data", Universität Göttingen **1997**.
- [144] "XRED 1.09, Stoe Data Reduction Program", *Stoe & Cie*, Damstadt, **1997**.
- [145] "XShape", *Stoe & Cie*, **1996**; basiert auf "Habitus", Herrendorf, **1993**.
- [146] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C* **1990**, 46, 34, PLATON for WindowsNT v1.05: "A Multipurpose Crystallographic Tool", Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek **2002**.

- [147] L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows version 1.08, University of Glasgow **1997–2002**.  
basierend auf: C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III version 1.0.3: "Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations", Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895 **1996**.
- [148] H. Schwenk-Kircher, "ResView, Version 2.2.3", LMU, **1998**.
- [149] C. M. Fendrick, L. D. Schertz, E. A. Mintz, T. J. Marks, *Inorg. Synth.* **1992**, *31*, 193–198.
- [150] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, **1981**, 1951–1952.
- [151] R. G. King, M. A. Iqbal, A. D. King, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 53–63.
- [152] G. O. Nelson, C. E. Sumner, *Organometallics* **1986**, *5*, 1983–1990.
- [153] H. Nagashima, K. Mukai, Y. Shiota, K. Yamaguchi, K. Ara, T. Fukahori, H. Suzuki, M. Akita, Y. Moro-oka, K. Itoh, *Organometallics* **1990**, *9*, 799–807.
- [154] M. A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [155] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- [156] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88–90.
- [157] S. A. Bezman, P. H. Bird, A. R. Fraser, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3759–3763.
- [158] "Trocknen im Labor", Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Fa. Merck, Darmstadt.
- [159] J. Caixach, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 1631.
- [160] R. C. Larock, L. W. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4218–4217.
- [161] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876–881.

# Lebenslauf

**Bernd Neumann**

Diplom-Chemiker

\* 02.11.1978 in Kaufbeuren

## Hochschulausbildung

- 11/2003 – dato      Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. I.-P. Lorenz:  
*"Neue 1,4-Chelatkomplexe von Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin mit aromatischen N,N'- und N,P-Liganden"*
- 11/1998 –09/2003    Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- Wahlpflichtfach Quantenchemie
  - Diplomarbeit (1.0) im Arbeitskreis von Prof. H. Zipse:  
*"Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von 4-Pyridonen und 4-Thiopyridonen in Acetylgruppenübertragungen"*
  - Abschluß Diplom-Chemiker (1.7)

## Berufliche Tätigkeit

- 11/2003 – 12/2006    Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Dept. Chemie der LMU
- Betreuung von Studenten in Grund- und Fortgeschrittenenpraktika
  - Anleitung von Studenten in Bachelor- und Masterarbeiten
  - Beschaffung und Wartung von Laborausüstung
- 03/2003 –08 2003    Studentische Hilfskraft im Dept. Chemie der LMU
- Computer-Betreuung und Einführung für Studenten
- 07/1997 – 07/1998    Zivildienst in Schwangau

## Schulausbildung

- 09/1988 – 06/1997    Peter-Dörfler-Gymnasium in Marktoberdorf
- Allgemeine Hochschulreife (1.4)
- 09/1984 – 08/1988    Adalbert-Stifter-Grundschule in Marktoberdorf

## Publikationen

B. Neumann, H. Zipse

**"1,2-Chlorine atom migration in 3-chloro-2-butyl radicals - a computational study"**

*Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 168–172.

B. Neumann, I.-P. Lorenz

**"Unsymmetrische aromatische Heterocyclen als Chelatliganden in Übergangsmetallkomplexen"**

Industrietag 15.10.2004, München (Poster)

B. Neumann, I.-P. Lorenz

**"Übergangsmetall-Komplexe mit zweizähligen N,N- und N,P-Liganden rund um das Indol-Motiv"**

GDCh-Jahrestagung 2005, Düsseldorf (Poster)

B. Neumann, I.-P. Lorenz

**"1,4-Chelates of some noble metals with N,N- and N,P-ligands"**

1st European Chemistry Congress 27.–31.08.2006, Budapest (Poster)

N.Haque, B. Köhler, B. Neumann, I.-P. Lorenz

**"Ligandendesign und Katalysepool: Neue N,N'- und N,P-Komplexe"**

Industrietag 05.10.2006, München (Poster)

B. Neumann, C. Krinninger, I.-P. Lorenz

**"Synthesis, structures and comparison of neutral complexes formed by 2-(2'-pyridyl)indole with d<sup>6</sup> transition metals"**

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, im Druck

J. N. Rödel, R. Bobka, B. Neumann, B. Weber, I.-P. Lorenz

**"Synthesis, characterization and structure of bis- and tetrakis-aziridine-nickel(II)- and copper(II)- complexes"**

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, Manuskript eingereicht.