

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

Koordinationsverhalten funktionalisierter C-Nitroso-Liganden an Übergangsmetallen



STEFAN WIRTH

aus

WERTINGEN

2010

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 21.07.2010



STEFAN WIRTH

Dissertation eingereicht am: 26.07.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. I.-P. LORENZ

2. Gutachter: Prof. Dr. W. BECK

Mündliche Prüfung am: 13.08.2010

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis Julie 2010 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. INGO-PETER LORENZ

angefertigt.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. INGO-PETER LORENZ für die fortwährende Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit, für die mir gewährte Forschungsfreiheit, die aufgebrachte Geduld sowie das in mich gesetzte Vertrauen.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. WOLFGANG BECK danke ich herzlich für die Übernahme der Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation.

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

- Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung.
- Frau HERMIONE MAYER und Frau GABRIELE SCHMEISSER danke ich für ihr Engagement und die Unterstützung bei vielen „nicht-chemischen“ und organisatorischen Angelegenheiten.
- Dr. NICOLAS RÖDEL danke ich besonders für die Einführung in die „Geheimnisse“ der Kristallstrukturberechnung und seine Kollegialität auch außerhalb des Labors.
- ATILLA NAL für die Hilfe bei zahlreichen Computer- und Serverproblemen.
- dem gesamten Arbeitskreis, und im Besonderen den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern Dr. ROMAN BOBKA, Dr. BERND NEUMANN, ALEXANDER HAUSS, SOPHIE PUTZIEN, MARKUS WOLF für die stets gute Arbeitsatmosphäre.
- meinen Praktikanten FLORIAN BARTH, GABRIEL MONZON, ALEXANDER WAGNER, ANDREAS WALLEK und ANNA ZERNICKEL danke ich für die gute Zusammenarbeit und das Engagement auch wenn‘s mal wieder später wurde.
- Frau EDITH KARAGHISOFF für die Unterstützung bei unzähligen praktischen Arbeiten rund ums Labor.
- Prof. Dr. KONSTANTIN KARAGHIOSOFF für den Rat bei so manchen NMR-Spektren und die Hilfe bei der Lösung von problematischen Kristallstrukturen.
- Prof. Dr. ANDREAS KORNATH für seine Hilfsbereitschaft und großzügigen Chemikalienspenden.

- Dr. *habil.* ELZBIETA BUDZISZ (Medical University of Lodz, Polen) für ihre freundliche Art und die Vermittlung der Kontakte nach Polen.
- Prof. Dr. BARBARA NAWROT (Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Lodz, Polen) und Prof. Dr. MALGORZATA CZYZ (Medical University of Lodz, Polen) und deren Mitarbeitern für die Durchführung der pharmakologischen Untersuchungen.
- Prof. Dr. CHRISTOPH BRÄUCHLE für die Zusammenarbeit im Bereich der Fluoreszenz-Spektroskopie sowie dessen Mitarbeiter FLORIAN FEIL für die Durchführung der Messungen.
- Prof. Dr. THOMAS M. KLAPÖTKE und Prof. Dr. PETER KLÜFERS danke ich für die freundliche Bereitstellung der IR- bzw. UV/Vis-Spektrometer.
- dem Arbeitskreis KORNATH, den „Kaffeeraum“-Kollegen aus D3.063, für viele lustige und unterhaltsame Gespräche und Feiern, und besonders THERESA SOLTNER für die viel zu seltenen Billard-Abende.
- dem Arbeitskreis KLAPÖTKE für die Aufnahme bei diversen *internen* Veranstaltungen.
- dem Arbeitskreis KNOCHEL für die ab und zu nötige Fluchtmöglichkeit in die „*Organik*“, hier besonders Dr. FABIAN PILLER, Dr. CHRISTOPH ROHBOGNER und Dr. STEFAN WUNDERLICH.
- und natürlich „*meinem schlechten Gewissen*“: Danke für die Motivation zur richtigen Zeit!
- der Analytikabteilung, vor allem Herrn PETER MAYER und Frau CHRISTINE NEUMANN für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren, Herrn CHRISTIAN MINKE für die Festkörper-NMR-Spektren, Herr Dr. G. FISCHER und Herrn ARMIN ANDRES für die Messung der Massenspektren, Frau GERTRAUD KÄSER, Herrn ROBERT EICHER und Herrn HERLMUT HARTL für die Durchführung der CHNS- bzw. ICP-Elementaranalysen, sowie Herr Dr. PETER MAYER und Frau SANDRA ALBRECHT für die röntgenographischen Messungen der Einkristalle.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Historisches zu C-Nitroso-Verbindungen	1
1.2. Synthese von C-Nitroso-Verbindungen	5
1.3. Nitroso-Verbindungen in der Organischen Synthese	9
1.4. Biologische Relevanz von C-Nitroso-Verbindungen	11
1.5. Koordinationsmodi von C-Nitroso-Liganden	12
1.6. Aufgabenstellung	13
2. Ergebnisse und Diskussion	15
2.1. Darstellung und komplexchemische Umsetzungen von 2-Nitroso-N-arylanilinen	15
2.1.1. Einleitung	15
2.1.2. Darstellung der 2-Nitroso-N-arylaniline 25a–m	16
2.1.2.1. Molekülstrukturen von 25g–j und 25l, m	17
2.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung von 25a–m	21
2.1.3. Umsetzung von 25a–m mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ (X = Cl (26), Br (27), I (28)) zu den Komplexreihen 29, 30 und 31	27
2.1.3.1. Molekülstrukturen in den Komplexreihen 29, 30 und 31	29
2.1.3.2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexreihen 29–31	37
2.1.3.3. Biologische Aktivität ausgewählter Beispiele in den Komplexreihen 29–31	45
2.1.4. Umsetzung von 25a mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)) zu 35–37	51
2.1.4.1. Molekülstrukturen von 35 und 36	51
2.1.4.2. Spektroskopische Charakterisierung von 35, 36 und 37	54
2.1.5. Umsetzung von 25a mit $[(2\text{-PyrPh})_2\text{ClIr}]_2$ (38) zu 39	57
2.1.5.1. Molekülstruktur von 39	58
2.1.5.2. Spektroskopische Charakterisierung von 39	60
2.1.6. Umsetzung von 25a mit $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (40) zu 41	62
2.1.6.1. Molekülstruktur von 41	63
2.1.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von 41	65
2.1.7. Umsetzung von 25a mit $[\text{MCl}_2(\text{en})]$ (M = Pd (42), Pt (44)) zu 43 bzw. 45	67

2.1.7.1.	Spektroskopische Charakterisierung von 43 und 45	68
2.2.	Darstellung und komplexchemische Umsetzungen von 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthalinen	72
2.2.1.	Einleitung	72
2.2.2.	Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c	74
2.2.2.1.	Molekülstrukturen von 46 und 51a und c	75
2.2.2.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 51a–c	78
2.2.3.	Umsetzung von 51a–c mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ (X = Cl (26), Br (27)) zu 52a–c und 53a	81
2.2.3.1.	Molekülstrukturen von 52a–c	82
2.2.3.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 52a–c und 53a	85
2.2.4.	Umsetzung von 51a–c mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)) zu 54a–c , 55a und 56a	89
2.2.4.1.	Molekülstrukturen von 54a–c , 55a und 56a	90
2.2.4.2.	Molekülstruktur von 56a	95
2.2.4.3.	Spektroskopische Charakterisierung von 54a–c , 55a und 56a	97
2.3.	Komplexchemische Umsetzungen von einzähnigen Nitroso-Liganden	102
2.3.1.	Einleitung	102
2.3.2.	Umsetzung von 3 mit $[\text{MCl}_2(\text{en})]$ (M = Pd (42), Pt (44)) zu 62 bzw. 63	104
2.3.2.1.	Spektroskopische Charakterisierung von 62 und 63	105
2.3.3.	Umsetzung von 3 mit HgI_2 (64) zu 65	109
2.3.3.1.	Molekülstruktur von 65	109
2.3.3.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 65	112
2.3.4.	Darstellung von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (20)	113
2.3.4.1.	Molekülstrukturen von 68 und 20	114
2.3.4.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 20	117
2.3.5.	Umsetzung von 20 mit $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir, X = Cl (32), Br (32'), I (32''); M = Rh, X = Cl (33)) zu 69–69'' und 70	120
2.3.5.1.	Molekülstrukturen von 69–69'' und 70	121
2.3.5.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 69–69'' und 70	126
2.3.6.	Umsetzung von 20 mit HgI_2 (64) zu 71	129
2.3.6.1.	Molekülstruktur von 71	129
2.3.6.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 71	132

3. Experimenteller Teil	133
3.1. Vorbemerkung.....	133
3.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik.....	133
3.1.2. Analytik.....	133
3.1.2.1. Chromatographie.....	133
3.1.2.2. Cytotoxizität.....	134
3.1.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	136
3.1.2.4. Elementaranalyse.....	136
3.1.2.5. Fluoreszenz-Spektroskopie.....	137
3.1.2.6. Infrarotspektroskopie.....	137
3.1.2.7. Kernresonanzspektroskopie.....	137
3.1.2.8. Massenspektrometrie.....	138
3.1.2.9. UV/Vis-Spektroskopie.....	138
3.1.3. Verwendete Lösungsmittel.....	139
3.1.4. Ausgangsverbindungen.....	140
3.1.4.1. Liganden.....	140
3.1.4.2. Übergangsmetall-Komplexe.....	140
3.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	141
3.2.1. Ligandensynthesen.....	141
3.2.2. Komplexsynthesen.....	142
3.3. Darstellung und Umsetzungen von 2-Nitroso- <i>N</i> -arylanilinen.....	144
3.3.1. Darstellung der 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25a–m	144
3.3.1.1. 5-Chloro- <i>N</i> -(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a).....	144
3.3.1.2. <i>N</i> -(4-Bromophenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (25b).....	145
3.3.1.3. 5-Chloro- <i>N</i> -(3-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25c).....	146
3.3.1.4. 5-Chloro- <i>N</i> -(2-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25d).....	147
3.3.1.5. <i>N</i> -(2-Bromophenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (25e).....	149
3.3.1.6. 5-Chloro- <i>N</i> -(2-iodophenyl)-2-nitrosoanilin (25f).....	150
3.3.1.7. 5-Chloro-2-nitroso- <i>N</i> -phenylanilin (25g).....	151
3.3.1.8. 5-Chloro-2-nitroso- <i>N</i> - <i>p</i> -tolylanilin (25h).....	152
3.3.1.9. 5-Chloro- <i>N</i> -(4-ethylphenyl)-2-nitrosoanilin (25i).....	154
3.3.1.10. <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (25j).....	155

3.3.1.11.	5-Chloro-2-nitroso- <i>N</i> -(4-tritylphenyl)anilin (25k).....	156
3.3.1.12.	5-Chloro- <i>N</i> -(3,5-dimethylphenyl)-2-nitrosoanilin (25l)	157
3.3.1.13.	<i>N</i> -(4-Chlorophenyl)-5-methoxy-2-nitrosoanilin (25m)	158
3.3.2.	Umsetzungen von 2-Nitroso- <i>N</i> -arylanilinen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (26)	160
3.3.2.1.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29a).....	160
3.3.2.2.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -2-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29d)	161
3.3.2.3.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -phenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29g).....	163
3.3.2.4.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> - <i>p</i> -tolyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29h)	164
3.3.2.5.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-tritylphenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29k)	166
3.3.2.6.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(4-methoxy- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (29m)	167
3.3.3.	Umsetzung von 2-Nitroso- <i>N</i> -arylanilinen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (27)	169
3.3.3.1.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30a).....	169
3.3.3.2.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-bromophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30b)	170
3.3.3.3.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -3-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30c).....	172
3.3.3.4.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -2-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30d)	173
3.3.3.5.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -2-bromophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30e).....	175
3.3.3.6.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -2-iodophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30f)	176
3.3.3.7.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -phenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30g).....	178
3.3.3.8.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> - <i>p</i> -tolyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30h)	179
3.3.3.9.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-ethylphenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30i).....	181

3.3.3.10.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4- <i>tert</i> -butylphenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30j)	182
3.3.3.11.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-tritylphenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30k)	184
3.3.3.12.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -3,5-dimethylphenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30l)	185
3.3.3.13.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(4-methoxy- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (30m)	187
3.3.4.	Umsetzung von 2-Nitroso- <i>N</i> -arylanilinen mit Re(CO) ₅ I (28).....	189
3.3.4.1.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-iodido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -4-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (31a).....	189
3.3.4.2.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-iodido-(4-chloro- <i>o</i> -quinon-(<i>N</i> -2-chlorophenyl)-oximin- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (31d)	190
3.3.5.	Umsetzung von 5-Chloro- <i>N</i> -(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a) mit dimeren Übergangsmetallkomplexen	192
3.3.5.1.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chloro phenyl)amido- <i>N,N'</i>)-iridium(III)] (35).....	192
3.3.5.2.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)-rhodium(III)] (36).....	194
3.3.5.3.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)-ruthenium(III)] (37)	195
3.3.5.4.	<i>Cis</i> -[<i>bis</i> (2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2C,N)(5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)-iridium(III)] (39).....	196
3.3.5.5.	[(<i>o</i> -Benzyl- <i>bis</i> (<i>o</i> -tolyl)phosphan- κ^2C,P)-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)-palladium(II)] (41).....	198
3.3.6.	Umsetzung von 5-Chloro- <i>N</i> -(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a) mit [MCl ₂ (en)] (M = Pd (42), Pt (44)).....	200
3.3.6.1.	[((Chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)(1,2-diaminoethan- <i>N,N'</i>)-palladium(II)]nitrat (43)	200
3.3.6.2.	[((Chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido- <i>N,N'</i>)(1,2-diaminoethan- <i>N,N'</i>)-platin(II)]nitrat (45)	201
3.4.	Darstellung und Umsetzungen von 2-(Alkylamino)-1-nitroso-naphthalinen.....	203
3.4.1.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(1,2-naphthoquinon-1-oximato- <i>N,O</i>)-ruthenium(III)] (49).....	203
3.4.2.	Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a-c	204

3.4.2.1.	<i>N</i> -Methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51a)	204
3.4.2.2.	<i>N</i> -Ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51b)	205
3.4.2.3.	<i>N</i> -Cyclohexyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51c)	206
3.4.3.	Umsetzung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl (26), Br (27))	208
3.4.3.1.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(2-(methylimino)naphthalin-1-on-oxim- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (52a)	208
3.4.3.2.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(2-(ethylimino)naphthalin-1-on-oxim- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (52b)	209
3.4.3.3.	<i>fac</i> -[Tricarbonyl-chlorido-(2-(cyclohexylimino)naphthalin-1-on-oxim- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (52c)	211
3.4.3.4.	<i>fac</i> -[Bromido-tricarbonyl-(2-(methylimino)naphthalin-1-on-oxim- <i>N,N'</i>)-rhenium(I)] (53a)	212
3.4.4.	Umsetzung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34))	214
3.4.4.1.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(<i>N</i> -methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido- <i>N,N'</i>)-iridium(III)] (54a)	214
3.4.4.2.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(<i>N</i> -ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido- <i>N,N'</i>)-iridium(III)] (54b)	215
3.4.4.3.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(<i>N</i> -cyclohexyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido- <i>N,N'</i>)-iridium(III)] (54c)	217
3.4.4.4.	[Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(<i>N</i> -methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido- <i>N,N'</i>)-rhodium(III)] (55a)	218
3.4.4.5.	[Dichlorido-(N^1 -(η^4 -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)oxy- N^2 -methyl-1,2-napthoquinondiimin- <i>N,N'</i>)-ruthenium(II)] (56a)	219
3.5.	Umsetzungen von einzähnigen Nitroso-Liganden	221
3.5.1.	Umsetzungen von <i>N,N</i> -Dimethyl-4-nitrosoanilin (3)	221
3.5.1.1.	[(1,2-Diaminoethan- <i>N,N'</i>) <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dimethyl-4-nitrosoanilin- <i>N</i>)-palladium(II)] di(nitrat) (62)	221
3.5.1.2.	[(1,2-Diaminoethan- <i>N,N'</i>) <i>bis</i> (<i>N,N</i> -dimethyl-4-nitrosoanilin- <i>N</i>)-platin(II)] di(nitrat) (63)	223
3.5.1.3.	<i>Poly</i> [(<i>N,N</i> -dimethyl-4-nitrosoanilin- <i>N</i>)-iodido-(μ_2 -iodido)-quecksilber(II)] (65)	224
3.5.2.	Darstellung und Umsetzungen von 1,4- <i>Bis</i> (4-nitrosophenyl)piperazin (20)	225
3.5.2.1.	Darstellung von 1,4- <i>Bis</i> (4-nitrosophenyl)piperazin (20)	225

3.5.2.2.	$[\mu_2-(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}(\text{dichlorido-}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-iridium(III)})]$ (69)	227
3.5.2.3.	$[\mu_2-(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}(\text{dibromido-}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-iridium(III)})]$ (69')	228
3.5.2.4.	$[\mu_2-(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}((\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-diiodido-iridium(III)})]$ (69'')	229
3.5.2.5.	$[\mu_2-(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}(\text{dichlorido-}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-rhodium(III)})]$ (70)	230
3.5.2.6.	$\text{Poly}[\mu_2-(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}(\text{iodido-}(\mu_2\text{-diiodido})\text{-quecksilber(II)})]$ (71)	231
4.	Zusammenfassung	233
4.1.	Ergebnisse	233
4.2.	Ausblick	243
5.	Röntgenstrukturanalysen	245
6.	Verzeichnisse	273
6.1.	Abbildungsverzeichnis	273
6.2.	Schemataverzeichnis	276
6.3.	Tabellenverzeichnis	278
6.4.	Literaturverzeichnis	281

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad	m/z	Masse/Ladung
°C	Grad Celsius	M ⁺	Molekülkation bzw. Molekülpeak
Å	Ångström	mbar	Millibar
AO	Acridinorange	Me	Methyl
Ber.	Berechnet	mg	Milligramm
br	breit (<i>broad</i>)	MHz	Megahertz
bzw.	beziehungsweise	min	Minute(n)
ca.	circa	mL	Milliliter
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	MLCT	<i>metal-to-ligand charge-transfer</i>
c-Hex	<i>cyclo</i> -Hexyl	mmol	Millimol
cm	Zentimeter	MS	Massenspektrometrie
CML	chronische myeloische Leukämie	MTT	3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>	NBA	<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	ⁿ J _{A,B}	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen
d	Tag(e)	nm	Nanometer
DAPI	4',6-Diamidin-2-phenylindol	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
DC	Dünnschichtchromatographie	<i>o</i>	<i>ortho</i>
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation	OAc	Acetato
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>	ÖPV	Ölpumpenvakuum
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid	<i>p</i>	<i>para</i>
DNA	Desoxyribonucleinsäure	PBS	<i>phosphate buffer saline</i>
EB	Ethidiumbromid	Ph	Phenyl
en	1,2-Diaminoethan	ppm	parts per million
Et	Ethyl	q	quartär
<i>et al.</i>	<i>et altera</i>	R	organischer Rest
eV	Elektronenvolt	RT	Raumtemperatur
Fa.	Firma	T	Transmission
FAB	<i>fast atom bombardment</i>	THF	Tetrahydrofuran
FBS	<i>fetal bovine serum</i>	UV/Vis	Ultraviolett/Visible
Gef.	Gefunden	X	Halogen(id)o
h	Stunde(n)	z.B.	zum Beispiel
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>	δ	chemische Verschiebung (NMR)
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>	ε	molarer Extinktionskoeffizient
Hz	Hertz	η ⁿ	Haptizität über <i>n</i> Atome
IR	Infrarotspektroskopie	λ	Wellenlänge
K	Kelvin	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
L	Liter	μL	Mikroliter
<i>m</i>	<i>meta</i>	μM	Mikromol
M	Molekulargewicht	μ _n	Verbrückung von <i>n</i> Metallzentren
		ν	Streckschwingung (IR)

1. Einleitung

1.1. Historisches zu C-Nitroso-Verbindungen

Die Anfänge der C-Nitroso Chemie reichen über 130 Jahre zurück. Im Jahr 1874 wurden von MEYER und LOCHER mit „Propylpseudonitrol“ (2-Nitro-2-nitrosopropan, **1**)^[1] und „Butylpseudonitrol“ (2-Nitro-2-nitrosobutan, **2**)^[2] die ersten aliphatischen Vertreter der C-Nitroso-Verbindungen dargestellt (Abbildung 1.1). Die entsprechenden Nitroderivate wurden dazu mit Kaliumnitritlösung umgesetzt. Zur gleichen Zeit synthetisierten BAYER und CARO die ersten aromatischen Vertreter dieser Verbindungsklasse, die ebenfalls in Abbildung 1.1 aufgeführt sind. Durch Umsetzung von Dimethylanilin mit Salpetriger Säure gelang es ihnen, *p*-Nitrosodimethylanilin (**3**)^[3, 4] zu isolieren und daraus *p*-Nitrosophenol (**4**)^[3, 4] darzustellen. Die Synthese von Nitrosobenzol (**5**)^[5] und Nitrosonaphthalin (**6**)^[5] gelang durch Umsetzung von Quecksilberphenyl bzw. Quecksilbernaphthyl mit Nitrosylbromid.

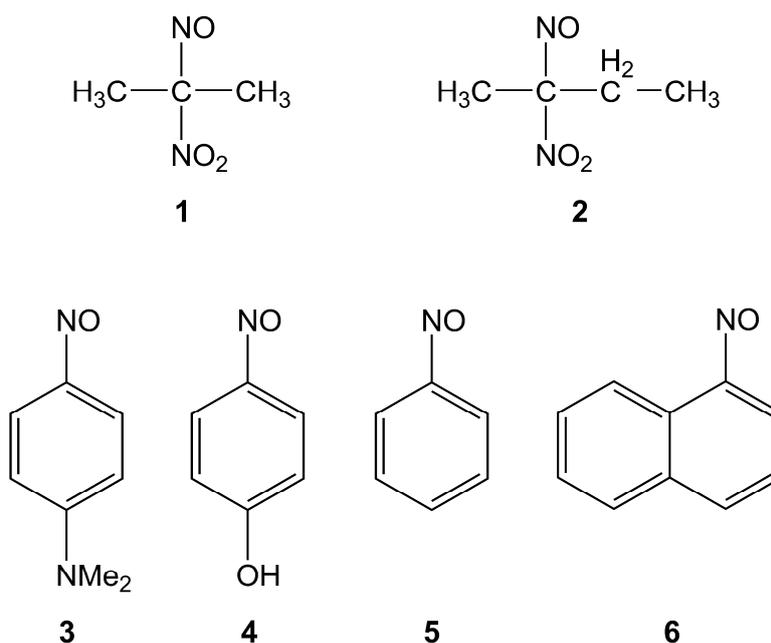


Abbildung 1.1: Erste synthetisierte C-Nitroso-Verbindungen aus dem Jahr 1874.

Die auffälligste Eigenschaft der C-Nitroso-Verbindungen, die schon nach kurzer Zeit eingehend untersucht wurde, ist ihre Farbigkeit. In Lösung weisen sie nahezu ohne Ausnahme eine intensiv blaue bis grüne Färbung auf. Als Feststoff verlieren jedoch einige Verbindungen diese charakteristische Farbe und erscheinen nahezu farblos. Der erste Ansatz zur Klärung

stammt von PILOTY. Im Jahr 1898^[6, 7] postulierte er das Vorliegen von Dimeren im festen, farblosen Zustand und deren Dissoziation in der farbigen Lösung oder Schmelze. Diese Theorie wurde in den Folgejahren durch zahlreiche temperatur- und zeitabhängige Untersuchungen des Molekulargewichts unterschiedlicher C-Nitroso-Verbindungen in Lösung durch PILOTY *et al.*^[8-10] und BAMBERGER *et al.*^[11, 12] untermauert. Zu diesem Zeitpunkt war anhand der analytischen Daten eine grobe Einteilung der C-Nitroso-Verbindungen nach ihrem Vorliegen als Feststoff und deren Dissoziationsverhalten in Lösung oder Schmelze möglich.^[8] Über die Gründe für diese unterschiedlichen Eigenschaften sowie über die vorliegende Bindungssituation in den Dimeren konnte allerdings noch keine klare Aussage getroffen werden.

Anfang bis Mitte des letzten Jahrhunderts wurden einige Theorien zur Bindungssituation in C-Nitroso-Monomeren und -Dimeren aufgestellt. Unter anderem wurde 1931 durch PAULING das Vorliegen der Nitroso-Gruppe in einem paramagnetischen Triplett-Zustand, ähnlich dem des Sauerstoffs diskutiert, um deren hohe Reaktivität zu erklären.^[13] Dies wurde jedoch bald von WILSON widerlegt, der bei Nitrosobenzol und *p*-Nitrosodimethylanilin eindeutig Diamagnetismus feststellte.^[14] In den folgenden Jahren setzten sich die in Abbildung 1.2 dargestellten Grenzstrukturen zur Beschreibung der Bindungssituation in C-Nitroso-Dimeren durch.^[15, 16]

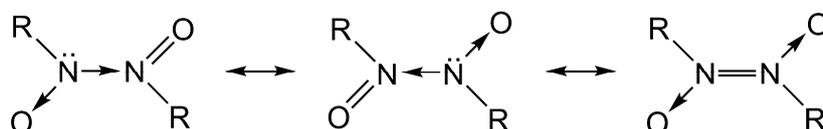


Abbildung 1.2: Damalige Grenzstrukturen von C-Nitroso-Dimeren (1940).^[15, 16]

Die zu dieser Zeit bereits bekannte, sehr geringe Dissoziationsenergie von dimerem 2-Methyl-2-nitrosopentan-4-on in Benzol (24 kcal/mol) sprach allerdings für einen nur wenig ausgeprägten Doppelbindungscharakter. Diese Ansicht wurde 1949 durch die Bestimmung der Dissoziationsenergie der N-N-Bindung in Hydrazin (60 kcal/mol) bestärkt.^[17] Nachdem ab 1950 erste Röntgenstrukturdaten von dimeren aromatischen C-Nitroso-Verbindungen am Beispiel von 1,3,5-Tribromo-2-nitrosobenzol^[18] (**7**) und 1-Bromo-4-nitrosobenzol^[19, 20] (**8**) (Abbildung 1.3) zur Verfügung standen, wurde diese Einschätzung korrigiert. Stickstoff-Stickstoff-Bindungslängen von etwa 1.4 Å für **7** und 1.31 Å für **8** wiesen deutlich auf eine

Doppelbindung hin. Die in früheren Jahren ebenfalls für möglich gehaltene 4-Ring Struktur von Dimeren konnte mit diesen Daten endgültig ausgeschlossen werden.

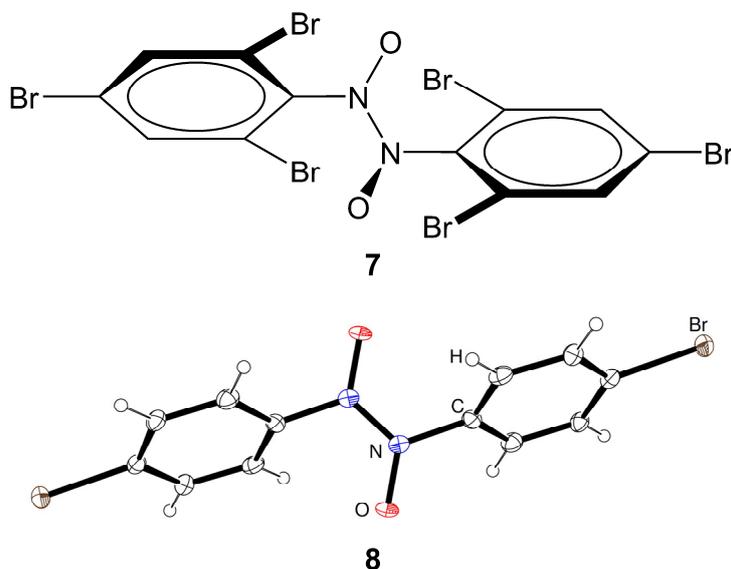


Abbildung 1.3: Erste Molekülstrukturen von dimeren, aromatischen C-Nitroso-Verbindungen.^[18, 19]

Kurze Zeit später wiesen GOWENLOCK und TROTMAN nach, dass sich einige *trans*-C-Nitroso-Verbindungen durch ultraviolette Bestrahlung in die *cis*-Form umwandeln lassen und sich beide Isomere rein isolieren lassen.^[21, 22] Diese Umwandlung ist durch Wärmeeinwirkung reversibel. Diese N=N-Doppelbindung zeigte damit ein ähnliches Verhalten wie es bereits von Fumarsäure (*trans*-Butendisäure) und Maleinsäure (*cis*-Butendisäure) bekannt war. Die ersten Röntgenstruktur-Daten von dimeren Nitrosoalkanen wurden 1959 (Nitrosomethan)^[23] und 1961 (Nitrosoisobutan)^[24] publiziert.

Ein großer Schritt zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in den dimeren Nitroso-Verbindungen gelang LÜTTKE 1959.^[25] Mit Hilfe von spektroskopischen Untersuchungen zur Dissoziationsenergie von Nitroso-Dimeren war es ihm möglich, den relativ geringen Energieaufwand zur Dissoziation der N=N-Doppelbindung sowie das Ausbleiben der Dimerisierung bei Verbindungen der Typen RO–N=O, R₂N–N=O und RS–N=O zu erklären. Die Grundlage seiner Betrachtung war der hohe Energieaufwand zur Reorganisation der Elektronen am sp²-hybridisierten Stickstoff vor der Dimerisierung, bei der ein spinngepaartes sp²-Elektron zuerst in das π*-Orbital des Stickstoffs angehoben werden muss.

Danach beschäftigten sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Nitroso-Gruppe im Allgemeinen und der Aufklärung des Mechanismus ihrer Dimerisierung zur sog. Azodioxo-Gruppe im

Speziellen, vor allem mit den Bedingungen (Auftreten oder Ausbleiben) und den Bindungsverhältnissen.^[26-28] Als messbares Kriterium für eine mögliche Dimerisierung wurde lange der N-O Abstand im Monomer sowie die entsprechende $\nu(\text{NO})$ -Absorption im IR-Spektrum favorisiert.^[29-31] In neuerer Zeit wurde dies durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rotationsbarriere sowie $^{14,15}\text{N}$ - und ^{17}O -Markierung der Nitroso-Gruppe erweitert und verdrängt.^[32]

Mittlerweile hat sich die Betrachtungsweise der Dimerisierung von LÜTTKE als zu stark vereinfacht erwiesen, die Grundaussage seiner Theorie, dass die Reorganisation der Elektronen am Stickstoff für die niedrige Dissoziationsenergie verantwortlich ist, blieb jedoch bis heute erhalten.^[33] Erst durch Rehybridisierung des Stickstoffs wird die eigentliche Triebkraft der Dimerisierung, der Transfer von Elektronendichte zum elektronegativeren Sauerstoff wirksam. Eine moderne Betrachtung geht von einem 4-Zentren-6-Elektronen π -System aus, das nicht nur der N=N- sondern allen drei Bindungen im System Doppelbindungscharakter zuschreibt.^[34] Abbildung 1.4 zeigt die beiden daraus folgenden heute gebräuchlichen Varianten der Verdeutlichung des C-Nitroso-Gleichgewichts.

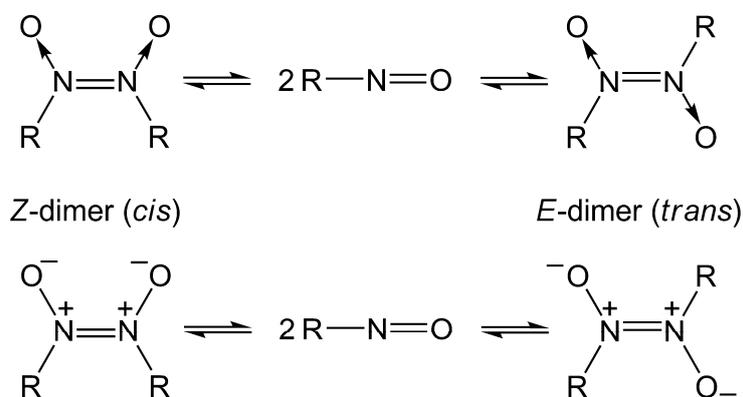


Abbildung 1.4: Gleichgewicht der Dimerisierung von Nitroso- zu *cis-trans* Azodioxo- oder Dioxodiazon-Verbindungen.^[35, 36]

Aktuelle Forschungen auf diesem Gebiet zeigen, dass eine photoinduzierte, reversible Spaltung der N=N Doppelbindung auch im Festkörper möglich ist. Dies macht eine Anwendung im Bereich supramolekularer, selbstorganisierender Systeme denkbar.^[20, 37, 38]

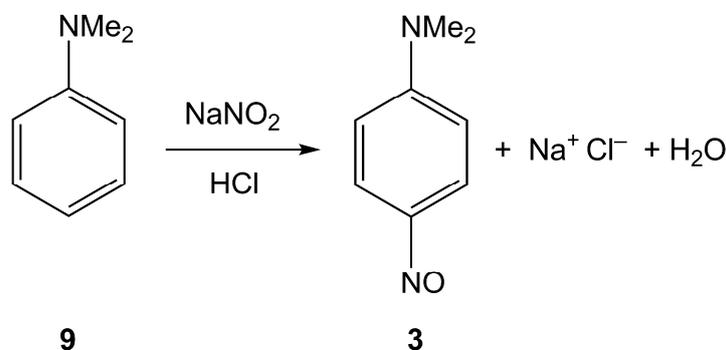
Es ist jedoch nicht nur diese interessante Dimerisierung, die in den letzten 130 Jahren zahlreiche Forschungsgruppen dazu bewegt hat, sich mit der Nitroso-Chemie auseinander zu setzen; es sind aber auch die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in der organischen

Synthese, die biologische Relevanz sowie die vielfältigen Koordinationsmodi von Nitroso-Liganden gegenüber Übergangsmetallen.

1.2. Synthese von C-Nitroso-Verbindungen

Bei allen Synthesen muss ein wichtiger Sachverhalt, nämlich die hohe Reaktivität der Nitroso-Gruppe bei der Wahl der Reaktionsbedingungen berücksichtigt werden. Die relativ leichte Oxidierbarkeit der Nitroso-Funktion zur Nitro-Gruppe, die Isomerisierung zum entsprechenden Oxim oder die Folgereaktionen mit noch vorhandenen Edukten bzw. Reagenzien stellen nur einige der Probleme dar, die sich negativ auf die Produkt-Ausbeuten auswirken können. Trotz dieser Hindernisse wurde seit den Anfängen der C-Nitroso-Chemie eine Vielzahl an unterschiedlichen Syntheserouten entwickelt.^[36, 39-46]

Eine der ältesten Methoden zur direkten Nitrosierung wurde schon von BAYER an tertiären aromatischen Aminen durchgeführt (Schema 1.1). Sie beruht auf der Freisetzung von Nitrosylkationen durch Einwirken einer starken Mineralsäure (HCl) auf Salpetrige Säure und der darauf folgenden **Substitution** von **Wasserstoff**.^[3] In aktuelleren Versuchsvorschriften wurde die Salpetrige Säure durch Natriumnitrit ersetzt.^[47]

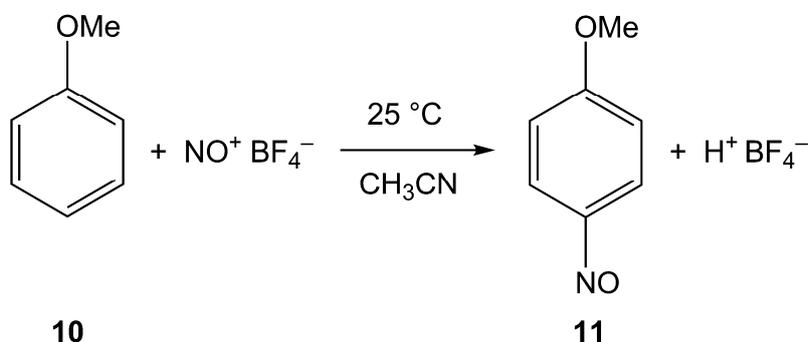


Schema 1.1: Nitrosierung von tertiären aromatischen Aminen nach BAYER am Beispiel der Synthese von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**).^[3, 47]

Bei Verwendung sekundärer aromatischer Amine nach dieser Methode erfolgt die Nitrosierung zunächst am Stickstoff unter Bildung von *N*-Nitrosaminen. Bei Anwesenheit von Salzsäure führt eine FISCHER-HEPP Umlagerung schließlich zum *para*-Nitroso monosubstituierten Amin.^[48, 49]

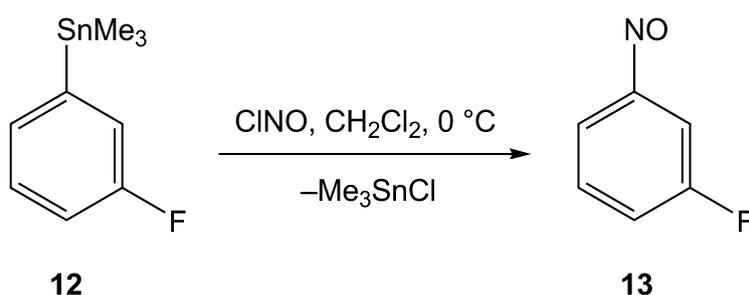
Eine milde, sehr effektive Methode zur direkten Nitrosierung von substituierten Anisolen oder Polymethylbenzolen wurde von BOSCH und KOCHI publiziert (Schema 1.2).^[50] Sie beruht

auf der Freisetzung von NO^+ aus dem entsprechenden Tetrafluorborat und dessen elektrophilen Angriff am Aromaten.



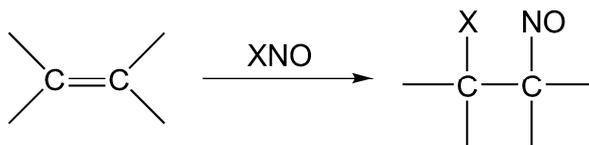
Schema 1.2: Milde Nitrosierung von Anisol (**10**) zu 1-Methoxy-4-nitrosobenzol (**11**) nach BOSCH und KOCHI.^[50]

Ein weiterer Weg zur Nitrosierung über eine **Substitutionsreaktion** ist durch die Umsetzung von **metallorganischen Verbindungen** gegeben. Auch hier wurden die ersten Versuche schon 1874 von BAYER zur Herstellung von Nitrosobenzol aus Quecksilberdiphenyl und Nitrosylbromid durchgeführt.^[5] Mittlerweile sind erfolgreiche Umsetzungen von Nitrosylchlorid mit Organolithium-^[51, 52] oder Organozinnverbindungen^[53] (Schema 1.3) bekannt. Ebenso wurde über den Austausch von Thallium-^[54] oder Silizium-haltigen^[55] funktionellen Gruppen durch die Nitroso-Gruppe berichtet.



Schema 1.3: Beispiel der Umsetzung von Organozinnverbindungen zur Nitroso-Verbindung nach EABORN.^[53]

Ein anderer Reaktionstyp zur Synthese von C-Nitroso-Verbindungen ist die **Addition** von Nitrosylhalogeniden an eine **C=C Doppelbindung** (Schema 1.4).

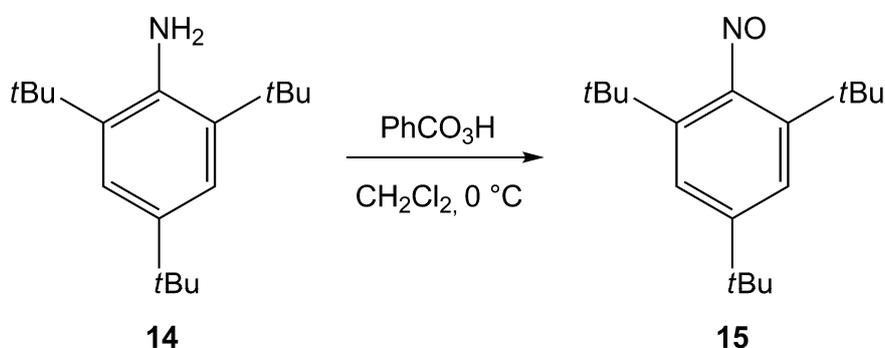


Schema 1.4: Synthese von C-Nitroso-Verbindungen durch Addition von Nitrosylhalogeniden an C=C Doppelbindungen.

Das als erstes und am häufigsten in diesem Zusammenhang eingesetzte Reagenz ist Nitrosylchlorid.^[56, 57] Es wurden erfolgreiche Umsetzungen mit Alkenen und Cycloalkenen^[58, 59], mit Enaminen^[60] oder auch bicyklischen Olefinen^[61] durchgeführt, um nur einige wenige Verbindungsklassen zu nennen. Nur in wenigen Fällen kam auch Nitrosylbromid^[62] und Nitrosylfluorid^[63] zum Einsatz.

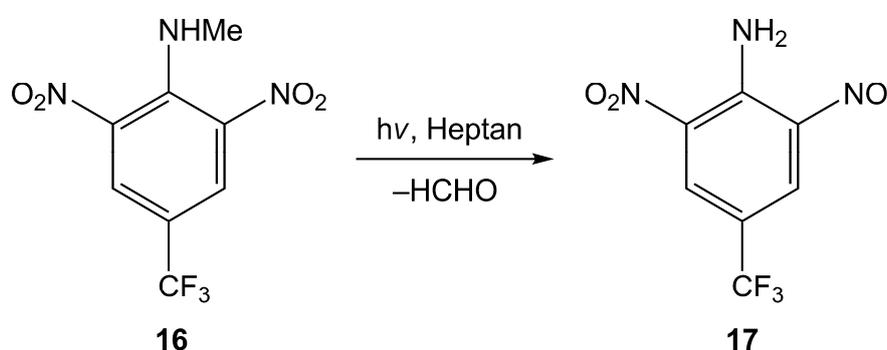
Auf die ebenfalls mögliche Addition von NO, N₂O₃ oder N₂O₄ sowie von *N*-Nitroso, *O*-Nitroso oder *S*-Nitroso-Verbindungen an C=C Doppelbindungen wird aus Platzgründen nicht näher eingegangen.

Neben den Additionsreaktionen ist auch die **Oxidation N-haltiger funktioneller Gruppen** eine wichtige Route der Darstellung von C-Nitroso-Verbindungen. Als mögliche Ausgangsverbindungen kommen primäre Amine, Hydroxylamine oder Oxime in Frage. Primäre Amine sind unter anderem durch die Caro'sche Säure^[64-67], Peressigsäure^[68, 69], *meta*-Chlorperbenzoesäure (Schema 1.5)^[70-73] oder Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators^[74-77] zu Nitroso-Derivaten oxidierbar. Zur Umsetzung von Hydroxylaminen sind z.B. Eisen(III)chlorid^[78-80] oder Natrium- bzw. Kaliumdichromat und Schwefelsäure^[81-83] seit langem erprobte Reagenzien. Oxime können unter anderem durch Bleitetraacetat^[84, 85] in C-Nitroso-Verbindungen überführt werden.



Schema 1.5: Beispiel für die gezielte Oxidation eines sterisch gehinderten Anilins zum Nitroso-Derivat durch *m*-CPBA.^[71]

Eine weitere Hauptsyntheseroute für *C*-Nitroso-Verbindungen stellt die **Reduktion** von entsprechenden **Nitroverbindungen** dar. Frühe Beispiele zur direkten Reduktion sind die Umsetzung von Nitrobenzol mit Hilfe von Bariumoxid^[86] oder von *m*-Dinitrobenzol unter Zugabe von Zink.^[87] Aktuellere Arbeiten von PONEC befassen sich unter anderem mit dem Einsatz von Vanadium- und Manganoxiden als Katalysatoren für die Reduktion.^[88-90] Mittlerweile bieten aber auch elektrochemische Synthesewege^[91, 92] und photochemische Reduktionen^[93-96] Zugang zu *C*-Nitroso-Derivaten. Ein Beispiel ist in Schema 1.6 mit der photochemischen Reduktion eines *o*-Nitro-*N*-methylanilins zu einem *o*-Nitrosoanilin nach McMAHON^[96] zu sehen.

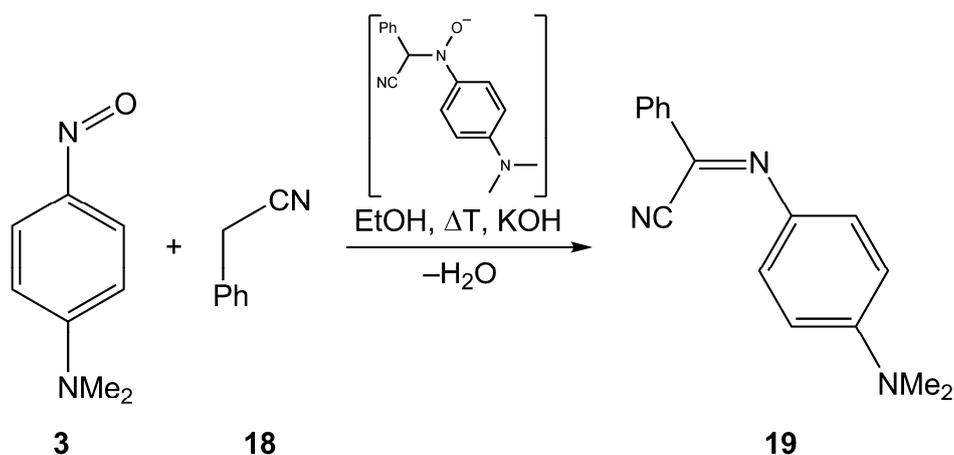


Schema 1.6: Photochemische Reduktion eines *o*-Nitro-*N*-methylanilins zu einem *o*-Nitrosoanilin nach McMAHON.^[96]

Die hier beispielhaft vorgestellten Methoden sollen nur einen kurzen Einblick in das breit gefächerte Spektrum der verschiedenen Syntheserouten für *C*-Nitroso-Verbindungen geben. Eine sehr detaillierte Zusammenfassung steht mit dem erst vor kurzem erschienenen Übersichtsartikel von GOWENLOCK und RICHTER-ADDO zur Verfügung.^[36]

1.3. Nitroso-Verbindungen in der Organischen Synthese

Die wichtigsten Eigenschaften der Nitroso-Funktion für die organische Synthese sind ihre hohe Reaktivität, die auf der Polarisierung der N-O Bindung beruht, und die spezifische Struktur im Gleichgewicht zwischen Monomer und Azodioxodimer.^[97] Dies führt zu einer einzigartigen Chemo- und Regioselektivität bei einer Vielzahl von Umsetzungen von Nitroso-Derivaten.^[97] Der erste Bericht zum erfolgreichen Einsatz von C-Nitroso-Verbindungen in der organischen Synthese geht auf das Jahr 1899 zurück und beschreibt die sogenannte EHRLICH-SACHS-Reaktion, eine Kondensationsreaktion von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin und Benzylcyanid (Schema 1.7).^[98]



Schema 1.7: EHRLICH-SACHS-Reaktion (1899).^[98]

Danach wurden zahlreiche Reaktionen von Nitroso-Verbindungen beschrieben. Sie umfassen Additionen, Isomerisierungen, Oxidationen und Reduktionen.^[40, 99] Diese Reaktionsvielfalt und die hohe Reaktivität machen Synthesen mit Nitroso-Verbindungen für Nebenreaktionen anfälliger als Umsetzungen anderer funktioneller Gruppen. Einige Beispiele über die unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten der Nitroso-Gruppe in der organischen Chemie sind in Abbildung 1.5 von ADAM und KREBS zusammengefasst.^[100]

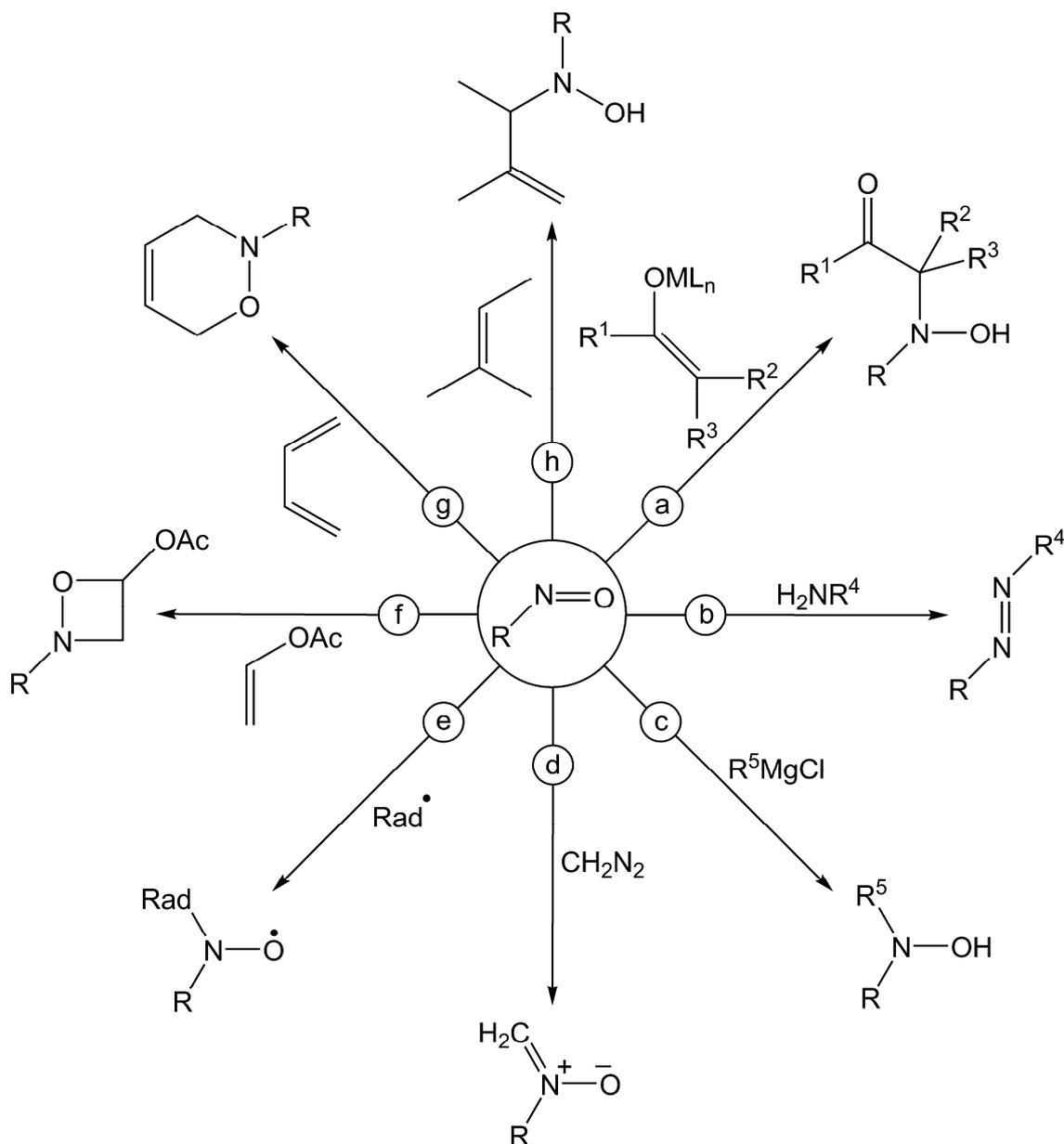


Abbildung 1.5: Beispiele für Einsatzmöglichkeiten von Nitroso-Verbindungen in der organischen Synthese.^[100]

Als Elektrophil kann die Nitroso-Gruppe unter Additionen mit Enolaten^[101-103] **(a)**, Aminen^[104] **(b)**, und Grignardverbindungen^[105-107] **(c)** reagieren. Über die Umsetzung mit Diazomethan werden Nitrone^[108] gebildet **(d)**. Ebenso sind Reaktionen mit Radikalen^[109-111] **(e)** sowie [2+2]-^[112, 113] **(f)** und [2+4]-^[114-118] **(g)** Cycloadditionen bekannt; schließlich wird noch die 1965^[119] entdeckte Nitroso-en-Reaktion^[100, 120, 121] **(h)** aufgeführt.

1.4. Biologische Relevanz von C-Nitroso-Verbindungen

Die Relevanz von C-Nitroso-Verbindungen für biologische Systeme zeigt sich auf unterschiedlichen Gebieten, von denen hier nur wenige kurz angesprochen werden. Nitrosoaryl-Verbindungen, bekannt als zytotoxisch und krebserregend, sind *in-vivo* Metaboliten von aromatischen Aminen. Sie können dabei zum Beispiel durch deren Oxidation durch Cytochrom P450 oder aufgenommene Umweltgifte entstehen.^[100, 122-125] Dies stellt ein ernst zu nehmendes Problem dar, da aromatische Amine in der Alltagspraxis weit verbreitet sind. Die krebserregende Wirkung der C-Nitroso-Gruppe wird dabei auf zwei Mechanismen zurückgeführt. Zum einen kann die Nitroso-Funktion durch Wechselwirkung mit speziellen Rezeptoren für Krebszellen direkt wachstumsfördernd wirken.^[126] Zum anderen kann die cytotoxische Wirkung einer Nitroso-Verbindung gesunde Zellen abtöten oder in ihrer Teilung behindern was z.B. zu einem selektiven Wachstumsvorteil für resistente Leberkrebszellen führen kann.^[127]

Dass die Oxidation von Aminen zu Hydroxylaminen oder Nitroso-Derivaten und die Reduktion von N-oxidierten Verbindungen in einigen biologischen Systemen auftreten kann, ist schon seit Ende der 1950er Jahre vor allem durch die Arbeit von KIESE *et al.*^[35, 128-140] bekannt. Die Wechselwirkung der so entstehenden C-Nitroso-Intermediate mit Häm-Biomolekülen ist seit dieser Zeit ein kontinuierlich untersuchtes Forschungsgebiet, wodurch zahlreiche Arbeiten zur Reaktion bzw. Adduktbildung mit Häm-Model-Komplexen, Myoglobin, Hämoglobin oder Cytochrom P450 existieren, die diese negativen Auswirkungen belegen. Aus Platzgründen sei hier auf den Übersichtsartikel von LEE *et al.* verwiesen, der eine gute Zusammenfassung dieses Themenbereichs enthält.^[35]

Nitroso-Verbindungen können durchaus auch positive Effekte haben wie ihre Anwendung in der Krebstherapie belegt; dies trifft jedoch vor allem auf N-Nitroso-Harnstoff-Derivate zu.^[141] Untersuchungen zum Einsatz C-Nitroso-Komplexen als potentielle Krebstherapeutika sind dagegen äußerst selten.^[142] Insofern stellen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und zum Teil auf ihre biologische Aktivität hin untersuchten Verbindungen eine wertvolle Ergänzung auf diesem Forschungsgebiet dar.

1.5. Koordinationsmodi von C-Nitroso-Liganden

Einige wenige frühe Beispiele von Koordinationsverbindungen mit Nitroso-Liganden sind in der Literatur ab 1907 zu finden. PICKARD und KENYON veröffentlichten die Darstellung von Diiodopentakis(nitrosobenzol)cadmium(II) und Dichlorobis(*N,N*-dimethyl-4-nitrosoanilin)zink(II).^[143] Die Zink(II)-Verbindung wurde 1989 einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, bei der die Koordination der Nitroso-Gruppe über den Sauerstoff (C) festgestellt wurde.^[144] Die aber bei Weitem häufigste Ligandenfunktion, die auch dieser Arbeit zugrunde liegt, ist die einzählige Koordination über den Stickstoff (A). Eine Übersicht der insgesamt 11 Koordinations-Möglichkeiten der Nitroso-Gruppe an Metallzentren nach LEE *et al.* ist in

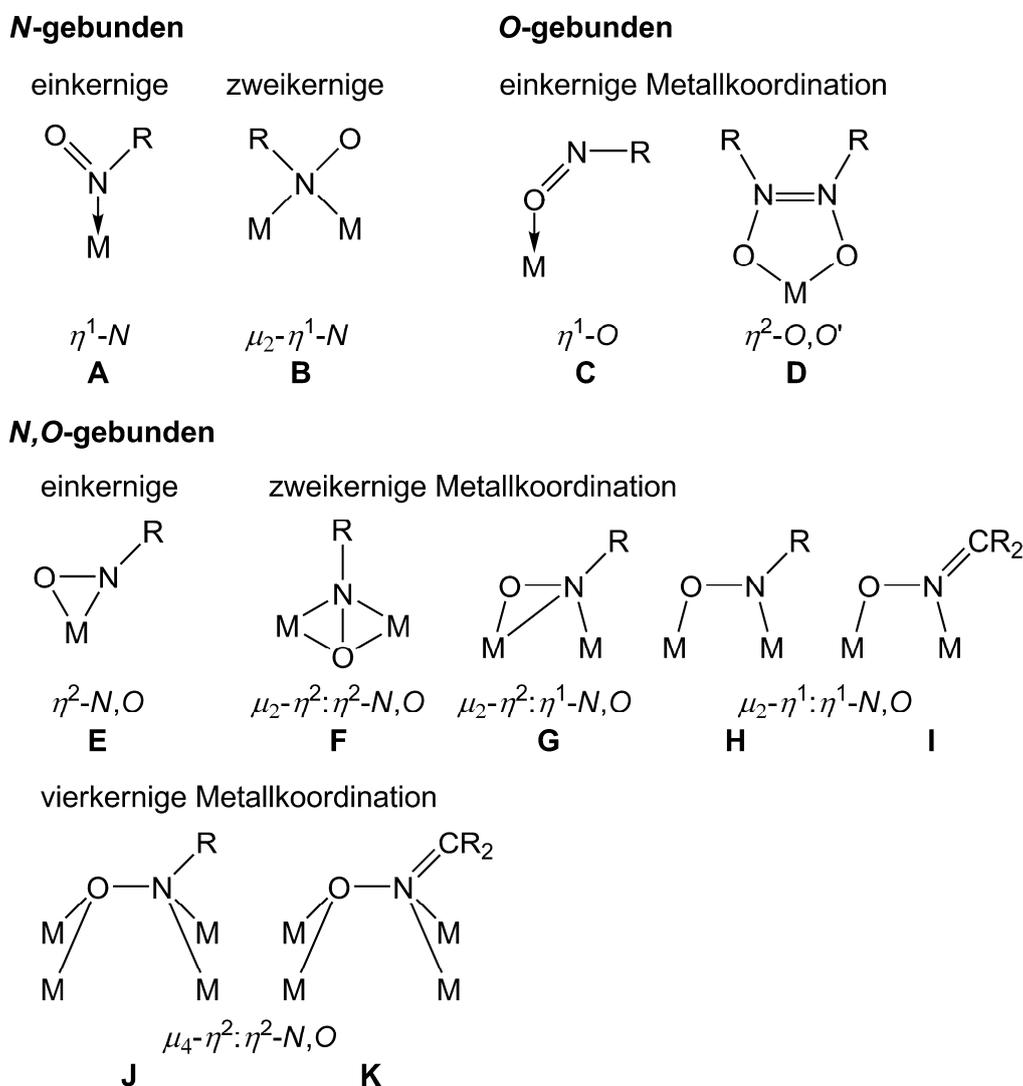


Abbildung 1.6: Übersicht der Koordinationsmodi von Nitroso-Gruppen nach LEE *et al.*.^[35]

Abbildung 1.6 dargestellt.^[35] Dabei wurde auf zusätzliche Varianten der Chelatkoordination verzichtet. Allein Koordinationsmodus **A** (einzähnig über N) besitzt nach LEE *et al.* 14 Untergruppen, die bei zweizähniger Erweiterung in Chelatkomplexen möglich sind. Dazu kommen 2 weitere Gruppen für Modus **C** und 3 zusätzliche Chelatvarianten für Koordinationstyp **H**. Die Tatsache, dass GOWENLOCK in einem Übersichtsartikel zur Koordinationschemie von C-Nitroso-Verbindungen^[145] 1990 nur 7 Hauptvarianten (**A**, **B**, **C**, **E**, **F**, **H**, **J**) unterschied, zeigt, dass selbst nach 100 Jahren der Forschung auf diesem Gebiet immer noch neue Entdeckungen und Entwicklungen möglich sind. Sie zeigt auch, dass die Koordinationschemie von Nitroso-Liganden wegen ihrer Vielfalt nach wie vor aktuell und interessant ist, auch im Hinblick auf potentielle biologische Anwendungen.

1.6. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Synthese neuer C-Nitroso-Verbindungen, die bisher nicht in der Koordinationschemie eingesetzt wurden, deren vollständige spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung sowie deren Umsetzung mit ausgewählten Übergangsmetall-Komplexen. Die erhaltenen komplexen Produkte sollten einer vollständigen spektroskopischen und strukturellen Charakterisierung unterzogen werden; wegen einer wissenschaftlichen Kooperation mit dem Department of Molecular Biology of Cancer der Medical University of Lodz sollten sie auch auf ihre biologische Aktivität untersucht werden. Aus Stabilitätsgründen wurden Nitroso-Verbindungen mit benachbarter Aminfunktion als potentielle Chelatsysteme gewählt: 2-Nitroso-*N*-arylaniline (**Typ A**) und 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline (**Typ B**) (Abbildung 1.7)

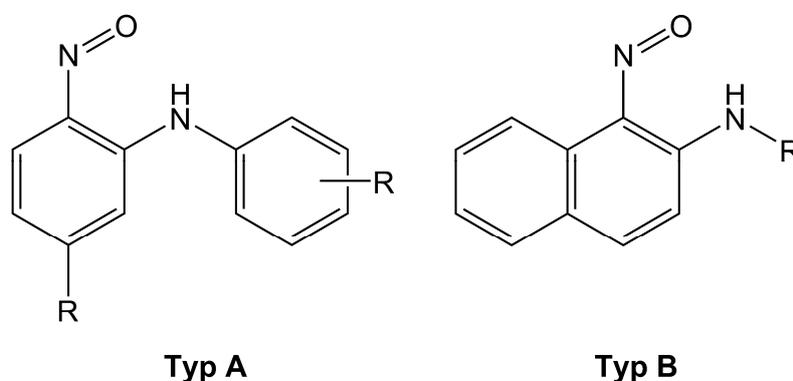


Abbildung 1.7: Grundtypen der eingesetzten neuen Amin-funktionalisierten C-Nitroso-Liganden.

Als Vergleichssystem für die Naphthalin-Derivate (**Typ B**) dient deren Ausgangsverbindung 1-Nitroso-2-naphthol. Ihre Umsetzung erfolgt mit dem d^5 -System Ruthenium(III), den d^6 -Metallen Re(I), Rh(III) und Ir(III) sowie mit den d^8 -Systemen Pd(II) und Pt(II). Einige der aus diesem Teil der Arbeit hervorgegangenen Liganden und Komplexe wurden in Zusammenarbeit mit *CZYZ et al.* auf ihre cytotoxischen Eigenschaften hin untersucht. Ausgewählte Ergebnisse dieser Testreihen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Des Weiteren soll 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) als einzähniger aber verbrückender Ligand eingesetzt werden. Als nichtverbrückendes Modell- und Vergleichssystem wird *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) herangezogen (Abbildung 1.8). Umsetzungen erfolgen mit den d^6 -Metallen Ir(III) und Rh(III), den d^8 -Systemen Pd(II) und Pt(II) sowie mit Hg(II) als d^{10} -Metall.

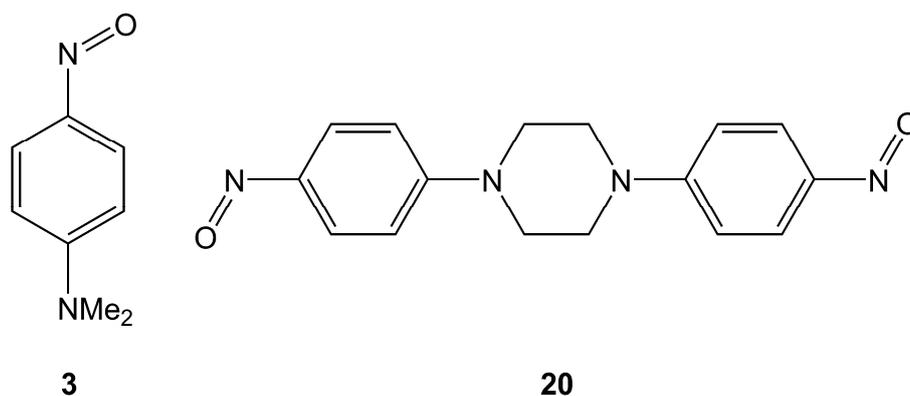


Abbildung 1.8: Eingesetzte einzähnige bzw. verbrückende C-Nitroso-Verbindungen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Einige Vorarbeiten auf dem Gebiet der Komplexchemie von *C*-Nitroso-Liganden wurden im Arbeitskreis LORENZ bereits von WILBERGER^[146] und KRINNINGER^[147] geleistet. Diese Beiträge befassten sich allerdings hauptsächlich mit *N,O*-verbrückenden *C*-Nitroso-Derivaten in Re(I)-Systemen.^[148-150] Nur 1-Nitroso-2-naphthol kam als *N,O*-Chelatligand zum Einsatz.^[151] Die erst vor kurzem durch WRÓBEL und KWAST publizierte Synthese von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen^[152] lenkte den Schwerpunkt des aktuellen Forschungsvorhabens allerdings auf das Gebiet der *N,N'*-Chelatliganden.

2.1. Darstellung und komplexchemische Umsetzungen von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen

2.1.1. Einleitung

Vor 2007 wurde über die Verbindungsklasse der 2-Nitroso-*N*-arylanilinen meistens nur als Nebenprodukt in organischen Reaktionen berichtet.^[153-155] Beispiele dafür sind die photochemische Zyklisierung von *N*-Acryl-2-nitroarylanilinen^[156, 157] oder die FISCHER-HEPP-Umlagerung.^[158] Nur zwei ähnliche Verbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen waren früher in guten Ausbeuten darstellbar, es handelt es sich um 6-Anilino-4-methyl-5-nitroso-salicylsäuremethylester (**21**)^[159] und 2-Nitroso-1,3,5-*tris*(phenylamino)-benzol (**22**)^[160], die beide in Abbildung 2.1 dargestellt sind.

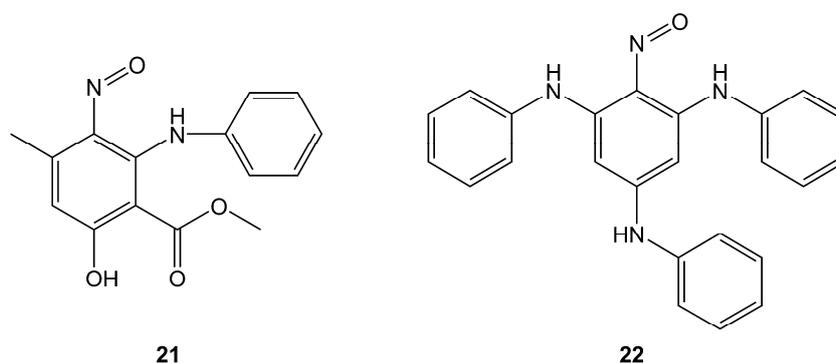
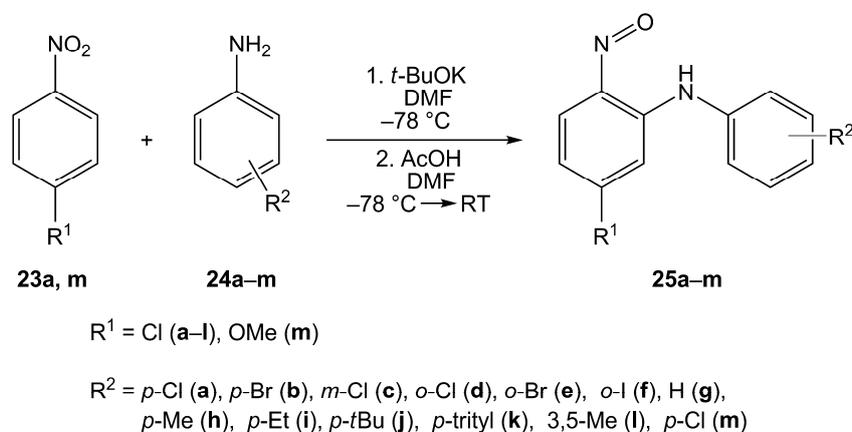


Abbildung 2.1: Vor 2007 darstellbare Verbindungen mit 2-Nitroso-*N*-arylanilin-Funktion.^[159, 160]

In der Koordinationschemie ist das Ligandensystem der 2-Nitroso-*N*-arylaniline bis zum heutigen Tag weitgehend unbekannt. Die einzigen bisher dargestellten Metallkomplexe mit dieser Ligandenfunktion sind zweikernige Palladium(II)-Verbindungen^[161-164], deren Synthese auf der Umsetzung eines vierkernigen Palladium(I)-Clusters mit Nitrosoaryl-Verbindungen beruht.

2.1.2. Darstellung der 2-Nitroso-*N*-arylaniline 25a–m

Die von WRÓBEL *et al.* beschriebene Synthese beruht auf der Reaktion des Anions eines Arylamins mit dem substituierten Nitrobenzol unter Bildung eines sog. σ^H -Addukts. Durch Blockierung der *para*-Position der Nitroverbindung mit einer funktionellen Gruppe findet die Reaktion selektiv an der *ortho*-Position statt. Das σ^H -Addukt wird von eingesetzter Essigsäure protoniert und zerfällt danach unter Wasserabspaltung zur 2-Nitroso-*N*-arylanilin-Verbindung. Die Reaktion stellt damit einen Sonderfall der oxidativen, nukleophilen Substitution von Wasserstoff dar, bei der die Nitrogruppe in einem *intra*-molekularen Redoxprozess zur Nitrosogruppe reduziert wird.^[152]



Schema 2.1: Darstellung der 2-Nitroso-*N*-arylaniline 25a–m.

Für die Darstellung der eigenen Liganden 25a–m gemäß Schema 2.1 wird Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylformamid (DMF) unter Kühlung in einer Trockeneis-Aceton-Kältemischung vorgelegt. Zunächst wird das Anilinedukt 24a–m in DMF und anschließend ein Äquivalent des Nitroedukts 23a bzw. 23m in DMF zugetropft. Nach 5–10 Minuten wird ein Gemisch aus konzentrierter Essigsäure und DMF zugegeben und die Reaktionslösung

langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel erhält man **25a–f** und **25j** als braunes und **25g–i** bzw. **25k–m** als grünes, feinkristallines und analysenreines Pulver. Die so gewonnenen 2-Nitroso-*N*-arylaniline sind gut in wenig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder Aceton löslich, mäßig löslich in unpolaren Medien wie *n*-Pentan sowie wasser- und luftstabil.

2.1.2.1. Molekülstrukturen von **25g–j** und **25l, m**

Die Kristallisation der Verbindungen **25g** (55 °C), **25h** (55 °C), **25i** (45 °C), **25j** (60 °C) und **25l** (65 °C) erfolgt jeweils durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei der in Klammern angegebenen Temperatur. Kristalle der Verbindung **25m** erhält man durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Chloroform. Die Liganden kristallisieren als grüne Plättchen (**25h**, **25m**), Stäbchen (**25i**), oder Blöcke (**25g**, **25l**) bzw. in Form von rot-braunen Blöcken (**25j**). Für die Verbindungen **25g–i** und **25m** wird ein monoklines Kristallsystem und die Raumgruppe $P2_1/c$ festgestellt, für **25j** und **25l** dagegen eine triklone Elementarzelle und die Raumgruppe $P-1$. In Abbildung 2.2 bzw. Abbildung 2.3 sind deren

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **25g–j, l** und **m**.

Bindungslängen [Å]										
Vbdg.	O1-N2	N2-C2	N1-C1	N1-C7	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C1-C6
25g	1.259(2)	1.382(2)	1.357(2)	1.420(2)	1.430(2)	1.414(2)	1.362(2)	1.398(2)	1.373(2)	1.408(2)
25h	1.258(2)	1.388(2)	1.350(2)	1.431(2)	1.434(3)	1.407(3)	1.370(3)	1.402(3)	1.365(2)	1.415(2)
25i	1.255(3)	1.383(4)	1.349(3)	1.432(3)	1.429(4)	1.404(4)	1.364(4)	1.399(4)	1.360(4)	1.405(4)
25j	1.231(3)	1.407(3)	1.354(3)	1.423(3)	1.420(3)	1.394(4)	1.370(4)	1.402(4)	1.360(4)	1.412(3)
25l	1.259(2)	1.391(2)	1.350(2)	1.424(2)	1.432(2)	1.411(3)	1.364(3)	1.406(3)	1.366(2)	1.415(2)
25m	1.262(3)	1.383(3)	1.363(3)	1.406(3)	1.430(3)	1.401(3)	1.362(3)	1.403(3)	1.380(3)	1.401(3)

Vbdg.	Winkel [°]					Torsionswinkel [°]		
	C1-N1-C7	O1-N2-C2	N1-C1-C2	N2-C2-C3	N2-C2-C1	O1-N2-C2-C1	N1-C1-C2-N2	C1-N1-C7-C12
25g	125.3(2)	116.9(2)	120.6(2)	113.8(2)	126.9(2)	2.5(4)	1.8(4)	62.2(3)
25h	125.0(2)	117.0(2)	121.3(2)	113.8(2)	126.1(2)	1.5(3)	-0.5(3)	74.4(3)
25i	124.3(2)	117.3(2)	120.9(2)	114.1(2)	126.2(3)	0.8(4)	1.2(5)	101.7(4)
25j	125.4(2)	116.1(2)	120.5(2)	125.4(2)	113.6(2)	179.4(2)	-1.5(4)	54.1(4)
25l	126.1(2)	117.0(2)	121.0(2)	114.0(2)	126.2(2)	2.2(3)	0.2(3)	129.0(2)
25m	128.4(2)	117.9(2)	119.3(2)	113.7(2)	127.0(2)	2.5(4)	1.8(4)	143.8(2)

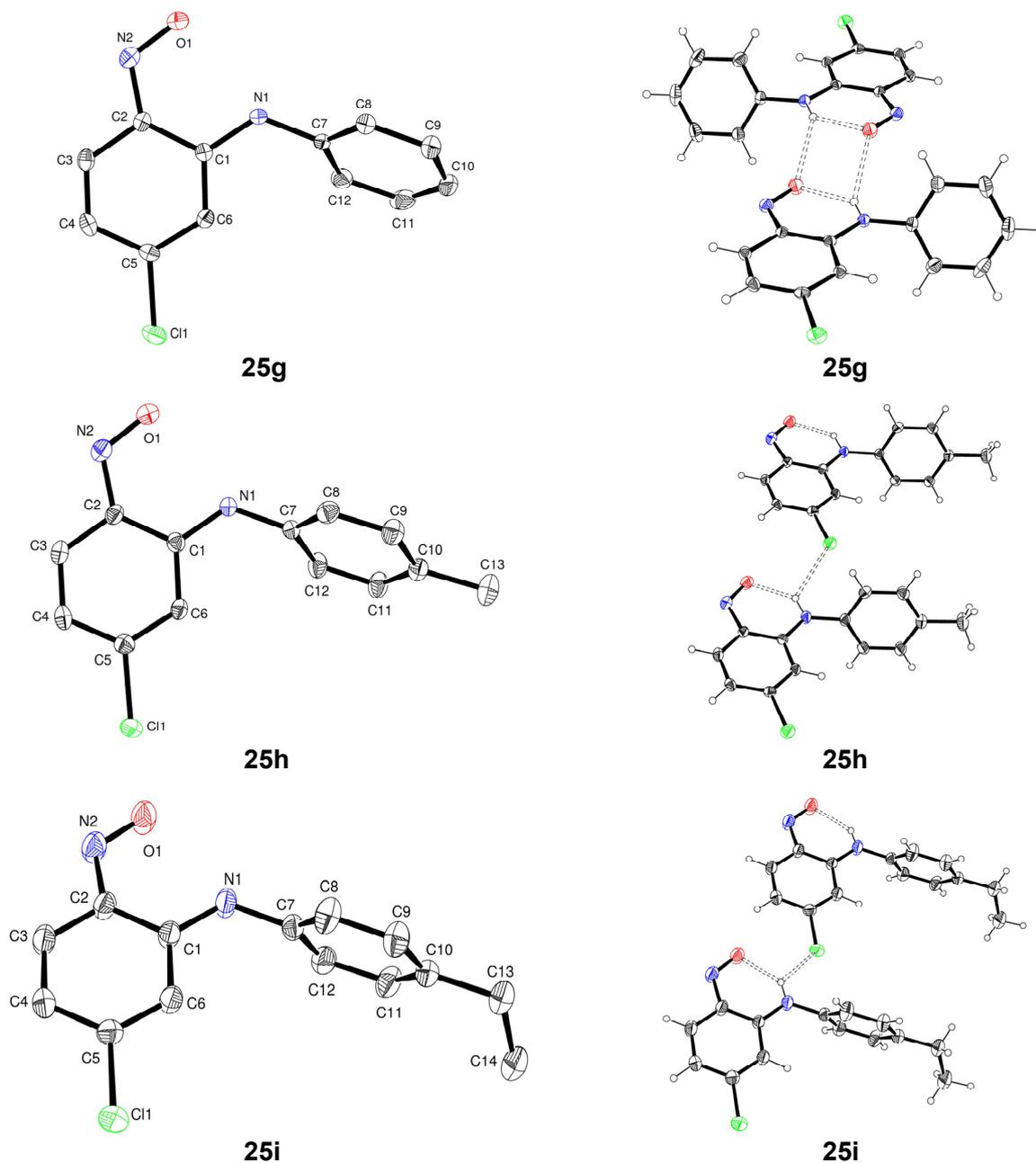


Abbildung 2.2: Molekülstrukturen von **25g–i** im Kristall ohne Wasserstoffbrücken (links) und mit Wasserstoffbrücken (rechts).

Molekülstrukturen mit den wichtigsten Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt. In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgelistet. Die Strukturanalyse von **25g–j** sowie **25l** und **m** zeigt für alle Verbindungen zwei planare, aromatische Ringsysteme (C1–C6 und C7–C12) wobei das erste auch Anteile einer *ortho*-quinoiden Struktur aufweist. Dies wird durch deutlich unterschiedliche Bindungslängen im C1–C6-Ring

ersichtlich. Ein weiteres Indiz dafür sind die kürzeren C-N Bindungslängen für N1-C1 und N2-C2 im Vergleich zu N1-C7. Im zweiten Ring (C7–C12) zeigen die C-C-Bindungslängen keine größeren Unterschiede und liegen im erwarteten Bereich für aromatische Verbindungen. In allen strukturell charakterisierten 2-Nitroso-*N*-arylanilinen liegt die Nitroso-Gruppe in der Ebene, die der C1–C6-Ring mit der Aminfunktion aufspannt. Dies wird durch Torsionswinkel um 0° deutlich (Tabelle 2.1), die die beiden funktionellen Gruppen mit dem Aromaten

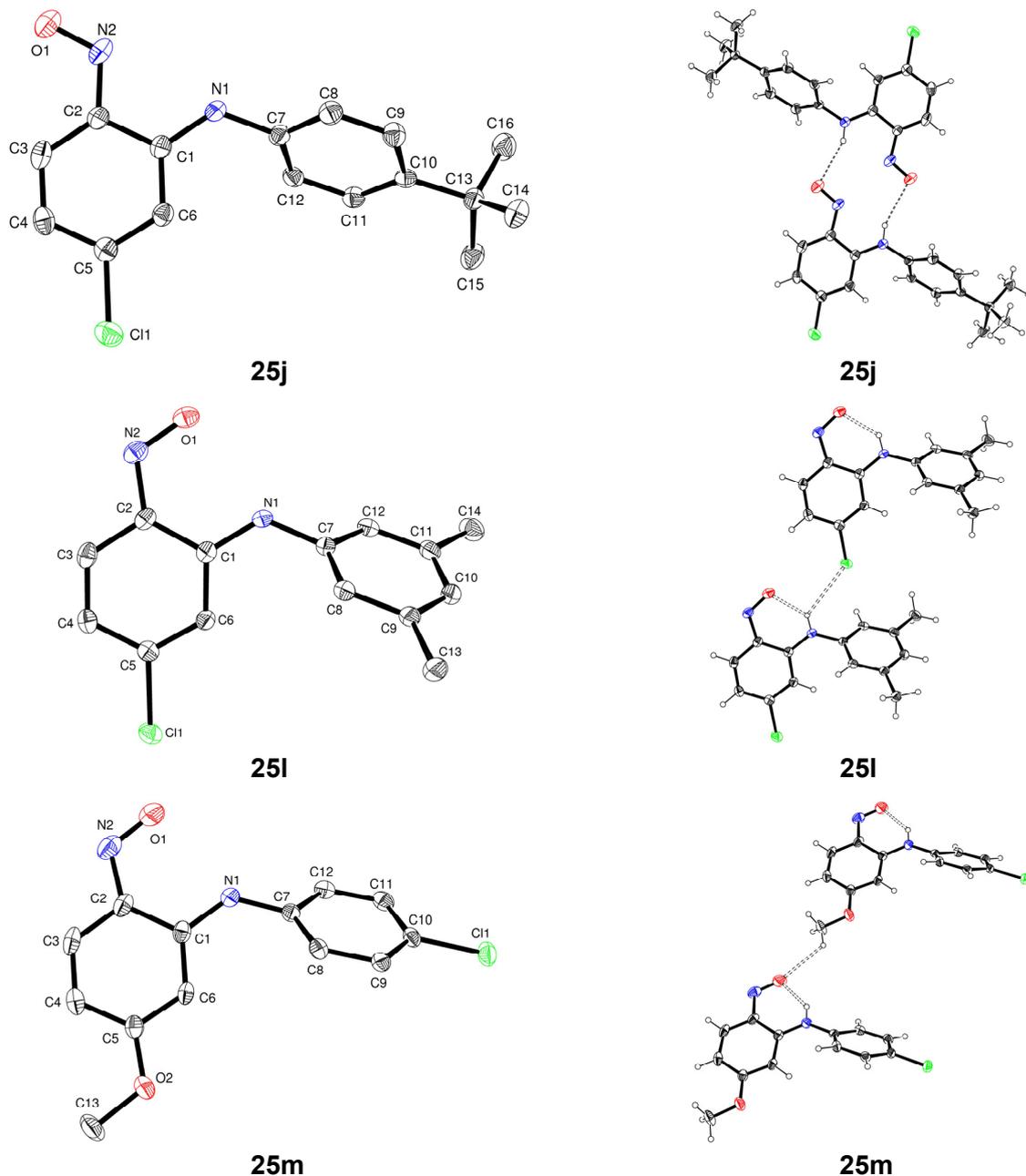


Abbildung 2.3: Molekülstrukturen von **25j**, **l** und **m** im Kristall ohne Wasserstoffbrücken (links) und mit Wasserstoffbrücken (rechts).

einschließen. Bei fünf der Verbindungen wird diese Position durch eine *intra*-molekulare Wasserstoffbrücke der nach „innen“ gerichteten NO-Gruppe zum Proton der Aminfunktion stabilisiert. Dagegen ist bei **25j** die NO-Gruppe von der Aminfunktion abgewandt und baut keine *intra*- sondern nur eine *inter*-molekulare Wasserstoffbrücke zum nächsten Molekül auf. Die jeweiligen Wasserstoffbrücken mit der Aminfunktion sind in Abbildung 2.2 und Abbildung 2.3 auf der rechten Seite dargestellt, ihre Daten sind in Tabelle 2.2 ebenfalls aufgelistet. Die N-O Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich (1.13–1.29 Å)^[35] für Arylderivate, wobei die N-O-Bindung in **25j** einen geringfügig kleineren Wert aufweist als bei den übrigen strukturell charakterisierten Liganden. Im Gegenzug liegt bei **25j** die C-N-Bindungslänge etwas über den Vergleichswerten der anderen 2-Nitroso-*N*-arylaniline. Der Grund für diese Abweichungen könnte die entgegengesetzte Ausrichtung der NO-Gruppe und das daraus resultierende Fehlen der *intra*-molekularen Wasserstoffbrücke sein.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von **25g–j**, **l** und **m** im Kristall. (Bindungslängen [Å] und -winkel [°]).

Verbindung	D-H-A	d(D-H)	d(H-A)	d(D-A)	∠(D-H-A)
25g (<i>p</i> -H)	N1-H1...O1	0.82(2)	1.97(2)	2.624(2)	137(2)
	N1-H1...O1 #1	0.82(2)	2.56(2)	3.266(2)	145(2)
25h (<i>p</i> -Me)	N1-H1...O1	0.90(3)	1.91(3)	2.621(2)	135(2)
	N1-H1...Cl1 #2	0.90(3)	2.76(2)	3.372(2)	126(2)
25i (<i>p</i> -Et)	N1-H1...O1	0.86(4)	1.91(4)	2.613(3)	138(3)
	N1-H1...Cl1 #3	0.86(4)	2.86(4)	3.418(3)	124(3)
25j (<i>p</i> -tBu)	N1-H1...O1 #4	0.85(2)	2.36(3)	3.148(3)	155(2)
25l (3,5-Me)	N1-H1...O1	0.83(2)	1.96(2)	2.618(2)	135(2)
	N1-H1...Cl1 #5	0.83(2)	3.00(2)	3.568(2)	128(2)
25m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	N1-H1...O1	0.88(2)	1.89(3)	2.620(3)	139(2)
	C13-H13B...O1 #6	0.98	2.67	3.345(3)	126.7

Symmetrieschlüssel: #1 $-x+1, -y+2, -z+1$; #2 $x, y, z+1$; #3 $x, y-1, z$; #4 $-x+2, -y+1, -z+1$;
#5 $1+x, -1+y, z$; #6 $x, 1+y, z$

Der Torsionswinkel C1-N1-C7-C12, um den die beiden aromatischen Ringe gegeneinander verdreht sind, liegt in einem weiten Bereich zwischen 54.1(4)° (**25j**) und 143.8(2)° (**25m**) und weist keine direkte Abhängigkeit von den vorhandenen Substituenten auf. Bei genauerer Betrachtung der *inter*-molekularen Wechselwirkungen zeigt sich allerdings eine deutliche Ausrichtung der Protonen des C7–C12-Rings auf Akzeptorgruppen (Cl oder O) der am nächsten liegenden molekularen Einheiten. Zusätzlich zu diesen Wasserstoffbrücken liegt bei einigen der Verbindungen „ π - π -stacking“ vor.^[165, 166] Ein Beispiel dafür sind die C1–C6-Ringe von **25g**, die bei absolut paralleler Anordnung und einem Ebenenabstand von 3.50 Å

eine Verschiebung ihrer Mittelpunkte gegeneinander von nur 1.00 Å aufweisen. Bei **25i** fällt der entsprechende Wert mit 2.54 Å wesentlich größer aus. Ein „ π - π -stacking“ des C7–C12-Rings liegt nur bei **25m** vor; der Ebenenabstand beträgt 3.37 Å, die Parallelverschiebung der Ringe 1.49 Å

2.1.2.2. Spektroskopische Charakterisierung von **25a–m**

Die Verbindungen **25a–m** wurden durch NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert.

Einige ausgewählte aus den ^1H und ^{13}C -NMR Messungen resultierende chemische Verschiebungen sind in Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 zusammengefasst. Für alle Verbindungen außer **25k** ist anhand von DEPT-135 sowie COSY-, HMBC- und HMQC-NMR Messungen eine vollständige und eindeutige Zuordnung der ^1H - sowie ^{13}C -Signale möglich. Ein typisches ^1H -NMR Spektrum der 2-Nitroso-*N*-arylaniline ist am Beispiel von **25d** in Abbildung 2.4 dargestellt. Am weitesten im tiefen Feld liegt das breite Signal des Aminoprotons. Dabei weisen die Liganden **25a–f**, die einen zweiten Halogensubstituenten tragen, geringfügig niedrigere Werte auf als die aliphatisch substituierten Verbindungen **25h–l**. Bei etwa 8.6 ppm liegt das ebenfalls breite Signal des zur Nitroso-Gruppe *ortho*-ständigen Protons H_3 . Die Verbreiterung beruht auf der Rotation der NO-Gruppe um die C-N-Bindung bei

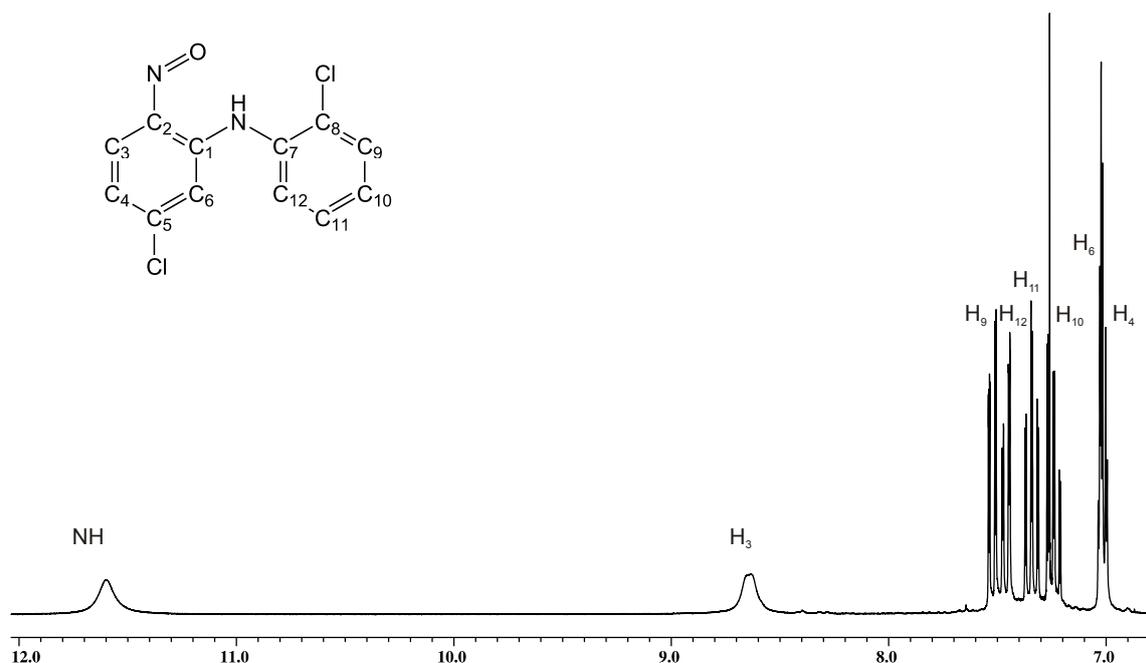


Abbildung 2.4: ^1H -NMR-Spektrum von **25d** als typischer Vertreter der 2-Nitroso-*N*-arylaniline **25a–m** (CDCl_3).

Tabelle 2.3: Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ Daten [ppm] von **25a–m** bei Raumtemperatur (CDCl_3).

Verbindung	NH	H ₃	H ₉	H ₁₁	H ₁₂	H ₈	H ₁₀	H ₆	H ₄
25a (<i>p</i> -Cl)	11.81	8.65	7.39–7.44		7.18–7.23		–	7.05	6.99
25b (<i>p</i> -Br)	11.76	8.66	7.53–7.60		7.11–7.18		–	7.06	6.99
25c (<i>m</i> -Cl)	11.73	8.65	–	7.35–7.40	7.15–7.19	7.25–7.30		7.10	7.01
25d (<i>o</i> -Cl)	11.60	8.64	7.52	7.34	7.46	–	7.24	7.02	7.02
25e (<i>o</i> -Br)	11.58	8.65	7.70	7.39	7.45	–	7.17	6.99–7.04	
25f (<i>o</i> -I)	11.54	8.65	7.96	7.36–7.47		–	7.04	6.89	7.01
25g (<i>p</i> -H)	12.02	8.66	7.40–7.49		7.23–7.28		7.28–7.34	7.11	6.96
25h (<i>p</i> -Me)	12.06	8.65	7.21–7.27		7.10–7.16		–	7.05	6.93
25i (<i>p</i> -Et)	12.07	8.65	7.24–7.30		7.13–7.19		–	7.08	6.93
25j (<i>p</i> - <i>t</i> Bu)	12.09	8.66	7.42–7.48		7.15–7.21		–	7.12	6.94
25k (<i>p</i> -trityl)	12.02	8.64	7.12–7.35				–	–	6.96
25l (3,5-Me)	12.02	8.64	–	–	6.85–6.88		6.93–6.96	7.09	6.93
25m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	12.78	8.59	7.36–7.42		7.18–7.25		–	6.34	6.62

Raumtemperatur und deren hoher magnetischer Anisotropie. Die Tieffeld-Lage ist durch die starke Entschirmung der zur Nitroso-Gruppe *anti*-ständigen Protonen begründet.^[32, 167] Dies zeigt auch, dass die NO-Gruppe selbst in Lösung die der Aminfunktion zugewandte und

Tabelle 2.4: Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] Daten von **25a–m** bei Raumtemperatur (CDCl_3).

Verbindung	C ₂	C ₅	(br, C ₁ + C ₃)	C ₇	C ₉ + C ₁₁	C ₁₀	C ₈ + C ₁₂	C ₄	C ₆
25a (<i>p</i> -Cl)	155.2	145.0	141.2	135.2	130.2	132.5	126.3	119.3	114.3
25b (<i>p</i> -Br)	155.2	145.1	139.2	135.8	133.2	120.2	126.6	119.3	114.3
25c (<i>m</i> -Cl)	155.2	145.0	140.4	138.1	135.7 (C ₉)	127.0	125.0 (C ₈)	119.5	114.3
					131.0 (C ₁₁)		123.0 (C ₁₂)		
25d (<i>o</i> -Cl)	155.4	144.8	138.9	134.4	130.9 (C ₉)	127.7	129.4 (C ₈)	119.5	114.5
					127.9 (C ₁₁)		126.2 (C ₁₂)		
25e (<i>o</i> -Br)	155.3	144.8	139.3	135.9	134.1 (C ₉)	128.1	119.7 (C ₈)	119.5	114.5
					128.6 (C ₁₁)		126.4 (C ₁₂)		
25f (<i>o</i> -I)	155.2	144.8	–	139.0	140.5 (C ₉)	128.6	96.4 (C ₈)	119.4	114.5
					129.6 (C ₁₁)		126.5 (C ₁₂)		
25g (<i>p</i> -H)	155.2	144.9	141.4	136.5	130.0	127.0	125.1	119.0	114.5
25h (<i>p</i> -Me)	155.2	144.8	141.7	133.7	130.6	137.1	125.1	118.7	114.6
25i (<i>p</i> -Et)	155.2	144.8	141.7	133.9	129.4	143.4	125.2	118.7	114.6
25j (<i>p</i> - <i>t</i> Bu)	155.2	144.8	141.7	133.6	126.9	150.3	124.7	118.7	114.7
25k (<i>p</i> -trityl)	155.2	144.8	141.4	134.3	126.3	145.7	123.5	119.0	114.6
25l (3,5-Me)	155.1	144.7	141.9	136.2	139.9	128.8	122.8	118.7	114.8
25m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	153.9	167.4	136.9 (C ₁)	135.8	130.0	132.0	126.3	109.5	93.9
			143.2 (C ₃)						

durch die *intra*-molekulare Wasserstoffbrücke stabilisierte Position bevorzugt. Alle weiteren Protonen der Aromaten werden je nach vorliegendem Substituenten im Bereich zwischen 7.96 und 6.34 ppm lokalisiert. Aliphatische Protonen werden im Fall von **25h–j**, **l** und **m** zwischen 3.80 und 1.27 ppm detektiert.

In den ^{13}C -NMR Spektren von **25a–m** (Tabelle 2.4) zeigen sich die Signale der quartären Kohlenstoffe sehr stabil in ihrer Lage. Für C_2 mit der Nitroso-Gruppe liegt die Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert nur bei 1.5 ppm. Auch die anderen *N*-gebundenen C-Atome zeigen nur geringe Unterschiede. Die größte Abweichung beim Signal von C_7 ist bei **25f** zu finden und lässt sich durch den Iodsubstituenten in direkter Nachbarschaft (C_8) erklären. Beim Signal von C_5 beträgt der Wert der maximalen Differenz sogar nur 0.4 ppm, wenn man **25m** außer Acht lässt, bei dem der Chlorsubstituent in *para*-Position zur NO-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe ersetzt ist. Ähnlich verhält es sich auch bei den aromatischen CH-Signalen von C_4 und C_6 , auch diese weisen außer bei **25m** nahezu konstante Werte auf. Für die C-Atome des zweiten Aromaten werden auf Grund von wechselnden Substituenten und zum Teil aufgehobener Rotationssymmetrie von C_8 und C_{12} bzw. C_9 und C_{11} (**25c–f**) große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen detektiert.

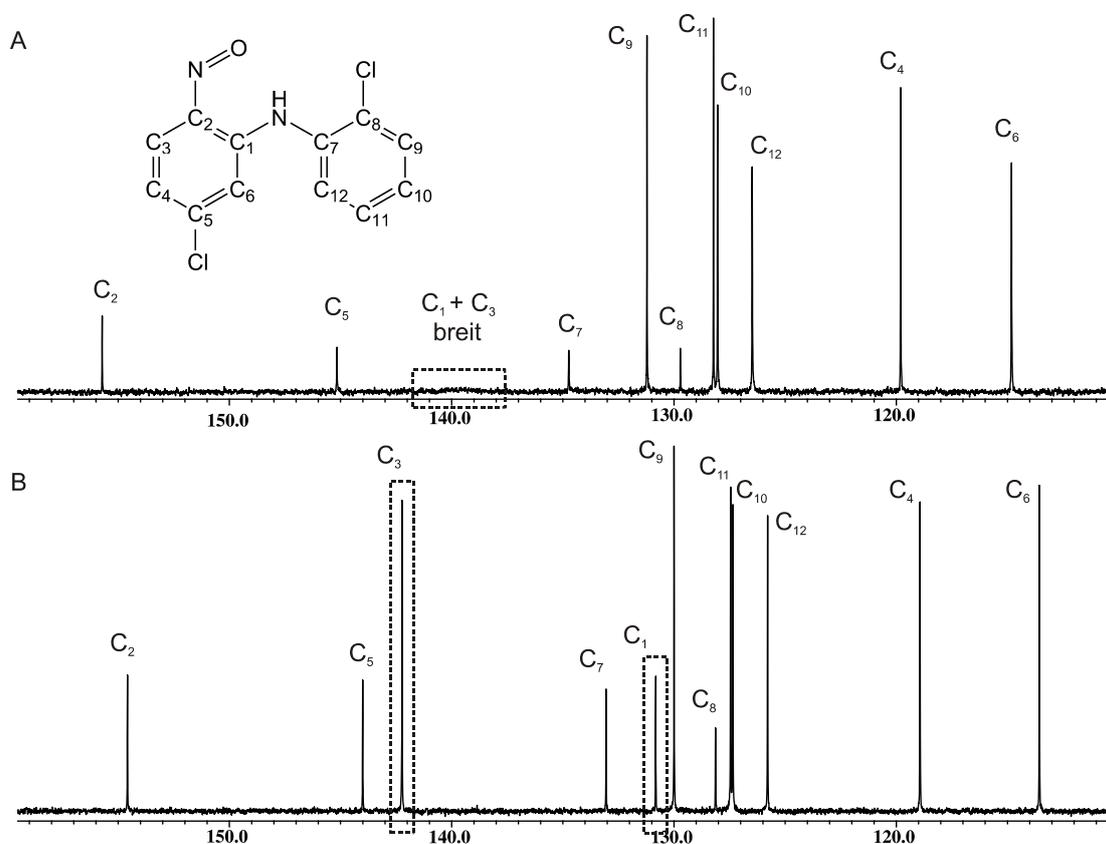


Abbildung 2.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von **25d** als typischer Vertreter der 2-Nitroso-*N*-arylaniline **25a–m** bei Raumtemperatur (A, CDCl_3) und bei -60°C (B, CD_2Cl_2).

Die große magnetische Anisotropie der Nitroso-Gruppe hat bei den ^{13}C -NMR Spektren ebenfalls einen beachtlichen Effekt. Durch die Rotation um die C-N-Bindung ist für die Signale von C_1 und C_3 bei Raumtemperatur nur ein breites Signal im Bereich um 140 ppm zu beobachten (Abbildung 2.5; A). Durch Messung bei -60°C wird diese Rotation eingefroren und die beiden C-Atome werden deutlich unterschiedlich ($\Delta = 11.4$ ppm) bei 130.8 ppm (C_1) und 142.2 ppm (C_3) einzeln detektierbar (Abbildung 2.5; B). Auch hier zeigt sich wieder die Sonderstellung von Verbindung **25m**. Bei ihr sind schon bei Raumtemperatur klar getrennte Signale für C_1 (136.9 ppm) und C_3 (143.2 ppm) zu beobachten. Dies lässt sich auf eine Ladungsverschiebung von π -Elektronen von der Methoxy-Gruppe zur Nitroso-Gruppe und der daraus folgenden eingeschränkten Rotation um die C-N-Bindung zurückführen, wie sie auch bei *para*-substituierten Nitroso-Anilinen auftritt.^[32]

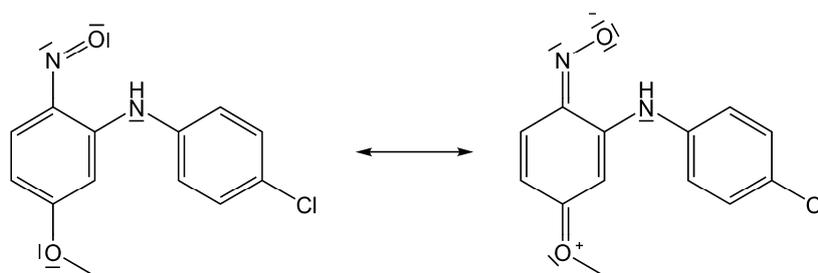


Abbildung 2.6: Ladungsverschiebung von der Methoxy- zur Nitroso-Gruppe in **25m** als Grund der eingeschränkten Rotation um die C-N-Bindung (Mesomerie zwischen benzoider und chinoider Struktur).

Die Verbindungen **25a–m** wurden darüber hinaus durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Die IR-Spektren zeigen teils intensive Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen im Bereich zwischen 3260 cm^{-1} und 2830 cm^{-1} . Eine eindeutige Zuordnung von $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen ist allerdings nicht möglich, da diese durch *intra*-molekulare Wasserstoffbrücken stark abgeschwächt sind und zusätzlich von $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen überlagert werden. Der sog. *Fingerprint*-Bereich von **25a–m** beginnt unterhalb von 1625 cm^{-1} . Aufgrund der zahlreichen intensiven Banden ist hier eine zweifelsfreie Zuordnung der Absorptionen nur begrenzt möglich. Die $\nu(\text{N=O})$ -Schwingung wird allerdings jeweils im Bereich zwischen 1512 cm^{-1} und 1493 cm^{-1} eindeutig lokalisiert. Die Zuweisung erfolgt nach GOWENLOCK *et al.* und dessen Erwartungsbereich für $\nu(\text{N=O})$ -Schwingungen von monomer vorliegenden, aromatischen C-Nitroso-Verbindungen ($1513\text{--}1488\text{ cm}^{-1}$).^[35, 168, 169] Diese Zuordnung wird

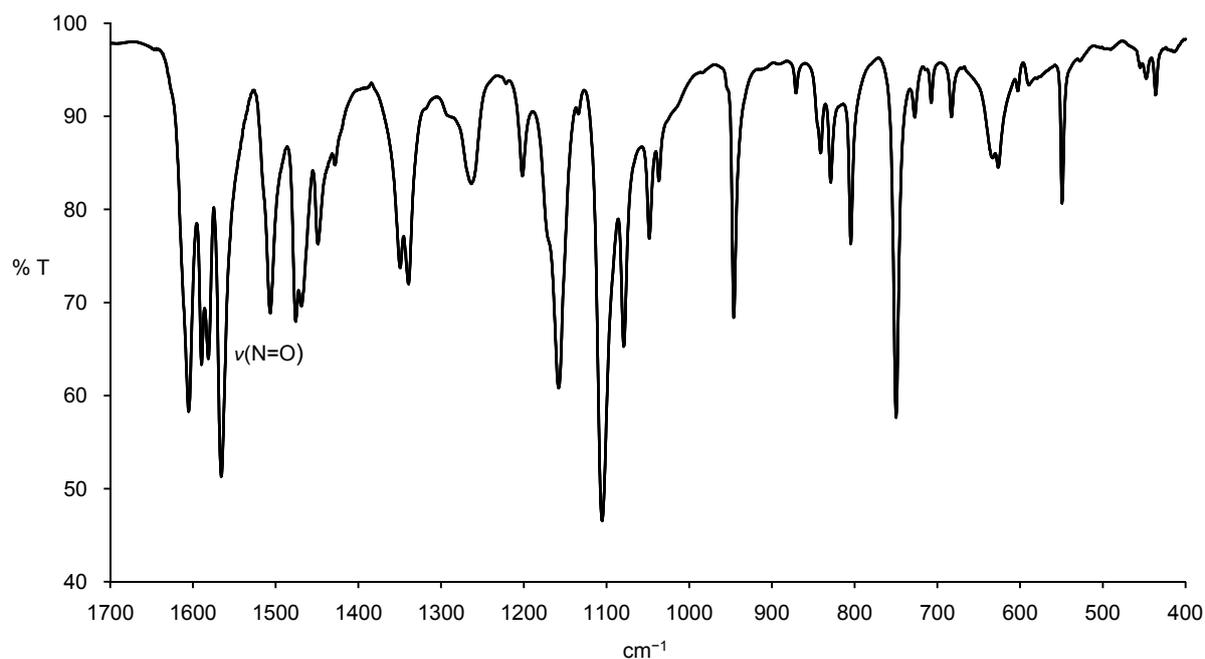


Abbildung 2.7: IR-Spektrum von **25d** (in KBr) im *Fingerprint*-Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungen **25a–m**.

durch das Verschwinden der jeweiligen Schwingung in den IR-Spektren der resultierenden Komplexverbindungen mit Oximfunktion (**29–31**) unterstützt. Abbildung 2.7 zeigt den sog. *Fingerprint*-Bereich im IR (in KBr) von **25d** als typisches Beispiel für die Liganden **25a–m**.

Tabelle 2.5: UV/Vis Absorptionen von **25a–m** (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [L/mol cm]).

Verbindung	UV	visible
25a (<i>p</i> -Cl)	253 (13300), 278 (17100), 312 (14900)	461 (8200)
25b (<i>p</i> -Br)	253 (15400), 279 (21100), 312 (18900)	464 (10300)
25c (<i>m</i> -Cl)	251 (19400), 277 (27500), 313 (23800)	460 (13400)
25d (<i>o</i> -Cl)	253 (12000), 275 (15500), 312 (13400)	457 (7200)
25e (<i>o</i> -Br)	275 (15100), 312 (13300)	455 (7100)
25f (<i>o</i> -I)	276 (13000), 311 (12300)	461 (6000)
25g (<i>p</i> -H)	250 (12000), 274 (12400), 312 (12400)	464 (6800)
25h (<i>p</i> -Me)	249 (12900), 269 (12100), 312 (12700)	467 (6900)
25i (<i>p</i> -Et)	257 (29500), 278 (18800), 311 (16900)	466 (9200)
25j (<i>p</i> - <i>i</i> Pr)	257 (16400), 270 (14600), 311 (14600)	469 (7200)
25k (<i>p</i> -trityl)	253 (16400), 280 (20000), 311 (17000)	470 (10000)
25l (3,5-Me)	251 (14200), 261 (14400), 272 (13200), 311 (13800)	466 (7600)
25m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	278 (18900), 333 (22000)	441 (9500)

Die UV/Vis Spektren der Verbindungen **25a–m** zeigen typischer Weise drei, manchmal auch zwei bzw. vier Absorptionsbanden im UV-Bereich und können π - π^* -Übergängen der aromatischen Systeme zugeordnet werden. Jeweils ein Absorptionsmaximum liegt im sichtbaren Bereich zwischen 440 nm und 470 nm und wird dem π - π^* -Übergang der NO-Gruppe zugeschrieben. Die Absorptionsmaxima von **25a–m** mit entsprechenden Extinktionskoeffizienten ϵ sind in Tabelle 2.5 aufgelistet.

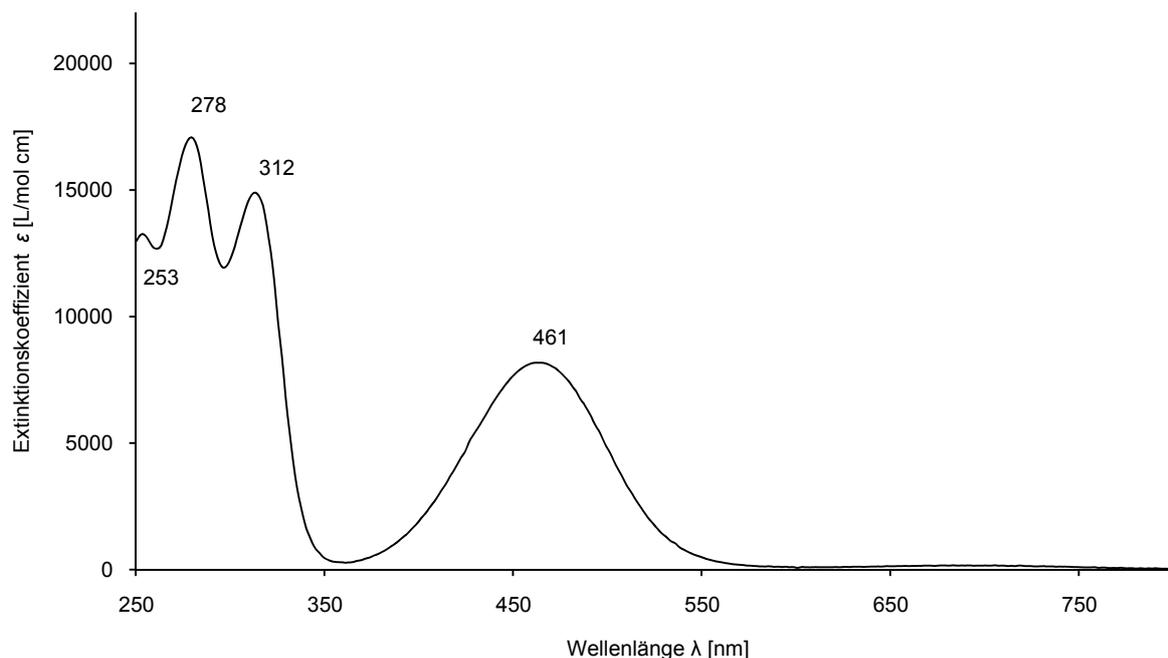
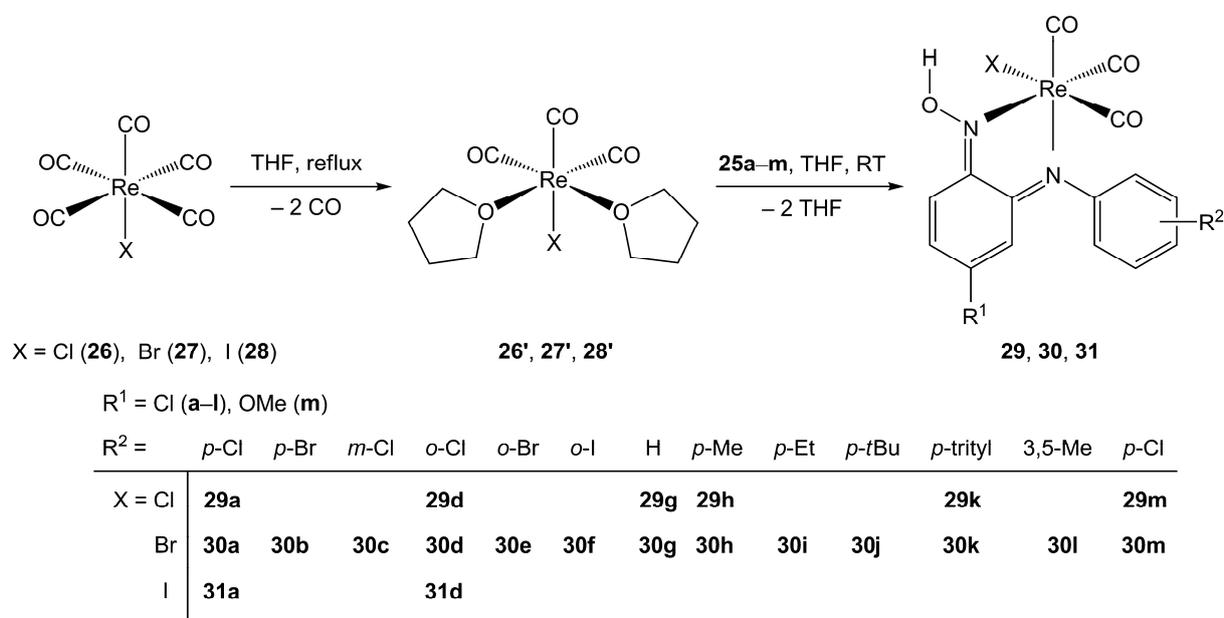


Abbildung 2.8: UV/Vis Spektrum von **25a** (CH₂Cl₂) als Beispiel für die Verbindungen **25a–m**.

Alle Verbindungen der Reihe **25a–m** wurden weiterhin durch Massenspektrometrie (DEI) und das jeweils charakteristische Fragmentierungsmuster sowie CHN-Elementaranalyse zweifelsfrei identifiziert.

2.1.3. Umsetzung von 25a–m mit [Re(CO)₅X] (X = Cl (26), Br (27), I (28)) zu den Komplexreihen 29, 30 und 31

Zur Darstellung der Komplexreihen **29**, **30** und **31** wird [Re(CO)₅X] (X = Cl (**26**), Br (**27**), I (**28**)) in 20 mL trockenem THF 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Substitutionsreaktion unter zweifacher CO-Abspaltung wird IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz hin untersucht (Abbildung 2.9). Anschließend lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen, gibt gemäß Schema 2.2 ein Äquivalent des 2-Nitroso-*N*-arylanilins **25a–m** zu und rührt mehrere Stunden bei Raumtemperatur. Die Vollständigkeit der Umsetzung des Liganden wird ebenfalls mittels Flüssig-IR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 2.9). Nach Abschluss der Reaktion wird der Ansatz auf 2–3 mL eingengt, mit 35 ml trockenem Heptan versetzt und erneut eingengt, bis ein deutlicher dunkelgrüner oder dunkelvioletter Niederschlag zu beobachten ist. Der ausgefallene Feststoff wird mit Hilfe einer Schlenkfritte abgetrennt und mit trockenem Heptan gewaschen. Das zurückbleibende grüne (**29a**, **d**, **g**, **h**, **m**, **30a–c**, **30g–i**, **30m**), violette (**29h**, **30d–f**, **30j–l**), graue (**31a**) oder schwarze (**31d**) Pulver wird im Ölpumpenvakuum über Nacht getrocknet. Die so gewonnenen komplexen Verbindungen sind gut in wenig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Aceton löslich, unlöslich in unpolaren Medien wie *n*-Pentan und zersetzen sich langsam bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit.



Schema 2.2: Umsetzung von **25a–m** mit [Re(CO)₅X] (X = Cl (**26**), Br (**27**), I (**28**)) zu **29–31**.

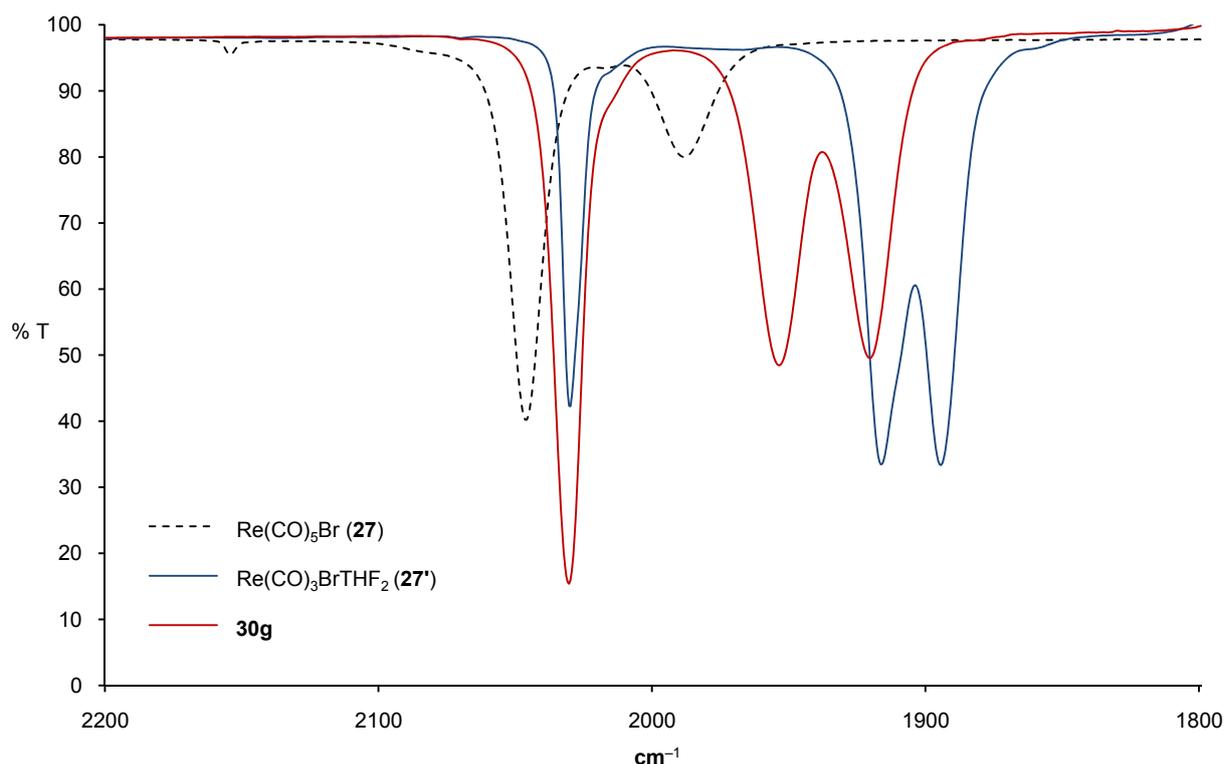


Abbildung 2.9: Carbonyl-Bereich in den IR-Schwingungsspektren (THF) von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (**27**), $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BrTHF}_2$ (**27'**) und **30g**.

Die strukturellen Veränderungen der 2-Nitroso-*N*-arylaniline **25a–m** durch die Koordination an Re(I) kann man als eine Metall-induzierte Tautomerisierung betrachten. Dabei wird das aromatische System des C1–C6 Rings in ein *ortho*-quinoides System umgewandelt, während das Amino-Proton an die Nitroso-Gruppe wandert, um die Oxim-Funktion zu bilden. Metall-induzierte Tautomerisierungen wurden bis heute vor allem im Zusammenhang mit der Wechselwirkung von Pt(II) und Pyrimidin-^[170] bzw. Adenin^[171]-Modell-Nukleobasen untersucht. Bei diesen Beispielen führt die Verlagerung des Gleichgewichts zum „falschen“ Tautomer und zu Basenfehlpaarungen bei Nukleinsäuren.

Die Fähigkeit zur Interkalation in DNA^[172, 173] und die starke Metall-Ligand π -Wechselwirkung sind Gründe für das große Interesse an *ortho*-quinoiden Liganden-Systemen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zu *ortho*-quinoiden Diimin-^[174-178] und auch einige zu *ortho*-quinoiden Dioxim-Komplexen^[179-182] durchgeführt. Nach bestem Wissen sind die in diesem und den folgenden Abschnitten beschriebenen Oximin-Komplexe von Re(I) allerdings die ersten, die eine Imin- und eine Oxim-Funktion in einem *ortho*-quinoiden System vereinen.

2.1.3.1. Molekülstrukturen in den Komplexreihen 29, 30 und 31

Die Verbindungen innerhalb der Komplexreihen **29**, **30** und **31** kristallisieren als blaue Blöcke (**30d**) oder Plättchen (**30e**), braune Blöcke (**29d**, **30a**), Plättchen (**30i**) oder Stäbchen (**30c**), rote Blöcke (**29a**, **30h**) oder Plättchen (**29g**) sowie schwarze Blöcke (**29h**, **30k**, **30m**, **31d**), Plättchen (**29k**, **m**, **30b**, **g**, **l**) oder Stäbchen (**30j**). Es liegt meist ein triklin Kristallsystem und die Raumgruppe $P\bar{1}$ vor (Tabelle 2.6). Die Kristallisation der Verbindungen erfolgt hauptsächlich durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in ihre Dichlormethan-Lösungen. Ausnahmen sind nur **29h**, **29m**, **30l** und **30m** bei denen Chloroform statt Dichlormethan eingesetzt wurde. In Abbildung 2.11 bis Abbildung 2.13 sind die Molekülstrukturen dieser Verbindungen dargestellt.

Tabelle 2.6: Kristallsysteme und Raumgruppen in den Komplexreihen **29**, **30** und **31**.

Kristallsystem	Raumgruppe	Verbindung
triklin	$P\bar{1}$	29a , 29d , 29g , 29h , 29m
		30a , 30c , 30d , 30e , 30h , 30i , 30m
monoklin	$P2_1/c$	29k , 30k , 30l
	$C2/c$	30g
	Cc	30j
orthorhombisch	$Pccn$	30b

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.8 und Tabelle 2.9 zusammengefasst. Durch die röntgenographische Charakterisierung dieser komplexen Verbindungen hat sich gezeigt, dass bei der Reaktion nach Schema 2.2 immer ein Racemat entsteht. Alle untersuchten Kristalle bestanden zu gleichen Teilen aus beiden Enantiomeren. Fast immer sind diese zu Paaren angeordnet und über zwei Wasserstoffbrücken verbunden (Abbildung 2.10). Eine Ausnahme von dieser „Paarbildung“ ist nur bei zwei Komplexen zu

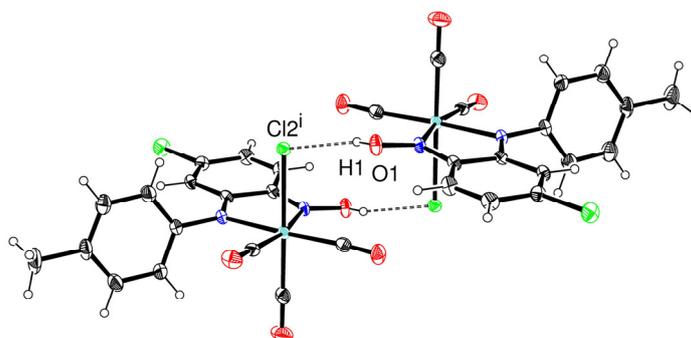


Abbildung 2.10: Enantiomerenpaar mit Wasserstoffbrücken im Kristall von **29h**.

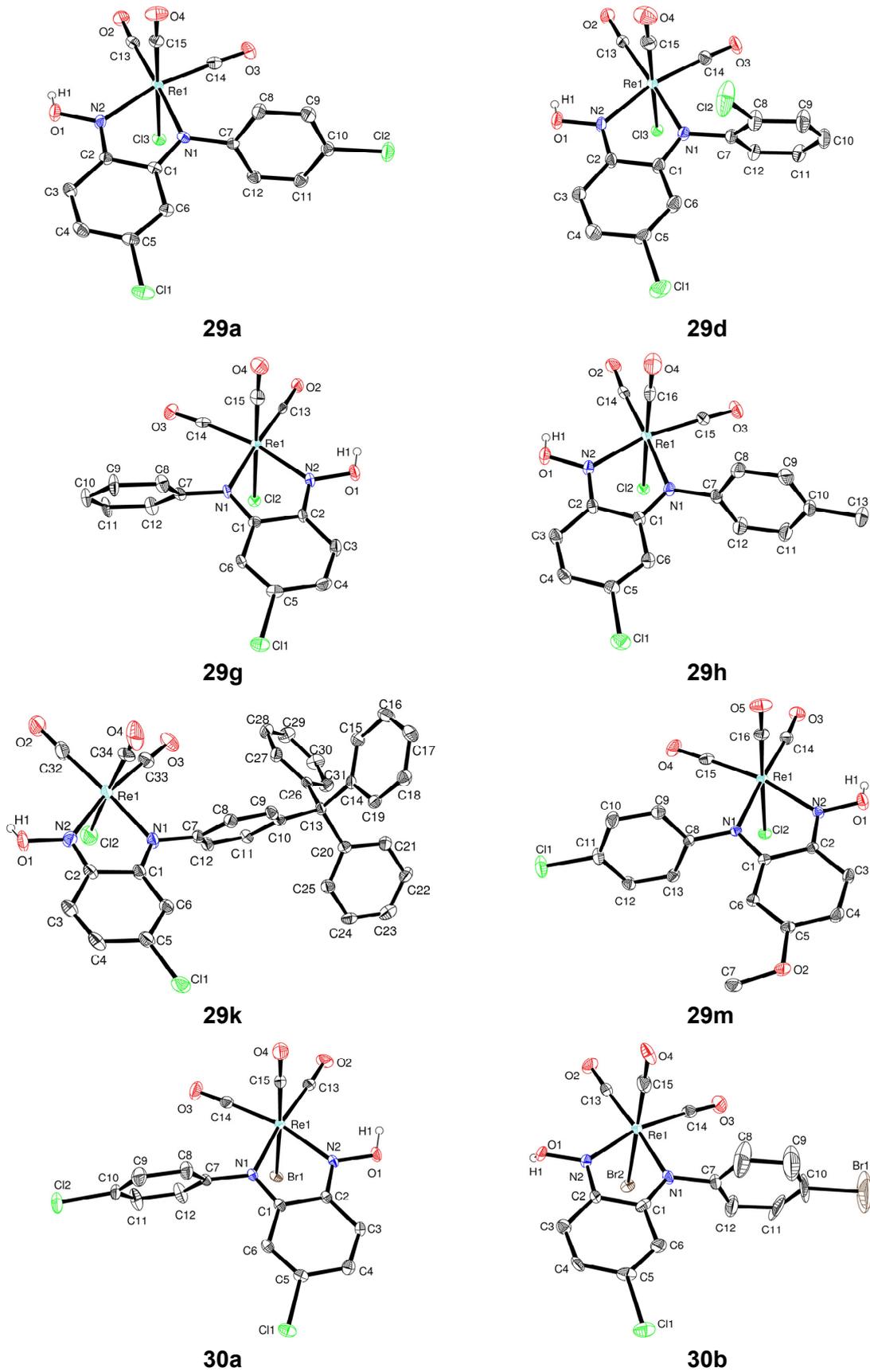


Abbildung 2.11: Molekülstrukturen von **29a**, **d**, **g**, **h**, **k** und **m** und **30a** und **b** im Kristall (ein Dichlormethanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit bei **29d** nicht dargestellt).

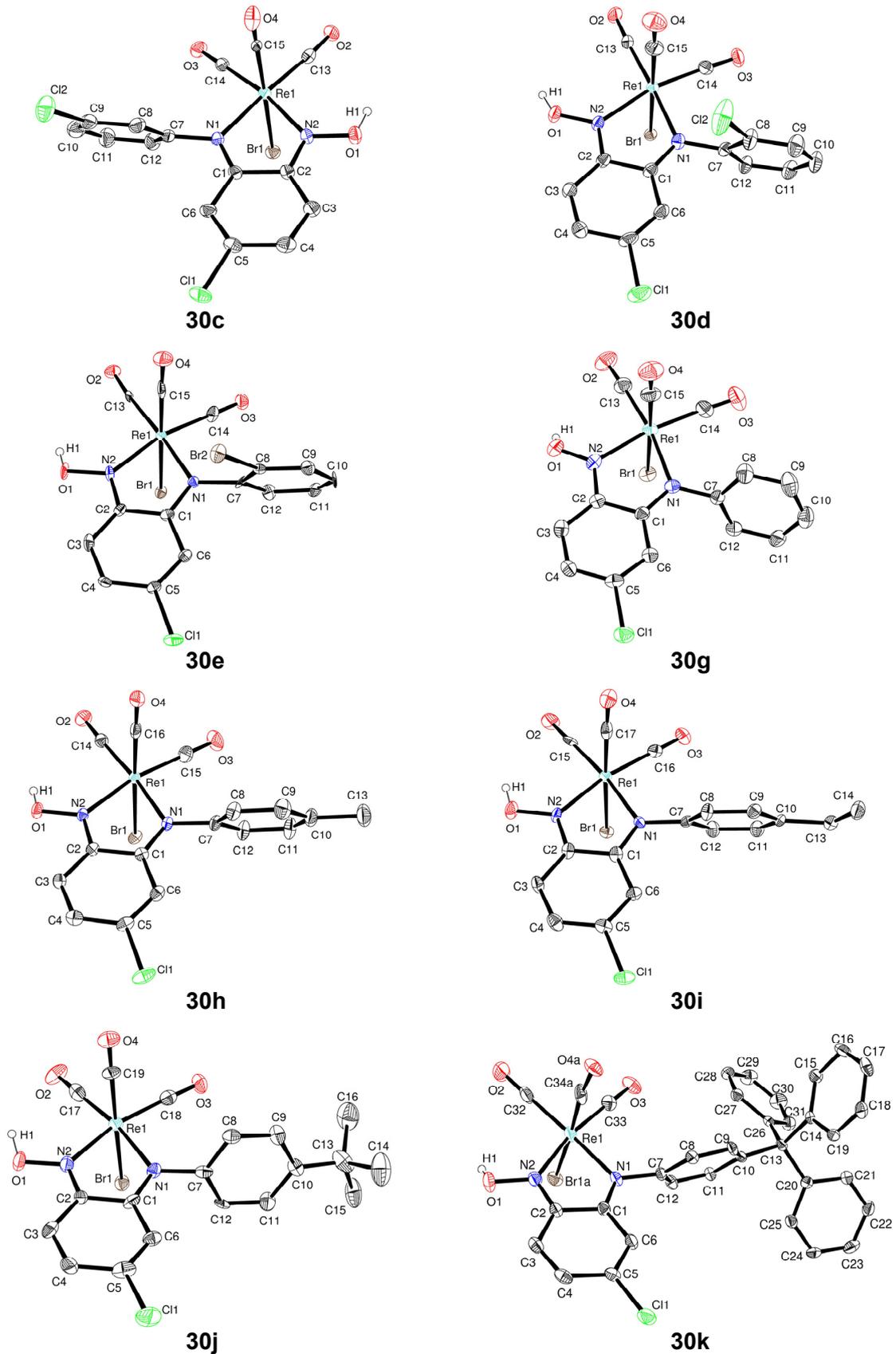


Abbildung 2.12: Molekülstrukturen von **30c–e** und **g–k** im Kristall (ein Dichlormethanmolekül bei **30d** und **g** und die Fehlordnung von Br1 mit der *trans*-ständigen CO-Gruppe bei **30k** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

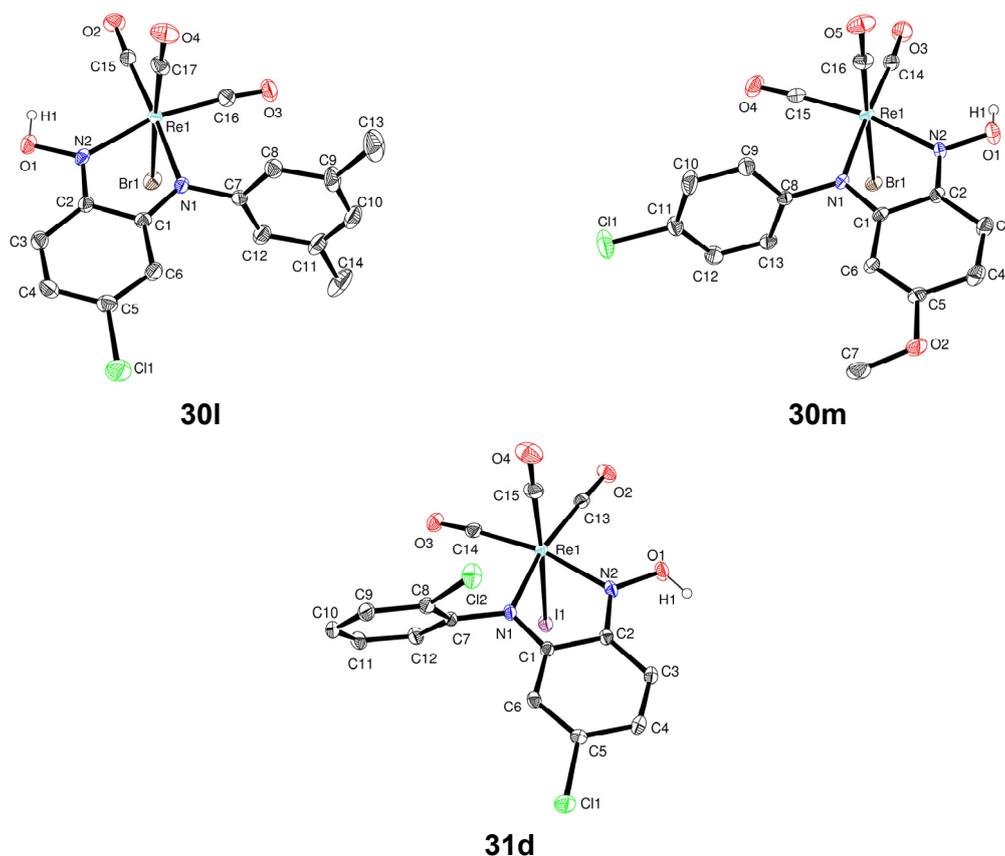


Abbildung 2.13: Molekülstrukturen von **30l–m** und **31d** im Kristall.

finden. Bei Verbindung **30j** bildet das Oxim-Proton zwar ebenfalls eine Wasserstoffbrücke zum Halogenido-Liganden der nächsten molekularen Einheit aus; durch das Fehlen der zweiten gleichartigen „Rückbindung“ ordnen sich die Moleküle allerdings nicht zu Paaren, sondern zu einer kettenförmigen Struktur an. Bei Komplex **30g** tritt das Chloratom eines eingelagerten Dichlormethanmoleküls als Akzeptor für das Oxim-Proton auf und unterdrückt damit die direkte Brückenbildung zwischen den Komplexmolekülen. Die Daten der auftretenden Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 2.7 aufgelistet. Dabei zeigt sich ein Trend zu größerem Abstand von Proton und Akzeptor ($d(\text{H-A})$) sowie von Donor und Akzeptor ($d(\text{D-A})$) in Abhängigkeit vom Chlorido- (**29**) über den Bromido- (**30**) zum Iodido-Liganden (**31**). Dies deutet auf eine schwächer werdende Brückenbindung in dieser Reihenfolge hin.

Tabelle 2.7: Wasserstoffbrückenbindungen in den Komplexreihen **29**, **30** und **31** im Kristall. (Bindungslängen [Å] und -winkel [°]).

Verbindung	D-H-A	d(D-H)	d(H-A)	d(D-A)	∠(D-H-A)
29a (<i>p</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Cl(3)#1	0.87(5)	2.19(5)	3.028(3)	162(4)
29d (<i>o</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Cl(3)#2	0.72(9)	2.33(9)	3.003(5)	157(9)
29g (<i>p</i> -H)	O(1)-H(1)...Cl(2)#3	0.84	2.27	2.985(7)	143.5
29h (<i>p</i> -Me)	O(1)-H(1)...Cl(2)#4	0.79(4)	2.27(4)	2.995(3)	152(3)
29k (<i>p</i> -trityl)	O(1)-H(1)...Cl(2)#4	0.90(8)	2.18(8)	3.028(4)	157(7)
29m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Cl(2)#5	0.83(3)	2.22(3)	3.000(2)	157(3)
30a (<i>p</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Br(1)#6	0.92(4)	2.38(4)	3.130(2)	139(3)
30b (<i>p</i> -Br)	O(1)-H(1)...Br(2)#7	0.84	2.49	3.232(6)	148.3
30c (<i>m</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Br(1)#8	1.0(2)	2.2(2)	3.134(5)	147(8)
30d (<i>o</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Br(1)#2	1.0(2)	2.2(2)	3.160(5)	177(10)
30e* (<i>o</i> -l)	O(1)-H(1)...Br(1)#9	0.84	2.38	3.15(2)	152.0
	O(5)-H(5)...Br(3)#5	0.84	2.45	3.13(2)	137.9
30g (<i>p</i> -H)	O(1)-H(1)...Cl(2)#10	0.84	2.04	2.807(8)	151.3
30h (<i>p</i> -Me)	O(1)-H(1)...Br(1)#1	0.84	2.45	3.160(3)	142.8
30i (<i>p</i> -Et)	O(1)-H(1)...Br(1)#3	0.84	2.50	3.180(5)	138.2
30j* (<i>p</i> -tBu)	O(1)-H(1)...Br(3)	0.84	2.38	3.193(8)	164.5
	O(5)-H(5)...Br(1)#11	0.84	2.38	3.202(8)	165.7
	O(9)-H(9)...Br(2)	0.84	2.41	3.214(8)	159.3
30k** (<i>p</i> -trityl)	O(1)-H(1)...Br(1A)#9	0.76(5)	2.52(5)	3.178(4)	146(6)
30l (3,5-Me)	O(1)-H(1)...Br(1)#9	0.86(5)	2.40(5)	3.111(3)	139(4)
30m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	O(1)-H(1)...Br(1)#12	0.91(5)	2.31(5)	3.147(3)	152(5)
31d (<i>o</i> -Cl)	O(1)-H(1)...I(1)#13	0.85(6)	2.71(7)	3.454(3)	146(5)

* Bei mehreren Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit wurden alle Werte aufgenommen.

** Bei 30k liegt eine Fehlordnung des Bromatoms vor. Es wurden nur die Werte einer PART-Anweisung aufgenommen.

Symmetrieschlüssel: #1 $-x, -y+2, -z+1$; #2 $-x, -y+1, -z+2$; #3 $-x+2, -y+1, -z+1$; #4 $-x, -y+1, -z$; #5 $-x+1, -y+1, -z+1$;

#6 $-x+1, -y, -z+1$; #7 $-x, -y, -z$; #8 $-x+1, -y+2, -z+1$; #9 $-x+1, -y+1, -z$; #10 $-x, y-1, -z+1/2$;

#11 $x, y, z+1$; #12 $-x, -y+1, -z+1$; #13 $-x+2, -y, -z+1$;

Ähnlich wie bei den eingesetzten Liganden **25a–m** ist auch bei vielen der daraus hergestellten Komplexe im Kristall eine parallele Anordnung der Ringsysteme benachbarter molekularer Einheiten zu beobachten. Auf Grund der relativen Anordnung bzw. der starken Parallelverschiebung der entsprechenden Ring-Mittelpunkte kann man hier allerdings nicht von „*face-to-face* π - π -stacking“ sprechen; die vorgefundene Wechselwirkung lässt sich besser durch „C-H \cdots π -Anziehung“ beschreiben.^[166] Ausgewählte Daten zu diesen Wechselwirkungen sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Daten parallel angeordneter Ringsysteme in den Komplexen **29**, **30** und **31** (Abstände und Parallelverschiebungen [Å]).

Verbindung	Wechselwirkende	Abstand	Abstand	Parallelverschiebung
	Ringsysteme	Ebenen	Mittelpunkte	Mittelpunkte
29d (<i>o</i> -Cl)	C7-C12	3.681	4.635	2.817
29g (<i>p</i> -H)	C1-C6	3.369	4.515	3.006
29m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	C1-C6	3.568	5.329	3.958
30a (<i>p</i> -Cl)	C1-C6	3.291	4.445	2.988
30b (<i>p</i> -Br)	C1-C6	3.384	3.934	2.006
30c (<i>m</i> -Cl)	C1-C6	3.400	4.416	2.818
30d (<i>o</i> -Cl)	C7-C12	3.674	4.513	2.621
30g (<i>p</i> -H)	C1-C6	3.281	4.493	3.070
30h (<i>p</i> -Me)	C1-C6	3.335	4.470	2.976
30i (<i>p</i> -Et)	C1-C6	3.457	4.945	3.536
30m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	C7-C12	3.601	4.485	2.674
31d (<i>o</i> -Cl)	C1-C6	3.305	3.731	1.731

Bei allen strukturell charakterisierten Re(I)-Komplexen liegt eine verzerrte, oktaedrische Koordination des Zentralatoms vor. Diese besteht jeweils aus den drei *facial* angeordneten Carbonyl-Liganden, dem Halogenido- und dem *N,N'*-Chelatliganden. Die Re-CO Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für *fac*-Re(CO)₃X-Komplexe mit quinoidem Ligandensystem^[176, 183]; ebenso verhält es sich für die Re-X (X = Cl, Br, I) Bindungslängen. Meist weisen die Re-CO-Bindungen in *trans*-Position zum Chelatliganden (Re-C(*t*N1) und Re-C(*t*N2) in Tabelle 2.9 etwas größere Werte auf als die in *trans*-Position zum Halogenido-Liganden (Re-C(*t*X)). Dies liegt an den stärkeren π -Akzeptor-Eigenschaften des *N,N'*-Chelatsystems, wodurch die π -Rückbindung in die antibindenden Orbitale der *trans*-ständigen CO-Liganden geschwächt wird. Bestätigt wird dies durch etwas kürzere C=O-Bindungslängen in *trans*-Position zum zweizähligen Liganden. Die Re-N-Bindungen zur Oxim- und zur Imin-Funktion liegen etwa auf gleichem Niveau und ähneln den Werten, die vor kurzem für einen *ortho*-quinoiden Re(I)-Diimin-Komplex^[176] bzw. Re(I)-Nitroso-Komplex^[142] publiziert wurden. Vergleichbare strukturell charakterisierte Re-Oximato-Komplexe sind kaum bekannt. Die hier in den Komplexreihen **29**, **30** und **31** vorliegenden Re(I)-N-Bindungslängen liegen etwas über den Werten für einen Re(V)-Oximato-Komplex (2.099(3) Å)^[184] bzw. ein Re(III)-Dioxim-Chelatsystem (2.028(9)–2.108(9) Å^[185] / 2.03(1)–2.17(1) Å^[186]). Röntgenographische Daten für Re(I) liegen nur für einen einzähligen, nichtaromatischen Oximato-Liganden vor. Dieser weist mit 2.183(6) Å^[187] eine geringfügig längere Re-N-Bindungslänge auf als die hier vorgestellten Komplexe.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in den Komplexreihen **29**, **30** und **31** sowie in den entsprechenden 2-Nitroso-*N*-arylanilinen **25** (zum Vergleich).

Vbdg.	Re-C(†N1)	Re-C(†N2)	Re-C(†X)	Re-X	Re-N1	Re-N2	O1-N2	N1-C1	N2-C2	C1-C2
25g	–	–	–	–	–	–	1.259(2)	1.357(2)	1.382(2)	1.430(2)
25h	–	–	–	–	–	–	1.258(2)	1.350(2)	1.388(2)	1.434(3)
25i	–	–	–	–	–	–	1.255(3)	1.349(3)	1.383(4)	1.429(4)
25j	–	–	–	–	–	–	1.231(3)	1.354(3)	1.407(3)	1.420(3)
25l	–	–	–	–	–	–	1.259(2)	1.350(2)	1.391(2)	1.432(2)
25m	–	–	–	–	–	–	1.262(3)	1.363(3)	1.383(3)	1.430(3)
29a	1.948(4)	1.921(4)	1.911(4)	2.4808(8)	2.120(3)	2.141(3)	1.383(3)	1.310(4)	1.299(4)	1.460(5)
29d	1.947(7)	1.937(7)	1.913(8)	2.480(2)	2.129(5)	2.136(5)	1.368(7)	1.313(8)	1.308(8)	1.456(9)
29g	1.90(2)	1.93(1)	1.90(2)	2.478(2)	2.135(7)	2.136(7)	1.379(8)	1.33(1)	1.30(2)	1.47(2)
29h	1.944(4)	1.937(3)	1.897(4)	2.4862(7)	2.134(2)	2.139(2)	1.374(3)	1.314(4)	1.312(4)	1.461(4)
29k	1.943(6)	1.918(6)	2.038(8)	2.455(2)	2.135(4)	2.128(4)	1.390(5)	1.312(6)	1.295(6)	1.459(6)
29m	1.945(3)	1.929(3)	1.904(3)	2.4850(7)	2.145(2)	2.151(2)	1.376(3)	1.310(3)	1.305(3)	1.468(4)
30a	1.951(4)	1.937(4)	1.905(4)	2.6211(4)	2.133(3)	2.120(3)	1.370(3)	1.315(4)	1.310(4)	1.456(5)
30b	1.92(2)	1.97(2)	1.93(2)	2.622(2)	2.116(8)	2.122(8)	1.375(9)	1.29(2)	1.34(2)	1.44(2)
30c	1.941(7)	1.939(7)	1.984(9)	2.6073(7)	2.145(5)	2.131(5)	1.365(7)	1.310(8)	1.318(8)	1.469(9)
30d	1.960(8)	1.911(8)	1.91(2)	2.6142(8)	2.128(6)	2.137(5)	1.376(7)	1.313(9)	1.303(8)	1.473(9)
30e*	1.95(2)	1.93(2)	1.91(2)	2.618(2)	2.12(2)	2.13(2)	1.38(2)	1.34(2)	1.32(2)	1.42(2)
30g	1.927(7)	1.932(7)	1.901(8)	2.6355(7)	2.129(4)	2.112(5)	1.309(6)	1.314(7)	1.345(7)	1.447(7)
30h	1.936(5)	1.936(5)	1.900(6)	2.6230(5)	2.133(3)	2.128(3)	1.375(4)	1.319(5)	1.311(5)	1.456(6)
30i	1.947(9)	1.946(7)	1.892(9)	2.6161(7)	2.134(5)	2.117(5)	1.369(6)	1.318(7)	1.331(8)	1.443(9)
30j*	1.93(2)	1.95(2)	1.90(1)	2.615(2)	2.136(8)	2.12(1)	1.37(2)	1.29(2)	1.28(2)	1.44(2)
30k**	1.928(5)	1.917(5)	1.87(2)	2.553(2)	2.125(3)	2.126(4)	1.384(4)	1.316(5)	1.308(5)	1.460(5)
30l	1.944(5)	1.935(5)	1.926(5)	2.6117(5)	2.115(3)	2.124(3)	1.374(4)	1.312(5)	1.312(5)	1.447(6)
30m	1.933(5)	1.928(5)	1.881(5)	2.6127(5)	2.134(3)	2.147(3)	1.382(4)	1.319(5)	1.300(5)	1.455(5)
31d	1.939(4)	1.958(5)	1.931(5)	2.7963(3)	2.112(3)	2.080(4)	1.375(4)	1.324(5)	1.328(5)	1.454(6)

* Bei mehreren Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit wurden jeweils nur die Werte einer Einheit aufgenommen.

** Bei **30k** liegt eine Fehlordnung des Bromatoms am Rhenium vor. Es wurden nur die Werte einer PART-Anweisung aufgenommen.

Durch die Reaktion mit dem Re(I) Zentrum durchläuft das eingesetzte 2-Nitroso-*N*-arylanilin (**25a–m**) eine grundlegende strukturelle Wandlung. Das vorher klar aromatische System des C1–C6 Rings liegt nach der Koordination eindeutig in *ortho*-quinoider Form vor. Eine starke Verlängerung der N-O-Bindung auf ein mit Literaturwerten vergleichbares Niveau (1.319(4) Å^[184], 1.368 Å^[186], 1.396(9) Å^[187]) bestätigt die Umwandlung der Nitroso-Gruppe zur Oxim-Funktion. Die merkliche Verkürzung der Bindungen N1-C1 sowie N2-C2 im Vergleich zu denen der 2-Nitroso-*N*-arylaniline (Tabelle 2.9) und sehr unterschiedliche Bindungslängen im C1–C6 Ring belegen die neue *ortho*-quinoide Struktur des ehemals

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in den Komplexreihen **29**, **30** und **31** sowie in den entsprechenden 2-Nitroso-*N*-arylanilinen **25** (zum Vergleich).

Vbdg.	Winkel [°]					Torsionswinkel [°]				
	N1-Re-N2	N1-Re-C(\dagger N2)	N2-Re-C(\dagger N1)	N1-Re-X	N2-Re-X	N1-C1-C2	N2-C2-C1	N2-Re-N1-C1	O1-N2-C2-C1	C1-N1-C7-C12
25g	–	–	–	–	–	120.6(2)	126.9(2)	–	2.5(4)	62.2(3)
25h	–	–	–	–	–	121.3(2)	126.1(2)	–	1.5(3)	74.4(3)
25i	–	–	–	–	–	120.9(2)	126.2(3)	–	0.8(4)	101.7(4)
25j	–	–	–	–	–	120.5(2)	113.6(2)	–	179.4(2)	54.1(4)
25l	–	–	–	–	–	121.0(2)	126.2(2)	–	2.2(3)	129.0(2)
25m	–	–	–	–	–	119.3(2)	127.0(2)	–	2.5(4)	143.8(2)
29a	73.3(1)	94.8(2)	104.1(2)	84.66(7)	83.86(7)	114.9(3)	114.1(3)	4.3(2)	–177.1(3)	69.8(4)
29d	73.8(2)	95.1(2)	103.1(2)	86.2(2)	85.6(2)	115.3(5)	114.5(5)	1.8(5)	–177.6(6)	96.4(8)
29g	73.8(3)	96.5(3)	103.1(3)	86.1(2)	84.8(2)	115.6(8)	113.4(8)	–7.1(6)	173.8(7)	–110(1)
29h	73.90(9)	95.1(2)	103.0(2)	84.99(7)	84.17(7)	115.8(3)	114.1(3)	9.0(2)	–172.6(2)	76.1(4)
29k	73.1(2)	97.0(2)	101.7(2)	90.2(2)	85.6(2)	115.0(4)	113.8(4)	–5.7(4)	176.2(4)	113.0(5)
29m	73.31(8)	94.7(2)	104.5(2)	83.20(6)	84.55(6)	115.4(2)	114.1(2)	–3.3(2)	176.8(2)	–67.1(3)
30a	74.0(1)	96.6(2)	99.9(2)	86.13(8)	85.84(7)	115.5(3)	114.1(3)	–4.7(2)	178.8(3)	–104.0(4)
30b	73.4(3)	95.1(4)	101.6(4)	86.7(2)	84.9(2)	117.1(9)	112.1(9)	6.1(8)	–178.5(8)	95(2)
30c	74.1(2)	97.7(2)	102.0(2)	86.4(2)	86.0(2)	116.5(5)	113.4(5)	–3.7(5)	177.1(5)	–116.0(7)
30d	73.7(2)	95.5(3)	103.6(2)	86.4(2)	85.5(2)	115.8(6)	113.2(6)	1.4(5)	–177.3(5)	99.7(8)
30e*	74.2(5)	95.2(6)	101.8(6)	86.3(3)	83.3(4)	117(2)	114(2)	–9(1)	178(2)	–108(2)
30g	75.0(2)	96.5(2)	96.4(2)	86.0(2)	85.7(2)	116.9(5)	113.1(5)	1.4(4)	–179.0(4)	69.1(7)
30h	73.7(2)	97.6(2)	100.7(2)	86.55(9)	85.11(9)	116.0(4)	113.4(4)	5.2(3)	–178.2(3)	117.6(5)
30i	74.0(2)	96.5(2)	99.5(2)	86.6(2)	86.1(2)	116.1(6)	113.8(5)	6.9(4)	–173.4(5)	112.2(6)
30j*	73.5(4)	95.1(4)	100.5(4)	83.7(2)	86.4(2)	115(1)	113.8(9)	8.6(7)	179.5(8)	67(2)
30k**	73.1(2)	96.7(2)	102.0(2)	91.5(2)	87.8(2)	115.0(4)	113.1(4)	–6.1(3)	176.7(3)	114.3(4)
30l	73.9(2)	93.9(2)	102.8(2)	84.50(9)	84.26(8)	115.7(4)	113.9(3)	2.6(3)	–178.4(3)	77.0(5)
30m	73.0(2)	95.2(2)	104.6(2)	83.73(8)	84.82(9)	114.8(3)	114.4(3)	–3.2(3)	177.0(3)	–67.9(5)
31d	74.2(2)	97.9(2)	94.7(2)	89.07(9)	86.35(9)	115.6(4)	112.2(4)	–6.7(3)	179.5(3)	–110.6(4)

* Bei mehreren Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit wurden jeweils nur die Werte einer Einheit aufgenommen.

** Bei **30k** liegt eine Fehlordnung des Bromatoms am Rhenium vor. Es wurden nur die Werte einer PART-Anweisung aufgenommen.

aromatischen Systems. Weiterhin stimmen die in den Komplexreihen **29**, **30** und **31** vorgefundenen Werte gut mit einem vor kurzem veröffentlichten „Bindungslängen-Schema“ für *ortho*-quinoide Liganden für verschiedene Übergangsmetall-Oxidationsstufen überein.^[188] Der Einfluss der Komplexbildung auf die Bindungslängen im C7–C12 Ring ist dagegen vernachlässigbar klein.

Die Koordination der 2-Nitroso-*N*-arylaniline **25a–m** an das Re(I)-Zentrum erfolgt durch Ausbildung eines 5-gliedrigen Metallazyklus. Dieser liegt fast planar vor, was durch Torsionswinkel nahe 0° innerhalb dieses Zyklus belegt wird (Tabelle 2.10). Die starke

Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre von Re(I) durch diesen Metallazyklus wird durch den kleinen *bite-angle* N1-Re-N2 von ca. 74° (Tabelle 2.10) deutlich. Diese Verzerrung zeigt sich ebenfalls in den Winkeln zwischen dem *N,N'*-Chelatsystem und den äquatorialen Carbonyl-Liganden. Auf der Oxim-Seite liegt der Winkel N2-Re-C(*trans*-N1) (Tabelle 2.10) mit wenigen Ausnahmen (**30a**, **g**, **i**, **31d**) immer über 100° und weist in der Reihe der Halogenido-Liganden von Chlor (**29**) über Brom (**30**) nach Iod (**31**) eine fallende Tendenz auf. Auf der Imin-Seite werden für N1-Re-C(*trans*-N2) Werte zwischen 93.9(2)° (**30l**) und 97.9(2)° (**31d**) gemessen (Tabelle 2.10). Weiterhin weisen die axialen Liganden eine leichte Neigung zur äquatorialen Ebene auf; die entsprechenden Winkel N1-Re-X und N2-Re-X liegen deutlich unter 90° (Tabelle 2.10) und belegen eine Annäherung des Halogenid-Liganden an das Chelatsystem.

Durch die Koordination wird allerdings nicht nur die oktaedrische Koordinationssphäre von Re(I) gestört, auch die 2-Nitroso-*N*-arylaniline erfahren durch die Ausbildung des Metallazyklus eine Verzerrung. Der N1-C1-C2-Winkel fällt von etwa 121° in den unkoordinierten Liganden auf rund 115–117° in den Komplexen. Ebenso verhält sich der Winkel N2-C2-C1, den die Nitrosogruppe mit dem Aromaten einschließt und der noch stärker von etwa 126° auf 112–114° sinkt.

2.1.3.2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexreihen 29–31

Alle Verbindungen der Komplexreihen **29**, **30** und **31** wurden mittels NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Ausgewählte Vertreter dieser Komplexe wurden zusätzlich einer Fluoreszenzmessung unterzogen (**29** und **30a**, **d**, **g**, **h**) und auf ihre biologische Aktivität (**29a**, **d**, **30g**, **h**) hin überprüft.

Einige ausgewählte aus den ¹H- und ¹³C-NMR Messungen resultierende chemische Verschiebungen sind in Tabelle 2.11 und Tabelle 2.12 zusammengefasst. Mit Hilfe von DEPT-135 sowie COSY-, HMBC- und HMQC-NMR Messungen ist eine vollständige und nahezu eindeutige Zuordnung der ¹H- sowie ¹³C-Signale der Komplexe **29**, **30** und **31** möglich. Abbildung 2.14 zeigt je ein für diese Verbindungen typisches HMQC- und HMBC-Spektrum am Beispiel von **30e**. Im Vergleich zu den nicht koordinierten 2-Nitroso-*N*-arylanilinen **25a–m** fällt in den ¹H-NMR-Spektren ihrer Komplexe vor allem die starke Hochfeldverschiebung des breiten Signals des Amino-Protons (11.54 ppm (**25f**)–12.78 ppm (**25m**)) auf, das während der Koordination zum Sauerstoff der Nitroso-Gruppe wandert

(8.27 ppm (**30m**)–10.07 ppm bei (**29k**)). Die drei Protonen des *ortho*-quinoiden Systems (H₃, H₄, H₆) zeigen außer bei der Umsetzung von **25m** ebenfalls eine koordinationsinduzierte Hochfeldverschiebung, die jedoch wesentlich schwächer ausfällt als beim Amino-Proton. Für die Protonen des zweiten, aromatischen Systems (C7–C12) ist größten Teils eine gegenläufige Tendenz festzustellen. Die Signale von H₉, H₁₀ und H₁₁ zeigen nach der Umsetzung eindeutig eine Verschiebung zu tiefem Feld. Für H₈ und H₁₂, deren Signale nach der Koordination an das Rhenium-Zentrum unterscheidbar sind, lässt sich allerdings kein einheitlicher Trend feststellen.

Da die Rotation der Nitroso-Gruppe um die C-N-Achse durch die Koordination an das Rhenium-Zentrum unterbunden wird, sind in den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **29**, **30** und **31** bereits bei Raumtemperatur alle Signale klar beobachtbar. Das ehemals breite, überlagerte

Tabelle 2.11: Ausgewählte ¹H-NMR Daten [ppm] für die Komplexreihen **29**, **30** und **31** (bei Raumtemperatur).

Vbdg.	NOH	H ₃	H ₉ + H ₁₁	H ₈ + H ₁₂	H ₁₀	H ₄	H ₆
29a	9.43	7.52	7.52	7.32–7.42, 6.99–7.10	–	6.86	6.70
29d	9.05	7.54	7.60 (H ₉), 7.48 (H ₁₁)	7.53 (H ₁₂)	7.39	6.91	6.57
29g	8.94	7.50	7.56	7.34–7.40, 7.10–7.16	7.43	6.89	6.75
29h	9.09	7.49	7.29–7.35	7.29–7.35, 6.93–7.05	–	6.84	6.75
29k	10.07	7.50	7.38	7.15–7.33, 7.01–7.11	–	6.87	6.85
29m	8.76	7.42	7.48	7.38, 7.04	–	6.66	5.69
30a	8.94	7.55	7.52	7.42, 7.04	–	6.89	6.74
30b	8.40	7.54	7.67	7.36, 6.97	–	6.90	6.74
30c	8.74	7.55	7.51 (H ₁₁)	7.46, 7.12 (je ½ H ₈) 7.38, 7.03 (je ½ H ₁₂)	7.43	6.93	6.77
30d	9.50	7.58	7.58 (H ₉), 7.46 (H ₁₁)	7.64 (H ₁₂)	7.37	6.89	6.54
30e	9.07	7.58	7.74 (H ₉), 7.51 (H ₁₁)	7.68 (H ₁₂)	7.29	6.89	6.54
30f	9.17	7.59	7.98 (H ₉), 7.53 (H ₁₁)	7.71 (H ₁₂)	7.12	6.90	6.52
30g	8.53	7.53	7.50–7.58	7.43–7.48, 7.08	7.42	6.88	6.75
30h	8.31	7.51	7.29–7.35	7.29–7.35, 6.93–7.03	–	6.87	6.79
30i	8.37	7.51	7.31–7.37	7.31–7.37, 6.95–7.07	–	6.87	6.80
30j	10.04	7.50–7.56	7.50–7.56	7.27–7.37, 7.02–7.12	–	6.88	6.83
30k	8.86	7.52	7.38	7.21–7.33, 7.00–7.08	–	6.91	6.88
30l	8.33	7.51	–	7.06, 6.65	7.01–7.04	6.87	6.79
30m	8.27	7.44	7.48	7.43–7.45, 7.04	–	6.68	5.72
31a	8.62	7.60	7.52	7.51–7.48, 7.09–	–	6.95	6.81
31d	–*	7.63	7.57 (H ₉), 7.45 (H ₁₁)	7.77 (H ₁₂)	7.37	6.93	6.59

*breites Signal des Oxim-Protons (br s, 1H, NOH) in diesem Spektrum nicht identifizierbar

Signal der zur Nitroso-Gruppe *ortho*-ständigen C-Atome (C_1 , C_3) im Bereich um 140 ppm zeigt dadurch eine erhebliche Aufspaltung. Das C_1 -Atom ist je nach Verbindung bei 162.0–165.6 ppm feststellbar und zeigt damit eine starke koordinationsinduzierte Tieffeldverschiebung. Der entgegengesetzte Effekt ist bei C_3 zu beobachten, das Signal wird zwischen 117.0 und 118.5 ppm detektiert. Starke Verschiebungen zu tiefem Feld werden ebenfalls für die Signale von C_7 und C_4 detektiert. Bei C_{10} und C_6 fällt diese dagegen nur sehr schwach aus. Eine entgegengesetzt schwache koordinationsinduzierte Hochfeldverschiebung ist für C_5 , C_8 und C_{12} zu beobachten. Alle anderen C-Atome werden durch die Koordination an das Metall-Zentrum nur unwesentlich beeinflusst und zeigen, wenn überhaupt, nur eine geringe, uneinheitliche Veränderung im Vergleich zu den Spektren der eingesetzten 2-Nitroso-*N*-arylaniline. Die Signale der Carbonyl-Liganden werden im erwarteten Bereich zwischen 176.2 und 195.6 ppm detektiert.

Tabelle 2.12: Ausgewählte ^{13}C -NMR Daten [ppm] für die Komplexreihen **29**, **30** und **31** (bei Raumtemperatur).

Vbdg.	C_1	C_2	C_7	C_5	C_{10}	C_4	$C_9 + C_{11}$	$C_8 + C_{12}$	C_3	C_6
29a	163.7	155.3	147.8	143.6	134.4	131.1	130.4, 130.1	124.7, 123.6	118.2	117.4
29d	164.5	154.7	146.0	143.9	129.4	131.1	130.5 (C_9), 128.3 (C_{11})	126.1 (C_8), 125.2 (C_{12})	117.7	117.6
29g	163.4	155.5	149.5	143.1	128.4	131.1	129.8 (C_9), 129.8 (C_{11})	123.1, 122.2	117.9	117.8
29h	163.2	155.3	147.1	142.7	138.8	131.3	130.6, 130.3	123.2, 122.0	118.0	117.9
29k	163.0	155.3	147.3	142.9	147.3	132.5	131.2	121.6	117.9	117.7
29m	165.6	155.4	148.0	166.1	133.2	128.9	130.1, 129.9	124.7, 123.6	118.5	94.0
30a	163.0	154.8	147.9	143.1	134.4	130.9	130.4, 130.1	125.0, 123.5	117.7	117.3
30b	162.9	154.6	148.4	143.0	122.4	131.0	133.4, 133.1	125.3, 123.8	117.6	117.3
30c	163.1	154.6	150.4	143.2	128.6	131.0	135.3, 135.5 ($2\times C_9$) 131.1 9, 131.2 ($2\times C_{11}$)	120.7, 121.9, 122.3, 123.4 ($2\times C_8 + 2\times C_{12}$)	117.4	117.4
30d	163.8	154.3	146.2	143.2	129.5	130.6	130.6 (C_9), 128.4 (C_{11})	126.1 (C_8), 125.7 (C_{12})	117.6	117.3
30e	163.7	154.3	147.7	143.1	129.7	130.6	133.7 (C_9), 129.1 (C_{11})	115.6 (C_8), 125.7 (C_{12})	117.5	117.5
30f	163.6	154.5	151.1	142.9	130.0	130.6	140.0 (C_9), 129.8 (C_{11})	90.6 (C_8), 125.2 (C_{12})	117.5	117.8
30g	162.7	154.8	149.6	142.5	128.6	131.0	130.1, 129.8	123.4, 122.0	117.6	117.6
30h	162.5	154.8	147.2	142.2	138.8	131.1	130.6, 130.3	123.4, 121.9	117.5	117.7
30i	162.5	154.8	147.4	142.2	145.0	131.1	129.4, 129.1	123.4, 122.0	117.5	117.8
30j	162.6	155.1	147.2	142.2	151.8	131.0	126.6	122.9, 121.9	117.5	117.8
30k	162.5	154.9	147.4	142.5	147.4	132.5	131.1	122.1, 121.6	117.5	117.6
30l	162.4	154.8	149.6	142.0	130.3	131.1	140.1, 139.6	120.9, 119.5	117.4	117.9
30m	165.1	154.7	148.0	165.7	133.5	128.5	130.4, 130.0	124.9, 123.4	118.3	94.0
31a	162.0	154.3	148.4	142.2	134.0	130.3	130.0	125.7, 123.6	117.0	117.1
31d	162.5	153.7	146.6	142.2	129.5	129.9	130.7 (C_9), 128.4 (C_{11})	125.8 (C_8), 126.7 (C_{12})	117.0	117.1

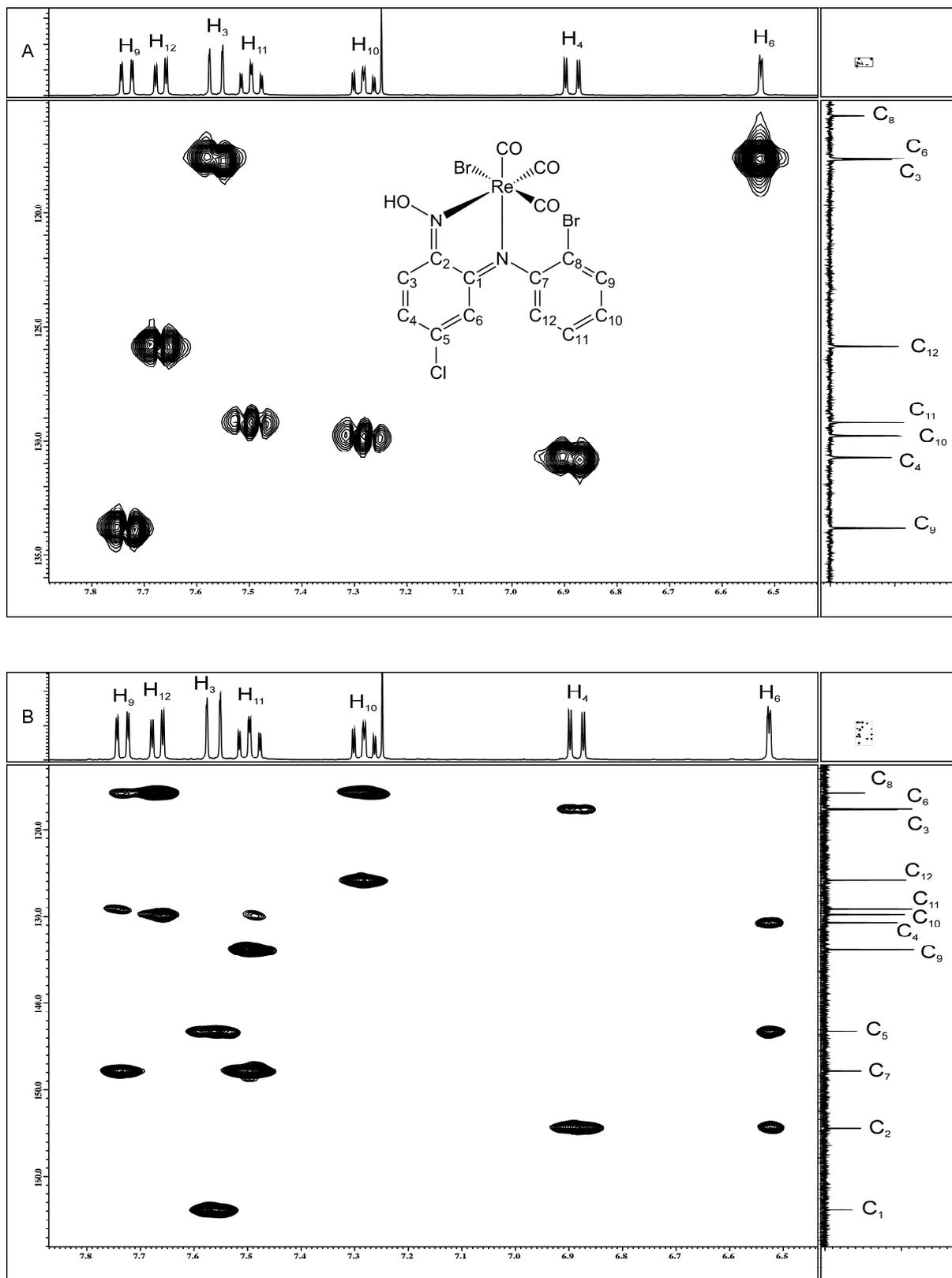


Abbildung 2.14: HMQC- (A) und HMBC-Spektrum (B) von **30e** als typisches Beispiel für die Komplexreihen **29**, **30** und **31**.

Tabelle 2.13: $\nu(\text{CO})$ -Daten [cm^{-1}] in den IR-Spektren (CH_2Cl_2) der Edukte **26–28** und Produkte in den Komplexreihen **29–31**.

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$			Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		
26 ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$)	2156 (A_1)	2046 (A_1)	1985 (E)	30d (<i>o</i> -Cl)	2034	1955	1935
27 ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$)	2154 (A_1)	2046 (A_1)	1988 (E)	30e (<i>o</i> -Br)	2034	1956	1934
28 ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$)	2148 (A_1)	2043 (A_1)	1991 (E)	30f (<i>o</i> -I)	2034	1956	1933
29a (<i>p</i> -Cl)	2033	1954	1926	30g (<i>p</i> -H)	2033	1954	1927
29d (<i>o</i> -Cl)	2033	1953	1932	30h (<i>p</i> -Me)	2032	1953	1926
29g (<i>p</i> -H)	2032	1952	1925	30i (<i>p</i> -Et)	2032	1953	1924
29h (<i>p</i> -Me)	2031	1951	1924	30j (<i>p</i> -tBu)	2032	1953	1925
29k (<i>p</i> -trityl)	2031	1952	1922	30k (<i>p</i> -trityl)	2032	1953	1926
29m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	2029	1943	1915	30l (3,5-Me)	2032	1952	1926
30a (<i>p</i> -Cl)	2034	1955	1928	30m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	2030	1945	1917
30b (<i>p</i> -Br)	2033	1955	1927	31a (<i>p</i> -Cl)	2033	1956	1933
30c (<i>m</i> -Cl)	2034	1955	1928	31d (<i>o</i> -Cl)	2033	1955	1941

Die IR-Spektren in CH_2Cl_2 aller hier diskutierten Komplexe **29**, **30** und **31** weisen stets drei intensive $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Streckschwingungen der Carbonyl-Liganden auf (Tabelle 2.13). Dies entspricht der Erwartung für die C_1 -Symmetrie der Komplexe. Für die *facial* angeordneten Carbonyl-Liganden kann dadurch *pseudo*- C_{3v} -Symmetrie in Lösung ebenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Fall nur jeweils zwei Carbonyl-Banden ($A_1 + E$) zu beobachten wären. Dabei fällt auf, dass ein Halogen-Substituent in *ortho*-Position des C7–C12-Rings (**29d**, **30d**, **31d**) die energieärmste $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande um etwa 6–8 Wellenzahlen anhebt, verglichen mit den sonst identischen *meta*- (**30c**) oder *para*-substituierten Verbindungen (**29a**, **30a**, **31a**). Im Vergleich zu den Edukten **26–28** liegt eine Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen vor. Dies wird wahrscheinlich durch die starken σ -Donor-Eigenschaften des Oximin-Liganden verursacht, die die Elektronendichte am Rhenium-Atom erhöht und somit dessen π -Rückbindung in die antibindenden Orbitale der C-O-Bindung verstärkt. Die stärkste Frequenzerniedrigung tritt erwartungsgemäß bei Koordination des Liganden **25m** auf (**29m**, **30m**), der als einziger in *para*-Position zur koordinierenden Nitrosogruppe statt dem sonst üblichen Chlor-Substituenten eine Methoxy-Gruppe trägt.

IR-Spektren in KBr zeigen zwischen 3250 und 3050 cm^{-1} eine breite $\nu(\text{O-H})$ -Bande. Mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit unterschiedlichen Intensitäten werden von 3113 bis 2873 cm^{-1} detektiert. Im Gegensatz zu den Messungen in CH_2Cl_2 werden in KBr auf Grund von Packungseffekten im Festkörper allerdings bis zu fünf $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Streckschwingungen beobachtet. Der *Fingerprint*-Bereich der Verbindungen **29**, **30** und **31** beginnt mit

Wellenzahlen kleiner als 1617 cm^{-1} , ein typisches Beispiel ist mit **30h** in Abbildung 2.15 dargestellt. Anhand von Vergleichsdaten unterschiedlicher Übergangsmetall-Komplexe die eine Oxim- bzw. Oximin-Funktion enthalten^[189-193] können folgende Zuweisungen getroffen werden: eine meist starke Absorption um 1600 cm^{-1} wird der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des Imin-Fragments zugeschrieben, die entsprechende $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande des Oxim-Fragments lässt sich zwischen $1565\text{--}1541\text{ cm}^{-1}$ lokalisieren. Im Erwartungsbereich der $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Streckschwingung ($1040\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$) werden auf Grund von Packungseffekten im Festkörper meist zwei sehr nah zusammenliegende, starke Banden detektiert.

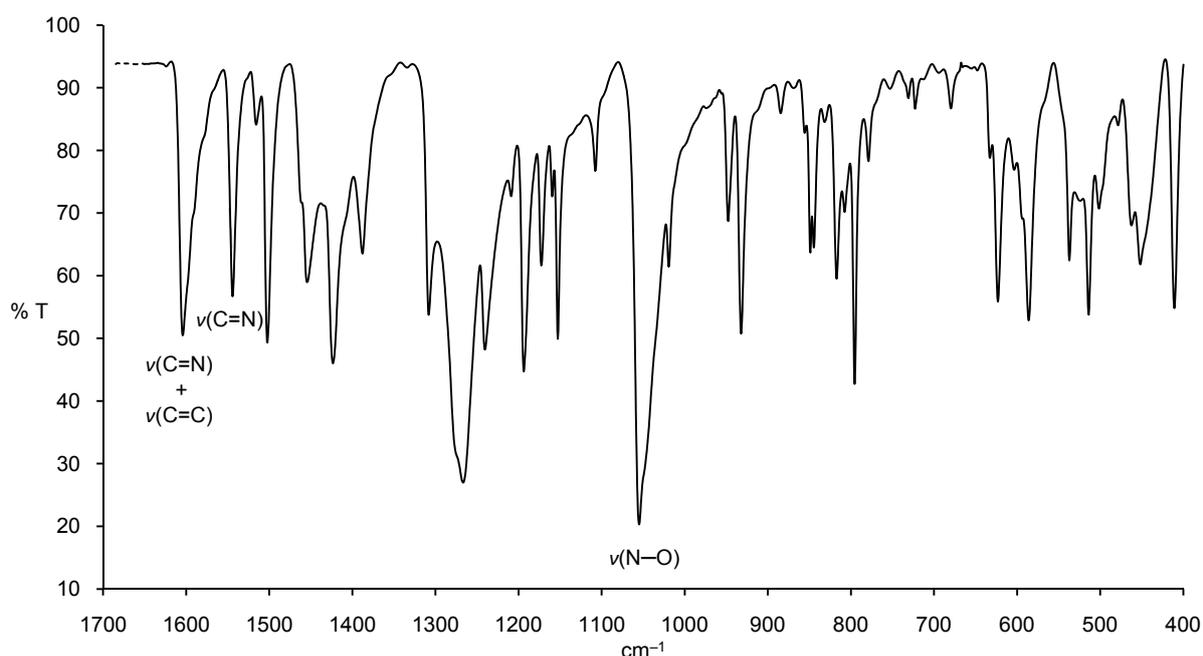


Abbildung 2.15: IR-Spektrum von **30h** (KBr) im *Fingerprint*-Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungsreihen **29–31**.

UV/Vis spektroskopische Untersuchung der Verbindungsreihen **29**, **30** und **31** in CH_2Cl_2 ergab typischer Weise drei, in einigen Fällen auch zwei oder vier Absorptionen. Ein Maximum liegt jeweils im UV-Bereich und wird von einem d^6 -*metal-to-ligand charge-transfer*-Übergang verursacht. Alle anderen beobachteten Absorptionen liegen im sichtbaren Bereich und werden π - π^* -Übergängen des Liganden zugeordnet, die durch dessen Koordination und Tautomerisierung zur *ortho*-quinoiden Form eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen erfahren haben. Diese bathochrome Verschiebung tritt bei allen Spektren der Verbindungen **29**, **30** und **31** im Vergleich zu denen ihrer unkoordinierten Liganden **25a–m** auf und wird bei direkter Gegenüberstellung der UV/Vis-Spektren von unkoordiniertem **25d** und dessen $\text{Re}(\text{I})$ -Komplex **29d** in Abbildung 2.16 deutlich. Alle Daten

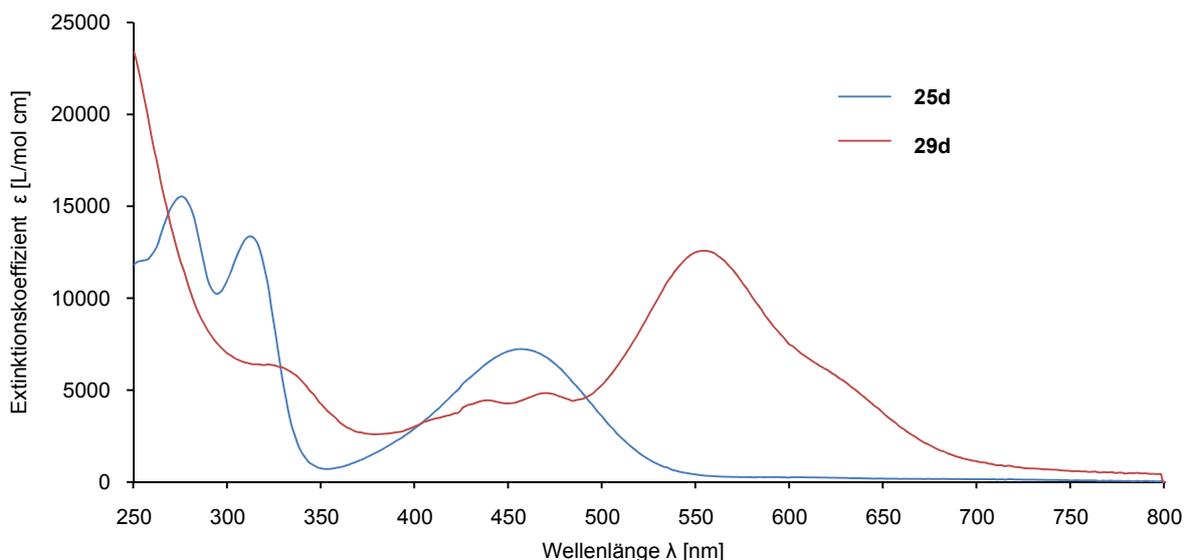


Abbildung 2.16: UV/Vis-Spektren von **25d** und **29d** (CH_2Cl_2).

der UV/Vis-Messungen sind in Tabelle 2.14 zum direkten Vergleich zusammengefasst. Zusätzlich wurden einige ausgewählte Verbindungen in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis BRÄUCHLE einer Fluoreszenzmessung unterzogen um. Dabei zeigten die untersuchten Komplexe **29** und **30a, d, g, und h** jeweils schwache Fluoreszenz im sichtbaren Bereich mit einer Quanten-Ausbeute von etwa 10^{-5} . Die Anregung an den jeweiligen Absorptionsmaxima um 550 nm erbrachte Fluoreszenzmaxima im Bereich von 610 nm. Die exakten Anregungs- und Emissionswellenlängen sind in Tabelle 2.14 aufgeführt. Abbildung 2.17 zeigt ausgewählte Fluoreszenzspektren. Das Signal-Rausch-Verhältnis bei den Bromido-Komplexen **30a, d, g** und **h** war an der Grenze zur Messbarkeit und etwa um eine

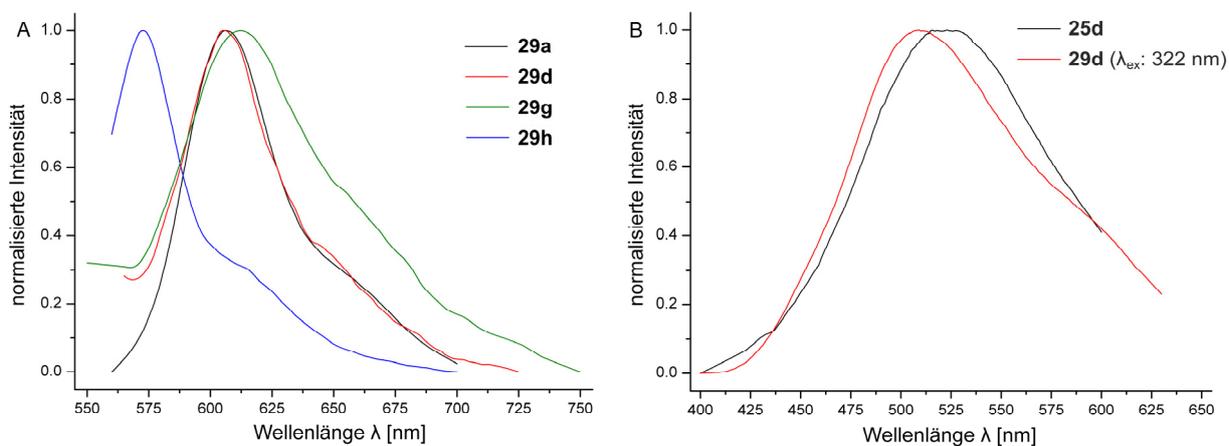


Abbildung 2.17: Fluoreszenz-Spektren von **29a, d, g, h** (CH_2Cl_2) bei Anregung an ihrem Absorptionsmaximum um 550 nm (A) und Fluoreszenz-Spektren von Ligand **25d** ($\lambda_{\text{ex}} = 312$ nm) und seinem Komplex **29d** ($\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm) (B).

Tabelle 2.14: UV/Vis Absorptionsdaten von **25d** und der Komplexreihen **29–31** (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε[L/mol cm]) und Fluoreszenzdaten von **25d**, **29a**, **d**, **g**, **h** und **30a**, **d**, **g**, **h** (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], Anregungswellenlänge λ_{ex} mit * gekennzeichnet).

Verbindung	UV		visible	
	25d (<i>o</i> -Cl)	253 (12000),	275* (15500),	312* (13400),
λ _{em}		523 ^a	523 ^a	
29a (<i>p</i> -Cl)	321 (4500)		471 (4500),	548* (9700)
λ _{em}				607 ^a
29d (<i>o</i> -Cl)	322* (6400)		438 (4500),	470 (4800),
λ _{em}	510 ^a			555* (12600)
29g (<i>p</i> -H)	321 (4900)		470 (4800),	544* (11200)
λ _{em}				612 ^a
29h (<i>p</i> -Me)	320 (4500)		474 (5200),	541* (10500)
λ _{em}				573 ^a
29k (<i>p</i> -trityl)	319 (6400)		481 (6900),	544 (12300)
29m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	311 (6800)		513 (10300)	
30a (<i>p</i> -Cl)	358 (6200)		475 (5400),	549* (11000)
λ _{em}				600 ^b
30b (<i>p</i> -Br)	358 (6700)		476 (5700),	550 (12000)
30c (<i>m</i> -Cl)	360 (5600)		443 (3400),	474 (4100),
30d (<i>o</i> -Cl)	362 (6400)		441 (3800),	474 (4400),
λ _{em}				557* (11200)
30e (<i>o</i> -Br)	360 (6400)		442 (3900),	474 (4600),
30f (<i>o</i> -I)	362 (6300)		442 (4200),	475 (4800),
30g (<i>p</i> -H)	358 (5600)		473 (4700),	546* (9800)
λ _{em}				608 ^b
30h (<i>p</i> -Me)	357 (5400)		481 (5500),	544* (9900)
λ _{em}				586 ^b
30i (<i>p</i> -Et)	358 (6400)		482 (6500),	543 (11800)
30j (<i>p</i> -tBu)	355 (7000)		482 (7100),	543 (11500)
30k (<i>p</i> -trityl)	358 (6500)		481 (6400),	546 (10800)
30l (3,5-Me)	355 (6700)		477 (6100),	546 (10800)
30m (OMe/ <i>p</i> -Cl)	341 (7700)		517 (12400),	579 (7200)
31a (<i>p</i> -Cl)	305 (8400)		421 (10400),	549 (7200)
31d (<i>o</i> -Cl)			422 (9500)	563 (8500)

^a Messgenauigkeit: **25d**, **29a**, **29d**, **29g**, **29h**: ± 3nm.

^b Messgenauigkeit: **30a**, **30d**, **30g**, **30h**: ± 10nm.

Zehnerpotenz schlechter als bei den Chlorido-Komplexen **29a**, **d**, **g** und **h**. Wenn man die daraus folgende geringere Messgenauigkeit in Betracht zieht, weisen die Chlorido-Komplexe in etwa die gleichen Fluoreszenzmaxima auf wie die entsprechenden Bromido-Komplexe.

Die unterschiedlichen Liganden scheinen demnach nur einen geringen Effekt auf die Lage des Maximums zu haben. Bei exemplarischer Vermessung des Liganden **25d** bei Anregungswellenlängen von 275 nm und 312 nm zeigte dieser ebenfalls sehr schwache Fluoreszenz bei 523 nm, aber nicht bei 610 nm (Abbildung 2.17 B). Dies deutet darauf hin, dass das Fluoreszenzmaximum bei 510 nm von **29d** (Anregung bei 322 nm) durch den Rhenium-Carbonyl-Teil hervorgerufen wird und das Maximum bei etwa 610 nm (Anregung bei 555 nm) durch den in *ortho*-quinoider Form vorliegenden Liganden. Diese Verschiebung der Absorption des Liganden in den längerwelligen Bereich entspricht der Erwartung für die Vergrößerung des konjugierten π -Systems durch Tautomerisierung der benzoiden zur *ortho*-quinoiden Form und bestätigt die Zuordnung der UV/Vis Absorptionen.

Massenspektrometrisch konnten alle Komplexe im FAB⁺-Modus durch entsprechende Signale zweifelsfrei nachgewiesen werden. Neben dem starken Molekülpeak wird stets das charakteristische Fragmentierungsmuster durch sukzessive Abspaltung der Halogenido- und Carbonyl-Liganden detektiert. Die CHN-Elementaranalyse lieferte jeweils sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und bestätigt damit zusätzlich die Identität und Reinheit der hergestellten Komplexe.

2.1.3.3. *Biologische Aktivität ausgewählter Beispiele in den Komplexreihen 29–31*

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, dass Metall-Komplexe eine wichtige Rolle in der Medikation von Tumorerkrankungen spielen. Da die biologische Aktivität von C-Nitroso-Verbindungen bereits zweifelsfrei belegt ist,^[35, 100, 122-140] wurden einige ausgewählte Vertreter der in diesem Abschnitt diskutierten Komplexe nämlich **29a, d, 30g, h** sowie deren zugrunde liegende Liganden (**25a, d, g, h**) auf ihre cytotoxischen Eigenschaften gegenüber menschlichen Krebszellen getestet. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden von Prof. Malgorzata CZYZ und Mitarbeitern an der Medical University of Lodz, Polen durchgeführt.^[194]

Zum Einsatz kamen adhärente Melanom-Zellen des Typs A375, deren Stoffwechselaktivität mittels eines MTT-Assays überprüft wurde. Dieser Test beruht auf der Reduktion des gelben, wasserlöslichen 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromids (MTT) zu einem blau-violetten, wasserunlöslichen Formazan durch Enzyme der Zellen. Weiterhin wurden Testreihen mit Leukämie-Zellen des Typs K562 durchgeführt, deren Proliferation mit Hilfe der Färbung durch Trypanblau (*trypan blue dye exclusion assay*) überprüft wurde. Dieser Farbstoff wird von Zellen mit intakter Zellwand nicht aufgenommen und färbt dadurch

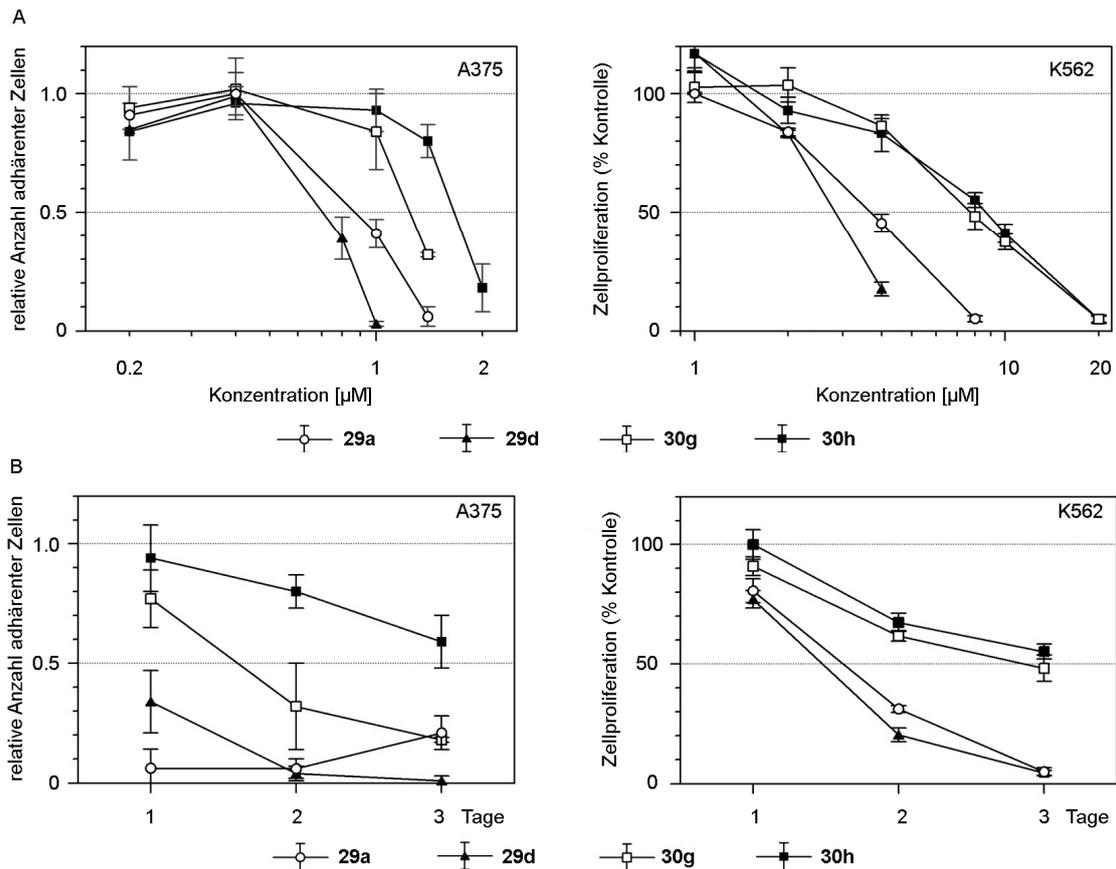


Abbildung 2.18: Konzentrations- (A) und zeitabhängiger Einfluss (B) von **29a**, **d** und **30g**, **h** auf die Proliferation von Melanom-Zellen des Typs A375 (links) und Leukämie-Zellen des Typs K562 (rechts). Zur Bestimmung des cytostatischen Effekts kam ein MTT-Assay für A375 und eine Trypanblau Färbung für K562 zum Einsatz.^[194]

nur abgestorbene Zellen blau. Es wurden konzentrations- und zeitabhängige Versuchsreihen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 2.18 dargestellt sind.

Die sich aus den konzentrationsabhängigen Testreihen ergebenden IC_{50} -Werte nach zweitägiger Exposition sind in Tabelle 2.15 zusammengefasst. Die IC_{50} -Konzentration beschreibt die Konzentration der getesteten Verbindung, die nötig ist, um den Anteil der überlebenden Zellen bzw. der Zellproliferation auf 50 % im Vergleich zum Kontrollversuch ohne Zusatz zu reduzieren. Die zeitabhängigen Testreihen wurden bei der Zelllinie A375 mit 1.4 µM durchgeführt; um bei K562 ähnliche Ergebnisse zu erzielen, war eine Konzentration von 8 µM notwendig. Beide Versuchsreihen ergaben, dass die Bromido-Komplexe **30g** und **h** wesentlich weniger effektiv die Zellproliferation beeinträchtigen als die Chlorido-Komplexe **29a** und **d**, wobei **29d** jeweils das beste Ergebnis zeigt. Die ebenfalls untersuchten Liganden (**25a**, **d**, **g**, **h**) zeigten dagegen keinen nennenswerten cytostatischen Effekt. Ein ähnliches Resultat wurde für Testreihen bezüglich der Cytotoxizität gegenüber den Zelllinien A375 und K562 erzielt.

Tabelle 2.15: IC₅₀-Konzentrationen [μ M] von **29a**, **d** und **30g**, **h** gemessen nach 48 h Expositionsdauer.^[194]

Verbindung	A375	K562
29a	0.9	3.4
29d	0.7	3.0
30g	1.3	7.5
30h	1.8	7.8

Die Bestimmung des Zelltodes von mit **29a**, **d** und **30g**, **h** behandelten A375- und K562-Kulturen erfolgte mit Hilfe von Fluoreszenz-Mikroskopie anhand morphologischer Charakteristika von Apoptose und Nekrose. Die eingesetzten Färbetechniken sind zum einen die Doppelfärbung mit Acridinorange (membranpermeabel) und Ethidiumbromid (nicht membranpermeabel) (AO/EB), zum anderen die DAPI-Färbung (4',6-Diamidin-2-phenylindol). In Abbildung 2.19 sind beispielhaft einige Mikroskopfelder der Färbeversuche der Leukämie-Zellen des Typs K562 bei unterschiedlichen Konzentrationen an Metall-Komplex abgebildet. Bei AO/EB-Doppelfärbung (Abbildung 2.19 / A) zeigen gesunde Zellen eine starke grüne Färbung des Chromatins und eine geordnete Struktur. Im frühen Stadium der Apoptose ist das Chromatin kondensiert oder fragmentiert, aber immer noch grün gefärbt, im späten Stadium ebenfalls kondensiert oder fragmentiert, aber orange gefärbt. Nekrotische Zellen zeigen stark orange gefärbtes Chromatin, aber dennoch eine intakte Struktur. Nach der Färbung wurden Zellen auf zehn zufällig ausgewählten Feldern untersucht und der Prozentsatz der verschiedenen Zellzustände mit statistischen Methoden ermittelt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 2.16 (A375) und Tabelle 2.17 (K562) zusammengefasst.

Tabelle 2.16: Zellzustand [%] nach 48 h Exposition von A375 für **29a**, **d** und **30g**, **h**.^[194]

Verbindung	[μ M]	frühe Apoptose	späte Apoptose	Nekrose
Kontrolle	–	1	6	2
29a	1	11	23	1
	2	17	73	1
29d	1	29	50	1
	2	14	70	9
30g	1	3	10	1
	2	26	54	4
30h	1	3	11	1
	2	15	43	3
25d	2	2	2	5

Die Testreihen der Melanom-Zellen (A375) zeigten, dass die eingesetzten Komplexe (**29a**, **d**, **30g**, **h**) zwar Apoptose, aber keine Nekrose verursachen. Die ebenfalls getesteten freien Liganden (**25a**, **d**, **g**, **h**) wiesen dagegen keinerlei messbaren Effekt auf. Bei Verbindung **29d** wurden bei der Zelllinie A375 schon mit einer sehr geringen Konzentration von 1 μM nach 48 Stunden bei etwa 80 % der Zellen Apoptose festgestellt (Tabelle 2.16). Für die Komplexe **29a** und **30g** war eine Konzentration von 2 μM nötig, um den gleichen Effekt zu erzielen. **30h** zeigte die geringste Aktivität.

Für die Re(I)-Komplex-Exposition der Leukämie-Zellen (K562) wurde nach 72 Stunden ein sehr ähnliches Ergebnis festgestellt. **30g** und **h** zeigten bei einer Konzentration von 8 μM keinerlei Apoptose-Tendenz, während sich bei **29a** und **d** bei gleicher Konzentration bereits über 90 % der Zellen im frühen oder späten Stadium der Apoptose befanden (Tabelle 2.17).

Tabelle 2.17: Zellzustand [%] nach 72 h Exposition von K562 für **29a**, **d**, **30g**, **h** und **25a**, **d**, **g**, **h**.^[194]

Verbindung	[μM]	frühe Apoptose	späte Apoptose	Nekrose
Kontrolle	–	0.2	0.8	1.3
DMSO	–	0.3	0.7	1.0
29a	4	2.4	1.8	1.0
	8	45.0	51.6	0.5
29d	2	0.0	1.5	1.2
	4	30.1	12.9	1.2
	8	42.5	49.5	1.0
30g	4	0.2	0.7	0.7
	8	2.4	.2.5	0.5
	20	51.2	45.1	0.9
30h	8	0.2	2.2	0.7
	10	3.0	0.9	1.1
	20	58.3	39.1	0.2
25a	4	0.2	0.2	1.7
	8	0.6	0.9	1.6
25d	4	0.0	1.1	1.4
	8	0.2	0.9	2.1
25g	4	0.2	0.2	1.6
	8	0.1	0.8	1.0
	20	0.1	1.3	2.0
25h	4	0.0	0.3	0.9
	8	0.1	0.9	1.5
	20	0.0	1.7	2.3

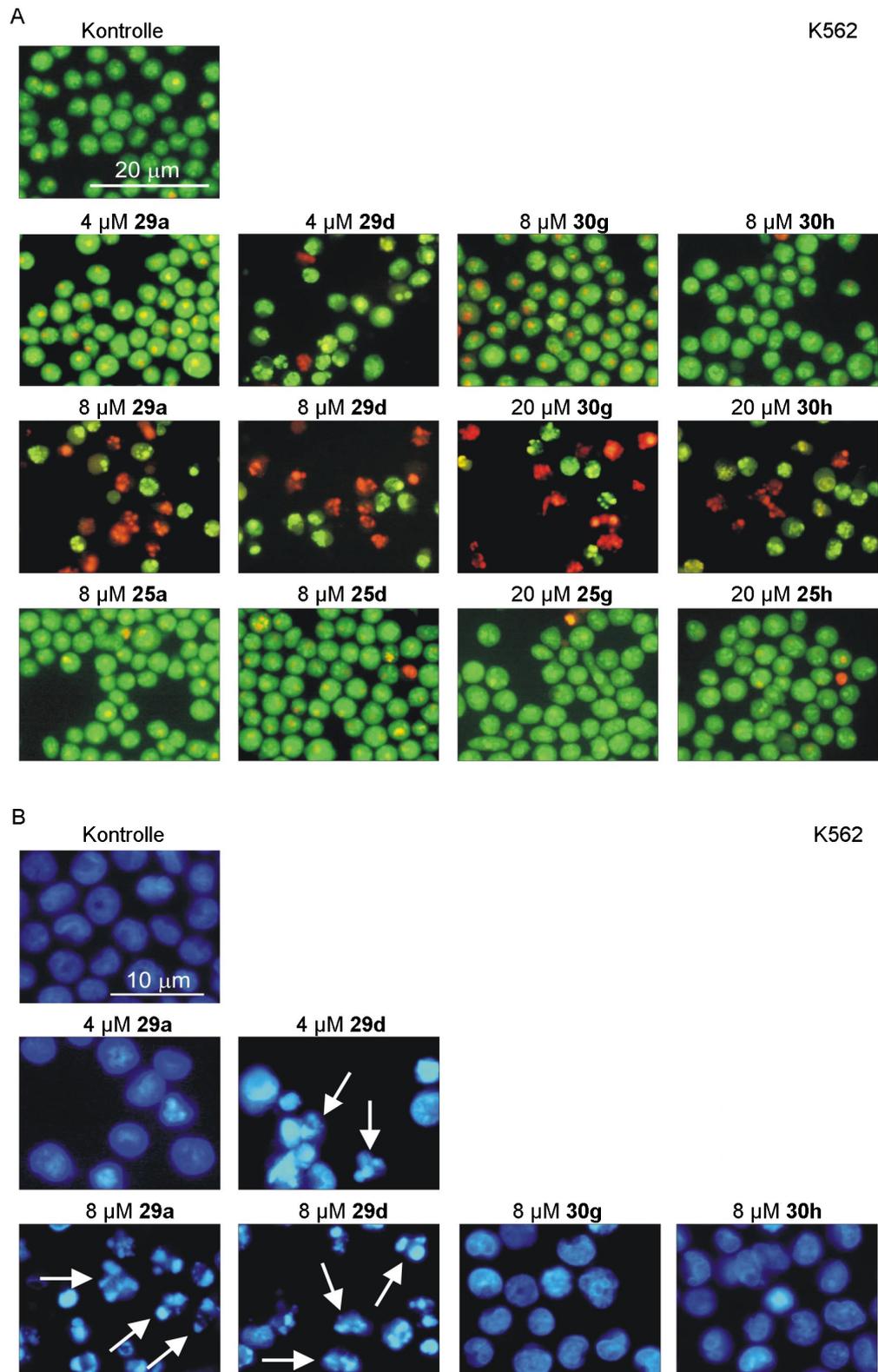


Abbildung 2.19: Ausgewählte Fluoreszenz-Mikroskopfelder der AO/EB-Doppelfärbung (A) und DAPI Färbung (B) von K562 nach 72 h Exposition für die angegebenen Komplexe und Konzentrationen. Pfeile bei B zeigen Zellen mit fragmentiertem Zellkern.^[194]

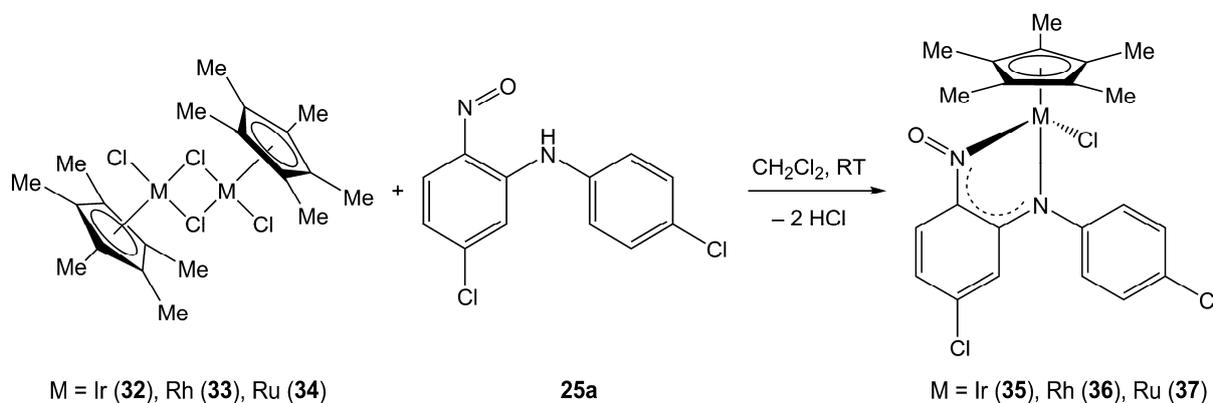
Wiederum war **29d** die Verbindung mit der höchsten Effektivität. Dies zeigte sich eindeutig durch das Auftreten von fragmentierten Zellkernen bei der sehr geringen Konzentration von 4 μM (Abbildung 2.19 / B). Erneut konnten die freien Liganden (**25a, d, g, h**) selbst bei Konzentrationen von 8 μM und 20 μM auch bei den getesteten Leukämie-Zellen (K562) keine Apoptose auslösen. Wiederum wurde bei keiner der eingesetzten Verbindungen in signifikantem Maß Nekrose beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Chlorido-Komplexe **29a** und **d** *in vitro* eine durchaus beachtliche cytostatische und cytotoxische Aktivität gegenüber Leukämie- (K562) und Melanom-Zellen (A375) aufweisen. Diese Eigenschaften sind bei **29a** und **d** wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Bromido-Komplexen **30g** und **h**. Der festgestellte Effekt fällt bei den Melanom-Zellen (A375) stärker aus als bei den Leukämie-Zellen (K562) und beruht in beiden Fällen auf Apoptose und nicht auf Nekrose. Die unkoordinierten Liganden zeigten in keiner der Testreihen eine signifikante Wirkung. Die Ergebnisse für die Zelllinie K562 sind bemerkenswert, da sie allgemein als zelluläres Modell für die fortgeschrittene Phase von chronischer myeloischer Leukämie (CML) anerkannt ist^[195, 196] und sich als sehr Apoptose-resistent gegenüber gängigen Antikrebs-Medikamenten erwiesen hat. Ebenso wichtig ist die festgestellte Aktivität der Chlorido-Komplexe **29a** und **d** gegenüber den Melanom-Zellen (A375), da das Melanom als aggressivste Art des Hautkrebses, ebenfalls hochresistent gegenüber gängigen Chemotherapeutika ist.^[197] Die Verwendung von Dacarbazin (5-(3,3-Dimethyl-1-triazenyl)imidazol-4-carboxamid), einer anerkannten Verbindung zur Behandlung von metastasierendem Melanom zeigt zum Beispiel nur bei 5–10 % der Patienten einen Erfolg.^[198] Da bis jetzt weniger als 20 % der Melanom-Patienten auf jegliche klinisch getestete Chemotherapie mit nur einer einzigen Substanz ansprechen^[199, 200], könnte ihr kombinierter Einsatz mit den Komplexen **29a** und **d** die Wirksamkeit und damit den oben genannten Prozentsatz erhöhen.

Weitere Testreihen und wesentlich detailliertere Informationen zu den hier kurz vorgestellten Versuchen sind mittlerweile in einer Publikation verfügbar, die aus der Kooperation mit Professor CZYZ hervorgegangen ist.^[194]

2.1.4. Umsetzung von **25a** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **35–37**

Zur Darstellung der Komplexe **35**, **36** und **37** gemäß Schema 2.3 werden zu $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) unter Argon 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) und 20 ml trockenes CH_2Cl_2 gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird der Ansatz auf 2–3 mL eingeeengt und mit 20 mL trockenem *n*-Pentan versetzt. Das ausgefällte Produkt wird mit Hilfe einer Schlenkfritte abgetrennt, mit trockenem *n*-Pentan gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.



Schema 2.3: Umsetzungen von **25a** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **35–37**.

Man erhält die Komplexe **35–37** als braune Pulver, die auch ohne Schutzgasatmosphäre weitgehend stabil sind und wie **29–31** als Enantiomere entstehen. Sie zeigen gute Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Aceton und sind unlöslich in unpolaren Medien wie *n*-Pentan.

2.1.4.1. Molekülstrukturen von **35** und **36**

Die Komplexe **35** und **36** kristallisieren als schwarze Stäbchen mit je vier Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle und der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen der Verbindungen. In Abbildung 2.20 sind die Molekülstrukturen von **35** und **36** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst. Die Strukturen der Iridium(III)- (**35**) und Rhodium (III)-Komplexe (**36**) weisen beide eine verzerrt pseudo-oktaedrische Umgebung des Metallzentrums auf, die auch als „three-legged pianostool“ Koordination betrachtet werden kann.

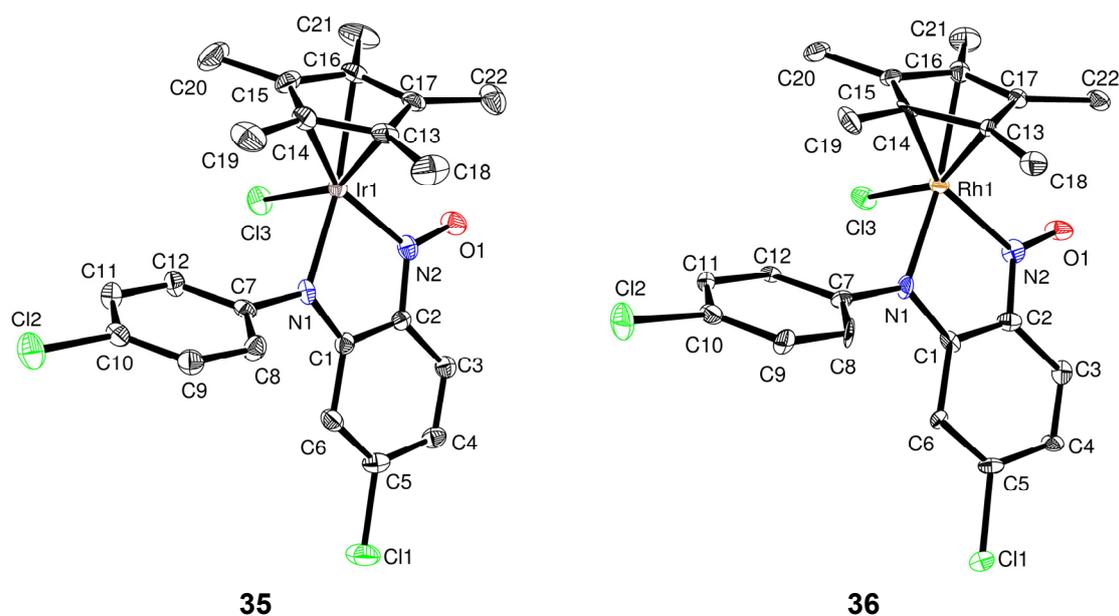


Abbildung 2.20: Molekülstrukturen von **35** und **36** im Kristall.

Die Metallzentren sind jeweils von einem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-, einem Chlorido- und dem nach Deprotonierung zweizählig fungierenden 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin-Liganden umgeben. Im Gegensatz zur oben diskutierten Anlagerung an die Re(I)-Carbonyl-Komplexe verläuft die hier vorgestellte nukleophile Spaltung der μ_2 -Chlorido-verbrückten Edukte also nicht unter Tautomerisierung, sondern unter Deprotonierung des 2-Nitroso-*N*-arylanilins. Die M-Cl-Bindungslängen sind mit 2.383(2) Å (**35**) und 2.398(2) Å (**36**) nahezu identisch zu denen der terminalen Chlorido-Liganden der

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35** und **36** sowie den Mittelwerten entsprechender Daten von **25g-i** (zum Vergleich).

Bindungslängen [Å]										
Vbdg.	M-Cl	M-N1	M-N2	O1-N2	N1-C1	N2-C2	N1-C7	C1-C2	C2-C3	C1-C6
Ø 25g-i	–	–	–	1.257	1.352	1.384	1.428	1.431	1.408	1.409
35	2.383(2)	2.065(3)	2.005(4)	1.262(4)	1.331(5)	1.380(5)	1.420(5)	1.415(6)	1.414(6)	1.436(5)
36	2.398(2)	2.075(5)	2.035(4)	1.259(6)	1.342(7)	1.359(7)	1.427(7)	1.410(8)	1.432(8)	1.447(7)

Winkel [°]							Torsionswinkel [°]		
Vbdg.	N1-M-N2	N1-M-Cl	N2-M-Cl	N1-C1-C2	N2-C2-C1	C1-N1-C7	N2-M-N1-C1	O1-N2-C2-C1	C1-N1-C7-C12
Ø 25g-i	–	–	–	120.9	126.4	124.9	–	1.6	–
35	78.2(2)	87.38(9)	88.1(2)	116.5(4)	113.8(4)	121.7(4)	-2.7(3)	-178.8(3)	-118.5(5)
36	78.2(2)	90.7(2)	91.0(2)	117.4(6)	114.5(7)	122.2(5)	3.0(4)	-175.7(5)	-127.5(6)

Edukte **32** (2.387(4) Å)^[201] und **33** (2.397(2) Å)^[202]. Der Abstand der Ringebeine des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zum jeweiligen Metallzentrum hat sich mit 1.815 Å für **35** und 1.799 Å für **36** durch die neue Koordinationssphäre im Vergleich zu den Edukten etwas vergrößert (**32**: 1.7563(4) Å^[201]; **33**: 1.7558(3) Å^[202]). Die M-N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für vergleichbare Ir(III)- bzw. Rh(III)-Komplexe mit zweizähligen sp^2 -N-Donor-Liganden,^[203-207] so wurden für einen vergleichbaren Ir(III)-Diimin-Komplex Ir-N-Bindungslängen von 2.067(4) Å und 2.082(4) Å bestimmt^[205]. Bei zweizähliger Koordination einer Schiff'schen Base an das $MCl(\eta^5-C_5Me_5)$ -Fragment zeigten sich ebenfalls ähnliche Ir-N- (2.099(4) Å) bzw. Rh-N- (2.123(2) Å) Bindungslängen.^[206] Die Ir-N-Bindungslängen in **35** weisen jeweils geringfügig kleinere Werte auf als die entsprechenden Rh-N-Bindungen in **36**. Dies deutet auf eine stärkere Bindung des Ligandensystems an das Ir-Zentrum hin, was durch andere analoge Beispiele bereits bestätigt wird.^[203, 206, 207]

Da für den eingesetzten Liganden **25a** keine Röntgenstrukturdaten zur Verfügung stehen wurden als Vergleichsdaten die jeweiligen Durchschnittswerte der ebenfalls am zweiten aromatischen System *para*-substituierten Verbindungen **25g-i** herangezogen. Durch die Koordination des 2-Nitroso-*N*-arylanilins **25a** an das Metallzentrum verlängert sich die N=O-Bindung in **35** und **36** geringfügig (Tabelle 2.18). Dies lässt sich durch die Rückbindung der Metallatome in die π^* -Orbitale der Nitroso-Gruppe erklären.^[35] Die Auswirkung der Deprotonierung und Koordination in Form eines 5-gliedrigen Metallazyklus auf die weitere Bindungssituation innerhalb von **25a** fällt wesentlich stärker aus. Die N1-C1-Bindung erfährt durch die Komplexbildung eine merkliche Verkürzung (Tabelle 2.18), dieser Effekt ist für die Ir-Verbindung **35** ausgeprägter als für die Rh-Verbindung **36**. Bei der N2-C2-Bindungslänge verhält es sich genau umgekehrt. Verkürzt wird ebenfalls die C1-C2-Bindung, während die C1-C6- und C2-C3-Bindungen länger werden. Die Veränderungen der C-C-Bindungslängen fallen bei der **36** stärker aus als bei **35**. Dies lässt den Schluss zu, dass die Wechselwirkung des Chelatliganden mit dem Ir(III)-Zentrum (**35**) deutlich ausgeprägter ist als mit dem Rh(III)-Zentrum (**36**), da die am N1 durch die Deprotonierung frei werdende Elektronendichte bei **35** zum Aufbau einer kürzeren Bindung zum Metallzentrum beiträgt und bei **36** mehr zur Beeinflussung der Bindungssituation im Chelatliganden selbst (Tabelle 2.18).

Beide Komplexe weisen einen identischen *bite-angle* des N,N' -Liganden auf. Die Winkel innerhalb des Metallazyklus (N1-C1-C2 und N2-C2-C1) sind im Vergleich zu den Durchschnittswerten der unkoordinierten Liganden **25g-i** bei **36** allerdings etwas weniger stark gefallen als bei **35**. Dies deutet erneut auf die oben genannte stärkere Wechselwirkung

des Ir(III)-Zentrum hin. Der zweite aromatische Ring (C7–C12) ist in beiden Komplexen erheblich aus der Ebene des Metallzyklus sowie des ersten Ringes (C1–C6) gedreht. Der Grad dieser Torsion (Tabelle 2.18 / C1-N1-C7-C12) wird wie bei **25a–m** und **29–31** von Wechselwirkungen der Protonen des Aromaten mit der nächsten molekularen Einheit in der Elementarzelle bestimmt.

2.1.4.2. Spektroskopische Charakterisierung von **35**, **36** und **37**

Die komplexen Verbindungen **35**, **36** und **37** wurden mittels NMR- (Ausnahme **37** wegen Paramagnetismus von Ru(III)), IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Einige ausgewählte chemische Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen sind in Tabelle 2.19 zusammengefasst.

Wie erwartet ist das Signal des Aminoprotons bei 11.81 ppm (**25a**) in den ^1H -NMR Spektren der Produkte **35** und **36** verschwunden. Alle Protonen des ersten Ringsystems (C1–C6) sind im Vergleich zu **25a** nach der Koordination zu hohem Feld verschoben. Ebenso verhält es sich für die Protonen des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (**32**: 1.53 ppm, **33**: 1.59 ppm). Für die Signale des zweiten Aromaten (C7–C12) wird keine einheitliche Tendenz festgestellt, da sie bei Raumtemperatur alle zu einem breiten Multiplett verschwimmen. Dies lässt sich durch Einfrieren der Rotation um die C-N-Bindung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in vier Dubletts von Dubletts aufspalten (Abbildung 2.21).

Tabelle 2.19: Ausgewählte NMR Daten [ppm] der Verbindungen **35** und **36** sowie **25a** (zum Vergleich) (CD_2Cl_2).

^1H -NMR [ppm]													
Verbindung	NH	$\text{H}_8\text{--H}_{12}$						H_3	H_6	H_4	Me-(C_5Me_5)		
25a	11.81	7.39–7.44 ($\text{H}_9 + \text{H}_{11}$), 7.18–7.23 ($\text{H}_8 + \text{H}_{12}$)						8.65	7.05	6.99	–		
35	–	7.44						7.12	6.84	6.47	1.43		
35 ($-60\text{ }^\circ\text{C}$)	–	7.58, 7.44, 7.38, 7.14						7.07	6.85	6.47	1.37		
36	–	7.45						7.06	6.75	6.33	1.40		

^{13}C -NMR [ppm]													
Verbindung	C_1	C_2	C_7	C_5	C_{10}	$\text{C}_8 + \text{C}_{12}$	$\text{C}_9 + \text{C}_{11}$	C_3	C_4	C_6	C_q^- (C_5Me_5)	Me- (C_5Me_5)	
25a	141.2	155.2	135.2	145.0	132.5	126.3	130.2	141.2	119.3	114.3	–	–	
35	163.8	157.5	147.3	145.2	131.6	129.7	126.7	119.7	118.9	115.8	92.1	8.1	
35 ($-60\text{ }^\circ\text{C}$)	162.8	156.5	146.3	144.4	129.9	128.1	125.7	119.0	118.5	115.2	91.4	7.7	
36	162.0	156.0	147.3	144.5	131.4	129.5	126.5	117.6	120.0	116.8	92.1	8.2	

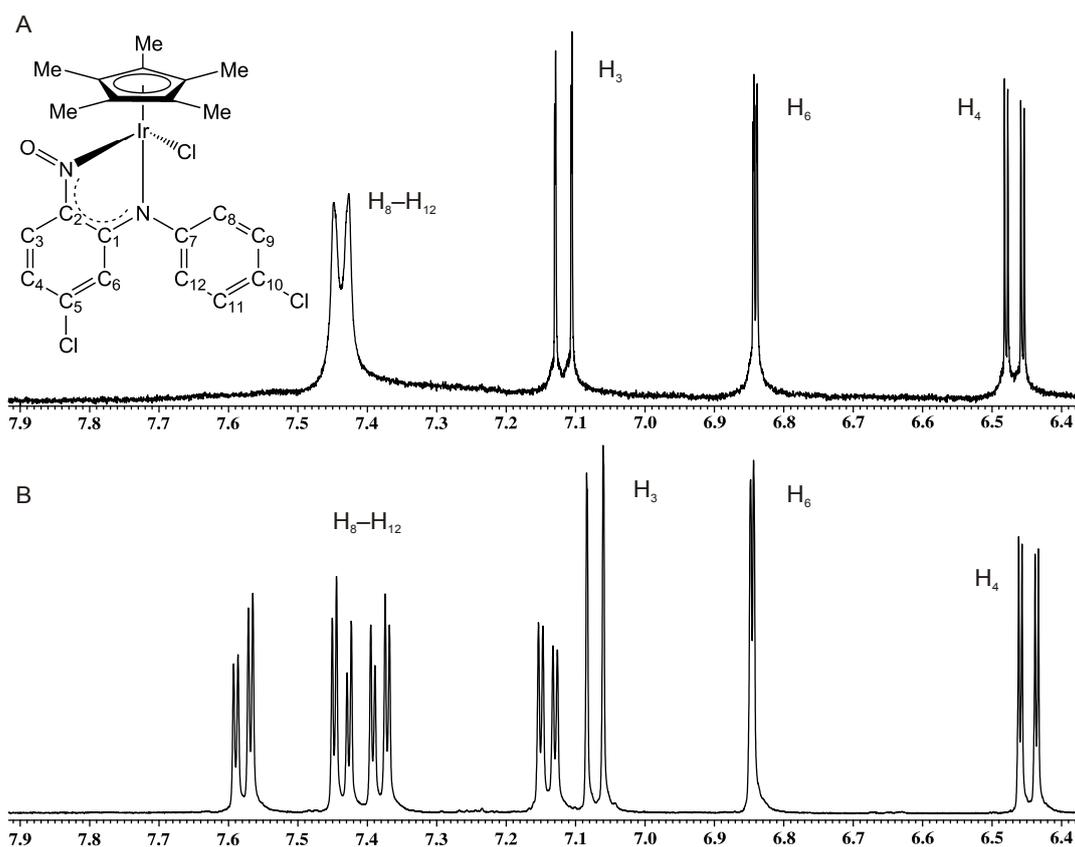


Abbildung 2.21: ¹H-NMR-Spektrum von **35** bei Raumtemperatur (A, CD₂Cl₂) und bei -60 °C (B, CD₂Cl₂).

In den ¹³C-NMR Spektren von **35** und **36** wird das im unkoordinierten Liganden **25a** breite Signal für C₁ und C₃ wie erwartet aufgespalten, da die Rotation der Nitroso-Gruppe in den Produkten unterbunden ist. Das C₁-Signal ist nach der Umsetzung etwa 20 ppm weiter im tiefen Feld zu finden, im Gegensatz dazu liegt das für C₃ rund 20 ppm zu hohem Feld verschoben. Eine starke koordinationsinduzierte Verschiebung um etwa 10 ppm zu tiefem Feld ist ebenso für C₇ zu finden, wesentlich schwächer fällt diese für C₂, C₆, C₈ und C₁₂ aus. Eine jeweils schwache Verlagerung zu hohem Feld ist nach der Koordination für C₉, C₁₀ und C₁₁ sowie die Methylgruppen des η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (**32** und **33**: 9.2 ppm) festzustellen. Alle übrigen C-Atome des Chelatliganden sowie die C-Atome im Ring des η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (**32**: 86.3 ppm, **33**: 94.2 ppm) wurden nach der Koordination uneinheitlich detektiert.

Die IR-Spektren von **35–37** zeigen zwischen 3085 und 2915 cm⁻¹ mehrere ν(C-H)-Streckschwingungen mit unterschiedlichen Intensitäten. Der *Fingerprint*-Bereich der

Verbindungen beginnt mit Wellenzahlen kleiner als 1595 cm^{-1} . Die $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingungen werden wie erwartet von 1503 cm^{-1} (**25a**) durch die Koordination in den Komplexen **35–37** zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung liegt in der für *N*-Metall-gebundene NO-Verbindungen erwarteten Größenordnung von $7\text{--}23\text{ cm}^{-1}$.^[35, 208]

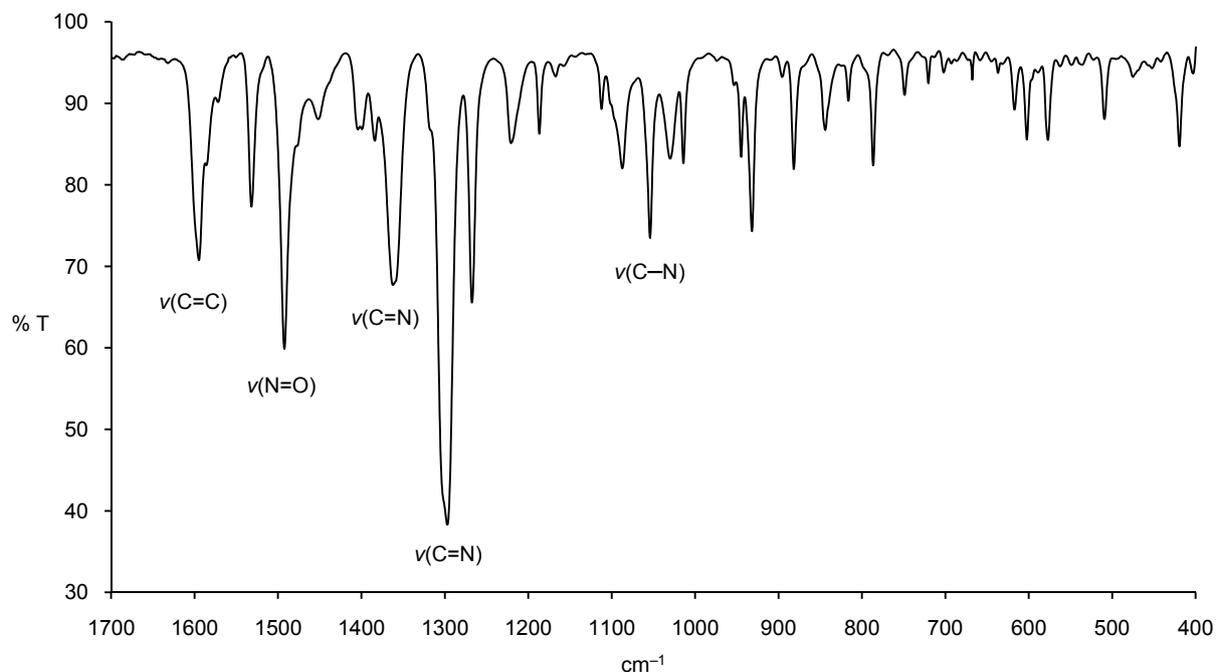


Abbildung 2.22: IR-Spektrum von **35** (KBr) im *Fingerprint*-Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungen **35–37**.

Die Zuweisung der übrigen Hauptabsorptionen erfolgt wie in Abbildung 2.22 dargestellt. Im Bereich um 1360 cm^{-1} wird die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen der Amido-Seite lokalisiert. Auf Grund der etwas größeren Bindungslänge sind die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen der Nitroso-Seite um 1300 cm^{-1} zu finden. Die $\nu(\text{C-N})$ Absorption der N1-C7-Bindung liegt bei etwa 1050 cm^{-1} und damit im erwarteten Bereich für C-N-Einfachbindungen. Die exakten Werte der Absorptionen für die Komplexe **35–37** sind in Tabelle 2.20 zusammengefasst.

Tabelle 2.20: Ausgewählte Daten in den IR-Spektren [cm^{-1}] der Verbindungen **35–37** (KBr).

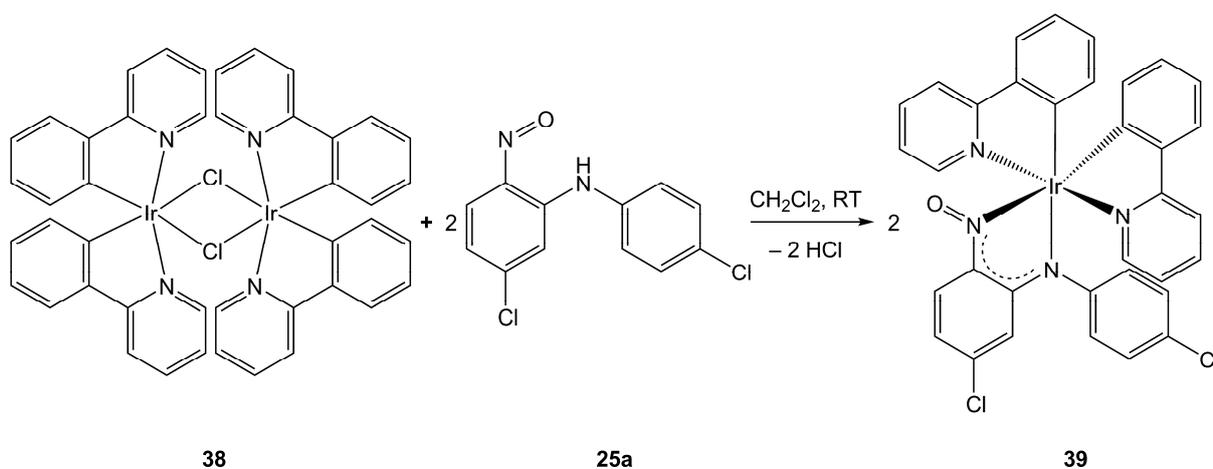
Verbindung	$\nu(\text{N=O})$	$\nu(\text{C=N})$ (Amido)	$\nu(\text{C=N})$ (Nitroso)	$\nu(\text{C-N})$
35	1492	1362	1297	1054
36	1492	1369	1299	1053
37	1485	1352	1292	1062

Die UV/Vis Spektren der Verbindungen **35–37** zeigen jeweils eine intensive Absorption mit Schulterbildung im UV-Bereich zwischen 250 und 290 nm, die einem π - π^* -Übergang des Liganden zugeordnet wird. Die Hauptabsorption zwischen 350 und 450 nm wird von der Wechselwirkung der $d\pi(t_{2g})$ -Orbitale der Metall(III)-Zentren mit den energetisch tiefliegenden π^* -Orbitalen des Ligandensystems (N=O bzw. C=N) verursacht und kann damit einem *metal-to-ligand charge-transfer* (MLCT) Übergang (t_{2g} - π^*) zugeordnet werden. Die weiteren Absorptionsbanden mit geringerer Intensität im sichtbaren Bereich lassen sich auch unter Einbezug von Vergleichsdaten entsprechender Diimin-Komplexe^[206, 209-215] nicht eindeutig zuordnen; dies wäre nur anhand von aufwendigen Berechnungen möglich. Im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum von **25a** weisen die Komplexe **35–37** eine bathochrome Verschiebung der jeweils entsprechenden Absorptionen auf.

Massenspektrometrisch konnten alle Komplexe im FAB⁺-Modus zweifelsfrei nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak wird jeweils ein charakteristisches Fragmentierungsmuster detektiert. Die CHN-Elementaranalyse lieferte ebenfalls gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und bestätigt damit ebenso die Identität und Reinheit der hergestellten Komplexe.

2.1.5. Umsetzung von **25a** mit $[\mu_2\text{-ClIr}(\text{2-PyrPh})_2]_2$ (**38**) zu **39**

Für die Darstellung von *cis*-[*Bis*(2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2 C,N)-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)iridium(III)] (**39**) werden gemäß Schema 2.4 *Bis*[chlorido-*bis*(2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2 C,N)-iridium(III)] (**38**) und zwei Äquivalente 5-Chloro-*N*-(4-

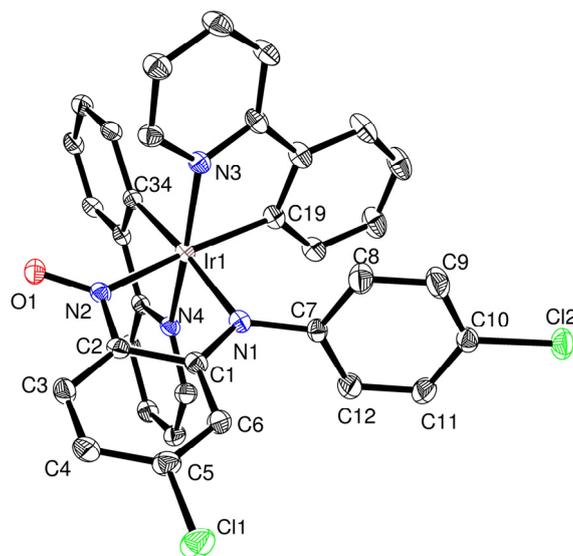


Schema 2.4: Umsetzung von **25a** mit *Bis*[μ_2 -chlorido-*bis*(2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2 C,N)-iridium(III)] (**38**) zu **39**.

chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) unter Argon in 20 ml trockenem CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird der Ansatz auf 2–3 mL eingengt und 20 mL trockenes *n*-Pentan zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird mit Hilfe einer Schlenkfritte abgetrennt, mit trockenem *n*-Pentan gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Komplex **39** als dunkelgrünes, weitgehend luftstabiles Pulver und wiederum als Racemat. Die Verbindung weist gute Löslichkeit in Dichlormethan sowie mäßige Löslichkeit in Chloroform und Aceton auf, ist aber unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan.

2.1.5.1. Molekülstruktur von **39**

Komplex **39** kristallisiert als schwarze Blöcke mit vier Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Aceton-Lösung von **39**. In Abbildung 2.23 ist die Molekülstruktur von **39** abgebildet; ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.21 zusammengefasst. Komplex **39** ist verzerrt oktaedrisch konfiguriert. Das Iridium(III)-Zentrum wird von zwei anionischen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden und dem nach der Deprotonierung ebenfalls anionischen 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin-Liganden (**25a**) koordiniert. Beide 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden belegen mit ihrem Pyridin-N jeweils eine axiale und mit ihrem Phenyl-C eine äquatoriale Koordinationsstelle. Die Ebenen dieser beiden Liganden stehen mit 86.27° beinahe senkrecht zueinander. Deren *bite-angle* liegen mit 80.3(2)° (C19-Ir-N3) und 79.9(2)° (C34-Ir-N4) (Tabelle 2.21) im erwarteten Bereich für oktaedrische *Bis*(2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2C,N)-iridium(III)-Komplexe.^[216-218] Ebenso verhält es sich für die übrigen festgestellten Bindungswinkel und -längen der zwei *C,N*-gebundenen Chelatliganden. Die beiden verbleibenden äquatorialen Positionen werden durch den 5-Chloro-2-nitrosophenyl-(4-chlorophenyl)-amido-Liganden besetzt. Dessen Ir-N Bindungen sind mit 2.127(3) Å (Ir-N1) und 2.084(3) Å (Ir-N2) etwas länger als die der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. Im Vergleich zu **35** mit seinem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- und einem Chlorido-Liganden (**35**: Ir-N1: 2.065(3) Å, Ir-N2: 2.005(4) Å) werden bei **39** sogar wesentlich längere Ir-N-Bindungen festgestellt. Diese sind aber immer noch geringfügig kürzer als die für sterisch ungehinderte Bipyridyl-Liganden in vergleichbaren Komplexen mit Ir-N-Bindungslängen von 2.12–2.16 Å.^[216-219] Der *bite-angle* des *N,N'*-Liganden beträgt 77.6° und liegt damit etwas unter den Werten für die beiden *C,N*-Liganden. Wie erwartet führt auch bei diesem Komplex die Ausbildung des

Abbildung 2.23: Molekülstruktur von **39** im Kristall.Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **39**.

Bindungslängen [Å]			Winkel [°]			Torsionswinkel [°]			
Ir-N1	2.127(3)	O1-N2	1.272(4)	N2-Ir-N1	77.6(2)	N3-Ir-N4	169.7(2)	N1-C1-C2-N2	-0.3(5)
Ir-N2	2.084(3)	N1-C1	1.330(5)	N3-Ir-N1	94.9(2)	C34-Ir-C19	88.9(2)	N1-Ir1-N2-C2	-7.9(3)
Ir-N3	2.046(3)	N2-C2	1.376(5)	N4-Ir-N1	94.5(2)	C19-Ir-N3	80.3(2)	N2-Ir-N1-C1	7.7(3)
Ir-N4	2.068(3)	N1-C7	1.431(5)	C19-Ir-N1	93.4(2)	C34-Ir-N4	79.9(2)	O1-N2-C2-C1	-170.1(3)
Ir-C19	2.025(4)	C1-C2	1.436(6)	N3-Ir-N2	95.1(2)	N1-C1-C2	117.2(3)	C1-N1-C7-C12	76.8(5)
Ir-C34	2.022(4)	C2-C3	1.416(6)	N4-Ir-N2	90.9(2)	N2-C2-C1	115.6(3)		
		C1-C6	1.429(6)	C34-Ir-N2	100.5(2)	C1-N1-C7	121.1(3)		

5-gliedrigen Metallzyklus zu einer erheblichen Verkleinerung der N1-C1-C2- und N2-C2-C1-Winkel im Vergleich zum Mittelwert der unkoordinierten Liganden **25g–i** (Tabelle 2.18). Die kleinen Torsionswinkel innerhalb des Zyklus belegen nur eine geringe Abweichung von der Planarität (Tabelle 2.21). Weiterhin sind nach der Koordination wie bei den Komplexen **35** und **36** die Bindungslängen N1-C1 und N2-C2 kürzer, O1-N2 dagegen länger. Die Ausrichtung des zweiten aromatischen Systems (C7–C12) des *N,N'*-Chelatliganden (C1-N1-C7-C12: 76.8(5)°) in **39** erfolgt mit möglichst großem Abstand zu den sterisch anspruchsvollen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden.

2.1.5.2. Spektroskopische Charakterisierung von **39**

Verbindung **39** wurde durch NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert.

Ausgewählte NMR Daten von **39** und **25a** (zum Vergleich) sind in Tabelle 2.22 zusammengefasst. Im ^1H -NMR Spektrum von **39** verschwindet wie erwartet das Signal des Aminoprotons bei 11.81 ppm (**25a**) vollständig. Für die Protonen der beiden Ringsysteme wird im Vergleich zum unkoordinierten Liganden **25a** wieder eine koordinationsinduzierte Verlagerung der Signale zu hohem Feld beobachtet. Dabei werden die Protonen des Sechsrings C7–C12 durch die Rotation um die N1-C7-Achse wie schon bei den Komplexen **35** und **36** bei Raumtemperatur als breites Signal detektiert. Dagegen zeigen die beiden 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ein intensives Kopplungsmuster innerhalb des aromatischen Bereichs mit 3J , 4J und 5J Kopplungen. Bemerkenswert ist dabei die Bandbreite der chemischen Verschiebungen des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. Die ^1H -NMR Signale des Pyridinteils konnten beispielsweise bis zu 8.48 ppm im tiefen Feld lokalisiert werden, wohingegen die Signale des anionischen Phenylteils durch die vergleichsweise hohe Elektronendichte abgeschirmt bei bis zu 5.99 ppm detektiert werden.

Tabelle 2.22: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von **39** sowie **25a** (zum Vergleich) (CD_2Cl_2).

^1H -NMR [ppm]						
Verbindung	NH	$\text{H}_8\text{--H}_{12}$		H_3	H_6	H_4
25a	11.81	7.39–7.44 ($\text{H}_9 + \text{H}_{11}$), 7.18–7.23 ($\text{H}_8 + \text{H}_{12}$)		8.65	7.05	6.99
39	–	6.77–6.86		7.10	6.99	6.38

^{13}C -NMR [ppm]										
Verbindung	C_1	C_2	C_7	C_5	C_{10}	$\text{C}_9 + \text{C}_{11}$	$\text{C}_8 + \text{C}_{12}$	C_3	C_4	C_6
25a	141.2	155.2	135.2	145.0	132.5	130.2	126.3	141.2	119.3	114.3
39	164.9	159.0	154.4	153.9	129.1	128.3	125.6	120.4	117.4	116.8

Das ^{13}C -NMR Spektrum von **39** zeigt für C_1 (+23.7 ppm), C_5 (+8.9 ppm) und C_7 (+19.2 ppm) jeweils eine starke Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zum unkoordinierten Liganden **25a**; bei C_2 (+3.8 ppm) und C_6 (+2.5 ppm) fällt dieser Effekt wesentlich schwächer aus. Dagegen weist das Signal von C_3 (–20.8 ppm) eine starke und die Signale von C_4 (–1.9 ppm) und $\text{C}_8\text{--C}_{12}$ (–0.7 ppm bzw. –1.9 ppm) jeweils eine schwache koordinationsinduzierte Hochfeldverschiebung auf. Wie erwartet werden auch beim Komplex **39** im Gegensatz zum

Liganden **25a** die zur Nitroso-Gruppe *ortho*-ständigen C-Atome C₁ und C₃ durch die unterbundene Rotation der NO-Gruppe einzeln und stark getrennt (44.5 ppm) detektiert. Die C-Atome der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden werden zwischen 119.1 und 168.6 ppm lokalisiert.

Das IR-Spektrum von **39** weist zwischen 3102 und 2955 cm⁻¹ mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als 1606 cm⁻¹. Die $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingung wird der intensiven Absorptionsbande bei 1479 cm⁻¹ zugeordnet und ist durch die Koordination und die dadurch längere N-O-Bindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben (**25a**: 1503 cm⁻¹). Diese Verschiebung fällt in Übereinstimmung mit den gefundenen N-O-Bindungslängen bei **39** etwas stärker aus als bei **35**. Bei 1279 cm⁻¹ und 1252 cm⁻¹ werden die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen der Amido-Seite bzw. der Nitroso-Seite lokalisiert. Diese Absorptionen liegen im erwarteten Bereich für C-N-Einfach- (1.22 Å) und -Doppelbindungen (1.47 Å) und korrelieren mit den gefundenen Werten (N1-C1: 1.330(5) Å, N2-C2: 1.376(5) Å). In Abbildung 2.24 ist der vollständige *Fingerprint*-Bereich des IR-Spektrums von **39** zu sehen.

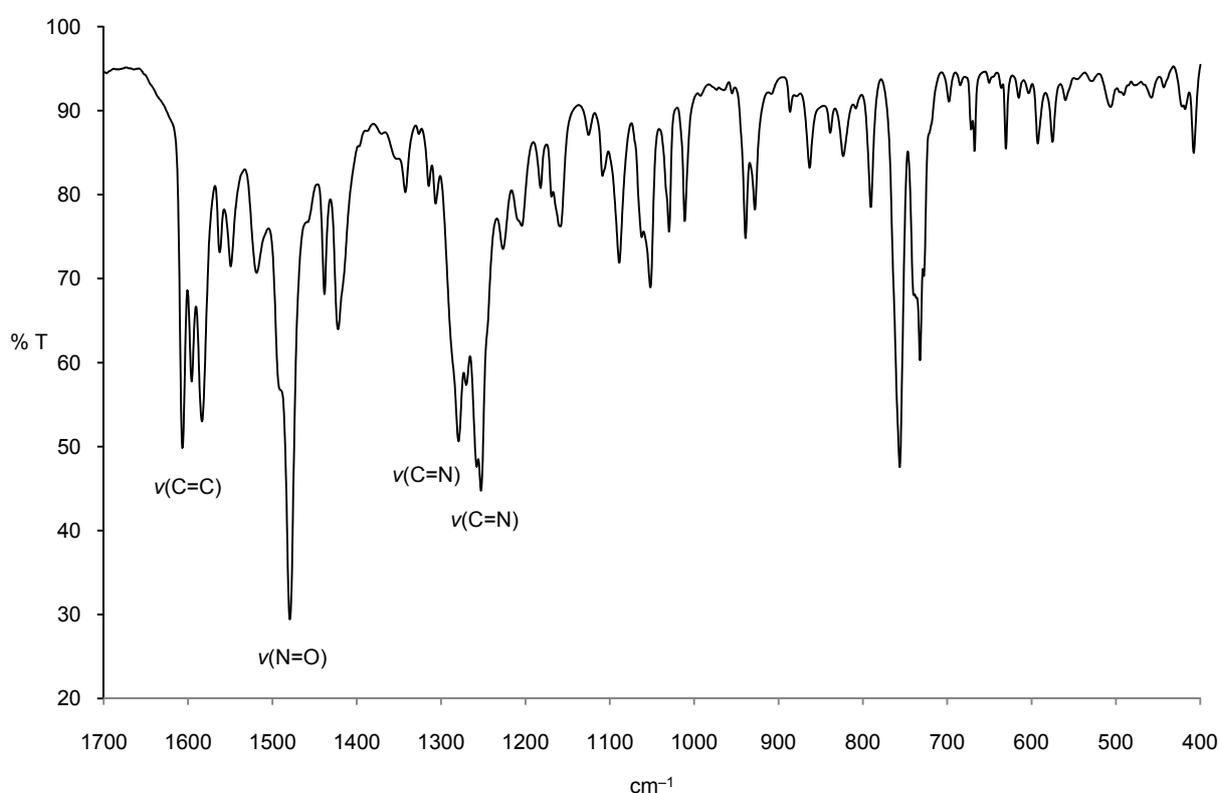


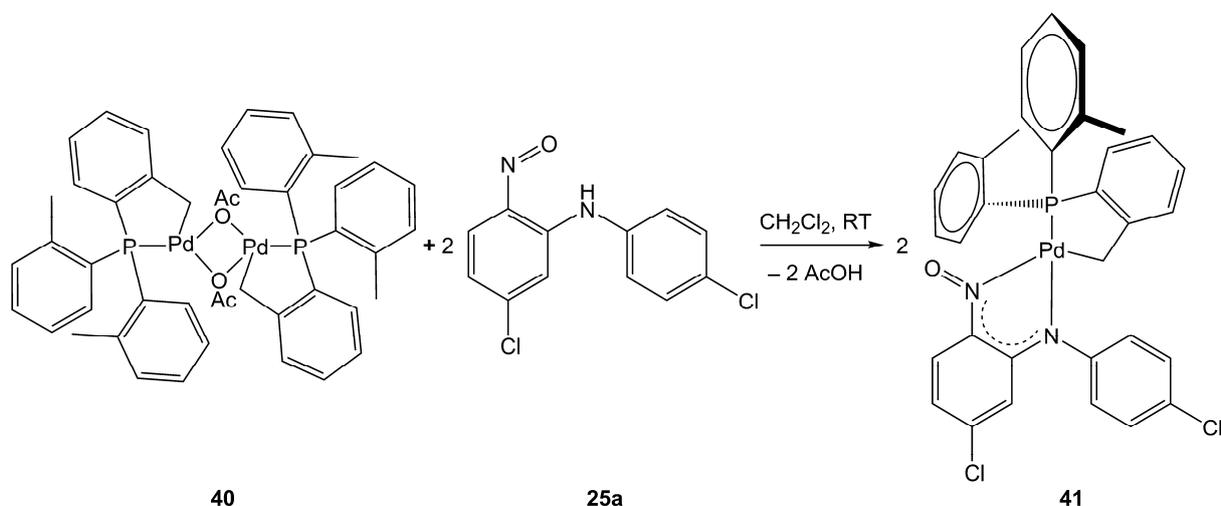
Abbildung 2.24: IR-Spektrum von **39** (KBr) im *Fingerprint*-Bereich.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt zwei Absorptionen im UV-Bereich von denen die sehr intensive bei 260 nm auf Grund von Vergleichsdaten anderer Ir(III)-*Bis*(2-(2-pyridyl)phenylido)-Komplexe^[210-212] einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang dieses Ligandensystems zugeordnet werden kann. Das schwächere Maximum bei 298 nm wird von einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des 5-Chloro-2-nitrosophenyl(4-chlorophenyl)amido-Liganden verursacht. Zwei weitere Absorptionen werden im sichtbaren Bereich bei 400 und 544 nm beobachtet. Diese werden in Übereinstimmung mit vergleichbaren Verbindungen^[210-212] spin-erlaubten (400 nm, $^1\text{MLCT}$) und spin-verbotenen (544 nm, $^3\text{MLCT}$) *metal-to-ligand charge-transfer* $d\pi(t_{2g}, \text{Ir})\text{-}\pi^*(C,N \text{ und } N,N^*)$ Übergängen zugeschrieben.

Das Massenspektrum im DEI-Modus weist einen starken Molekülpeak sowie ein charakteristisches Zerfallsmuster auf. Weiterhin zeigt die CHN-Elementaranalyse eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.1.6. Umsetzung von 25a mit $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (40) zu 41

Zur Darstellung von $[(o\text{-Benzyl-bis}(o\text{-tolyl})\text{phosphan-}\kappa^2C,P)\text{-}((5\text{-chloro-2-nitrosophenyl})(4\text{-chlorophenyl})\text{amido})N,N']\text{palladium(II)}$ (41) gemäß Schema 2.5 werden $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (40) und zwei Äquivalente 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a) unter Argon in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird der Ansatz auf 2–3 mL eingengt und mit 20 mL trockenem *n*-Pentan versetzt. Das ausgefallene Produkt wird mittels einer Fritte abgetrennt, mit trockenem *n*-Pentan gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.



Schema 2.5: Umsetzung von 25a mit $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (40) zu 41.

Man erhält **41** als blaues, luftstabiles Pulver und wie alle bisher diskutierten Komplexe wieder als Racemat. Die Verbindung weist gute Löslichkeit in Chloroform, mäßige Löslichkeit in Dichlormethan und Aceton auf und ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan.

2.1.6.1. Molekülstruktur von **41**

Komplex **41** kristallisiert als grüne Plättchen mit zwei Formeleinheiten in einer triklinen Elementarzelle und der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung der Verbindung. Abbildung 2.25 zeigt die Molekülstruktur von **41** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in

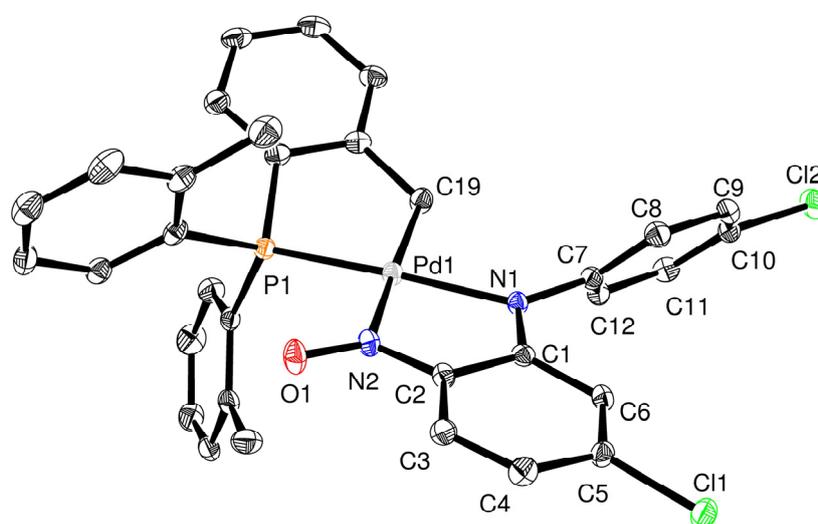


Abbildung 2.25: Molekülstruktur von **41** im Kristall.

Tabelle 2.23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **41** sowie **42**^[161] und den entsprechenden Mittelwerten von **25g-i** (zum Vergleich).

Vbdg.	Pd-P1	Pd-C19	Pd-N1	Pd-N2	O1-N2	N1-C1	N2-C2	N1-C7	C1-C2	C2-C3	C1-C6
Ø 25g-i	–	–	–	–	1.257	1.352	1.384	1.428	1.431	1.408	1.409
41	2.2381(9)	2.067(3)	2.107(2)	2.088(2)	1.260(3)	1.331(4)	1.363(4)	1.423(4)	1.442(4)	1.417(4)	1.434(4)
42 ^{[161]*}	–	–	1.970(9)	1.97(1)	1.24(1)	1.31(2)	1.37(1)	1.43(1)	1.450	1.406	1.434

Vbdg.	Winkel [°]							Torsionswinkel [°]	
	N2-Pd-N1	N2-Pd-P1	C19-Pd-N1	C19-Pd-P1	N1-C1-C2	N2-C2-C1	C1-N1-C7	N2-Pd-N1-C1	O1-N2-C2-C1
Ø 25g-i	–	–	–	–	120.9	126.4	124.9	–	1.6
41	79.07(9)	102.01(7)	97.62(11)	81.63(9)	118.8(3)	115.4(3)	119.7(3)	4.8(2)	-178.1(3)
42 ^{[161]*}	81.8(4)	–	–	–	116.5	113.5	122.3(9)	-10.6	178.3

*Da der Datensatz nur unvollständig beim CCDC hinterlegt ist, ist für einen Teil der Messwerte keine Standardabweichung verfügbar.

Tabelle 2.23 zusammengefasst. Die Molekülstruktur von **41** kann als verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden. Dies wird durch die stark von 90° abweichenden Winkel ($79.07(9)$ – $102.01(7)^\circ$) belegt, die die Liganden mit dem Zentralatom einschließen. Die Winkelsumme um das Metallzentrum beträgt allerdings trotzdem 360.33° . Das Pd(II)-Zentrum ist dabei von einem anionischen *o*-Benzyl-*bis*(*o*-tolyl)phosphan-Liganden und dem 5-Chloro-2-nitrosophenyl(4-chlorophenyl)amido-Liganden umgeben. Dieser liegt ebenfalls in anionischer Form vor, da die Spaltung der Acetato-Brücke von $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(\textit{o}\text{-benzyl})(\textit{o}\text{-tolyl})_2]_2$ (**40**) über die Deprotonierung von **25a** verläuft, das auch in **41** einen nahezu planaren 5-gliedrigen Metallazyklus ausbildet. Der *bite-angle* des N,N' -Liganden ist mit $79.07(9)^\circ$ etwas größer als bei **35**, **36** und **39** und wesentlich größer als bei den Re(I)-Komplexen **29–31**, liegt aber noch unter dem Wert für den einzigen vergleichbaren, strukturell charakterisierten Pd(II)-Komplex mit einem 2-Nitrosophenyl(*N*-phenyl)amido-Liganden ($81.8(4)^\circ$).^[161] Die strukturellen Daten dieses Acetato-verbrückten Zweikern-Komplexes $[\text{Pd}(\text{OAc})\textit{o}\text{-}(\text{PhN})(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4]_2$ ^[161] (**42**) sind zu Vergleichszwecken ebenfalls in Tabelle 2.23 aufgeführt. **42** weist im Vergleich zu **41** wesentlich kürzere Pd-N-Bindungen auf. Kürzere Pd-N(O) Bindungen sind auch in Chelatkomplexen zu finden, bei denen jeweils eine Oxim- und Nitroso-Funktion (Pd-N(O) $1.935(4) \text{ \AA}$)^[220] bzw. eine Toly- und Nitroso-Funktion (Pd-N(O) $1.93(0) \text{ \AA}$ und $1.96(2) \text{ \AA}$)^[221] an Pd(II)-Zentren binden. Sogar bei einzähliger Koordination von Nitrosobenzol an PdCl_2 wird mit $1.994(2) \text{ \AA}$ eine kürzere Pd-N(O) Bindung gemessen.^[222] Längere Pd-N(O)-Bindungslängen waren dagegen in der Literatur nicht zu finden. Die N-O-Bindung in **41** ist im Vergleich zum Mittelwert in den Liganden **25g–i** nach der Koordination erwartungsgemäß länger (Tabelle 2.23). Für Komplex **42** und andere strukturell charakterisierte Pd(II)-Nitroso-Komplexe werden allerdings wesentlich kürzere N-O-Bindungen angegeben ($1.194(5) \text{ \AA}$)^[220], $1.19(4) \text{ \AA}$)^[221], $1.209(3) \text{ \AA}$)^[222]. Die weiteren Auswirkungen der Koordination auf **25a** fallen ähnlich aus wie bei den bereits diskutierten Komplexen **35**, **36** und **39**. Die Bindungen N1-C1 und die N2-C2 verkürzen sich geringfügig, während C1-C2 und C2-C3 eine geringe und C1-C6 eine stärkere Verlängerung aufweisen. Die Winkel von **41** innerhalb des 5-gliedrigen Metallazyklus (N1-C1-C2, N2-C2-C1) sinken wiederum erheblich gegenüber den Mittelwerten für das unkoordinierte Ligandensystem. Die Torsion des zweiten aromatischen Rings (C7–C12) gegenüber dem C1–C6-Ring (C1-N1-C7-C12: $124.3(3)^\circ$) wird in **41** wie schon in **39** durch das sterisch anspruchsvolle zweite Ligandensystem des Pd(II)-Zentrums bestimmt. Bindungslängen und -winkel innerhalb des *o*-Benzyl-*bis*(*o*-tolyl)phosphan-Liganden liegen im erwarteten Bereich.

2.1.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von **41**

Verbindung **41** wurde mittels NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert.

Ausgewählte NMR Daten sind in Tabelle 2.24 zusammengefasst. Auf Grund der Rotation der *o*-Tolyl-Gruppen des *o*-Benzyl-*bis*(*o*-tolyl)phosphan-Liganden und der dadurch beobachteten breiten Überlagerung der Signale zwischen 6.90 und 7.47 ppm (Integral: 16) sind nur wenige Protonen der Aromaten im ¹H-NMR Spektrum von **41** eindeutig zu erkennen. Die drei anhand des Kopplungsmusters identifizierbaren Signale von H₃, H₄ und H₆ weisen im Vergleich zu denen von **25a** eine koordinationsinduzierte Verschiebung zu hohem Feld auf. Dies kann durch zusätzliche Elektronendichte im C1–C6-Ring des nunmehr anionischen Liganden und der daraus folgenden höheren Abschirmung erklärt werden. Das Signal des Aminoprotons verschwindet nach der Umsetzung erwartungsgemäß vollständig. Die Messung eines ¹H-NMR Spektrums bei –60 °C lieferte wegen der vielen und immer noch überlagerten Signale im aromatischen Bereich keine weiteren Informationen.

Das ¹³C-NMR Spektrum von **41** weist im Vergleich zu **25a** wieder die bereits bei den Komplexen **35**, **36** und **39** gefundene starke bzw. schwache Tieffeldverschiebung der Signale von C₁ und C₇ bzw. von C₂ und C₅ auf. Die C-Atome C₈–C₁₂ zeigen jeweils eine schwache koordinationsinduzierte Hochfeldverschiebung. Eine eindeutige Zuordnung der Signale von C₃, C₄ und C₆ ist zwar nicht möglich, aber aus der Lage der Signalgruppe nach der Koordination lässt sich für C₃ eine starke und für C₄ eine schwache Hochfeldverschiebung sowie für C₆ eine leichte Tieffeldverschiebung ableiten. Eine zusätzliche Messung des ¹³C-NMR Spektrums bei –60 °C blieb wegen der schlechten Löslichkeit von **41** in Dichlormethan ohne verwertbares Ergebnis.

Tabelle 2.24: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von **41** und **25a** (zum Vergleich) (CH₂Cl₂).

¹ H-NMR [ppm]						
Verbindung	NH	H ₈ –H ₁₂		H ₃	H ₆	H ₄
25a	11.81	7.39–7.44 (H ₉ + H ₁₁), 7.18–7.23 (H ₈ + H ₁₂)		8.65	7.05	6.99
41	–	nicht eindeutig zuzuordnen		6.75	6.54	6.07

¹³ C-NMR [ppm]										
Verbindung	C ₁	C ₂	C ₇	C ₅	C ₁₀	C ₉ + C ₁₁	C ₈ + C ₁₂	C ₃	C ₄	C ₆
25a	141.2	155.2	135.2	145.0	132.5	130.2	126.3	141.2	119.3	114.3
41	164.9	158.6	146.7	145.9	130.2	129.5	126.0, 126.1	118.3, 118.2, 117.9		

Im IR-Spektrum von **41** sind zwischen 3073 und 2875 cm^{-1} mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit unterschiedlichen Intensitäten zu finden. Mit Wellenzahlen kleiner als 1596 cm^{-1} beginnt der sog. *Fingerprint*-Bereich; die intensive $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingung von **41** bei 1485 cm^{-1} liegt im Vergleich zu der von **25a** ($\nu(\text{N=O})$: 1503 cm^{-1}) erwartungsgemäß etwas niederfrequent. Die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingung der Amido-Seite lässt sich der intensiven Bande bei 1289 cm^{-1} zuordnen, die entsprechende Absorption der Nitroso-Seite (1268 cm^{-1}) ist auf Grund der etwas längeren Bindung bei geringfügig kleinerer Wellenzahl zu finden.

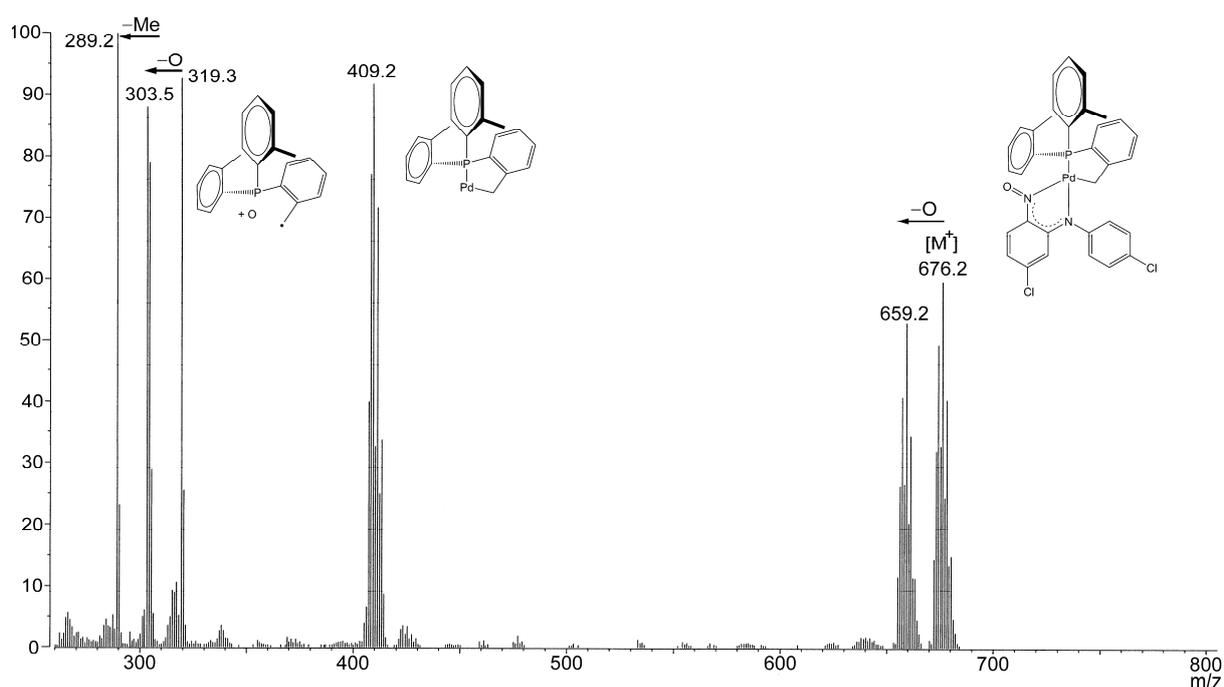


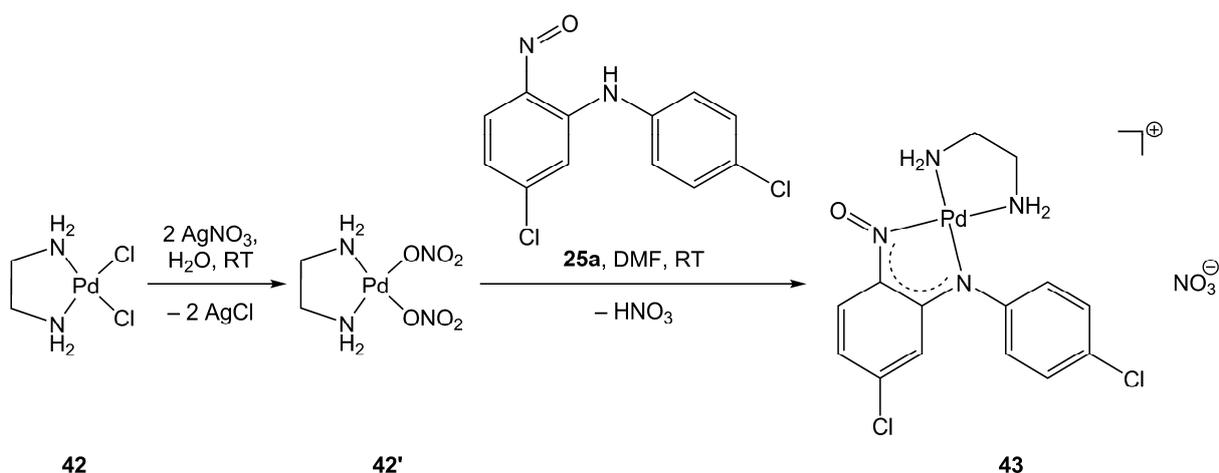
Abbildung 2.26: Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von **41** im DEI-Modus.

Das UV/Vis-Spektrum von **41** in Dichlormethan zeigt im UV-Bereich zwei Gruppen von Absorptionen. Das erste sehr intensive Maximum bei 256 nm mit einer starken Schulterbildung bei 274 nm wird π - π^* -Übergängen der Ligandensysteme zugeschrieben. Die etwas schwächeren Absorptionsbanden zwischen 350 und 390 nm werden *metal-to-ligand charge-transfer*-Übergängen zugeordnet. Die im Vergleich zu den UV-Absorptionen sehr schwachen, aber deutlichen Maxima im sichtbaren Bereich bei 628 und 684 nm , die auch für die blaue Färbung des Komplexes als Feststoff und in Lösung verantwortlich sind, werden *charge-transfer*-Übergängen des N,N' -Chelatliganden in unbesetzte bzw. delokalisierte MO's des Phosphan-Coliganden zugeschrieben; KAIM *et al.* haben bei ähnlichen blauen Komplexen ähnlich langwellige Absorptionen festgestellt und berechnet (*ligand-to-ligand CT*).^[223]

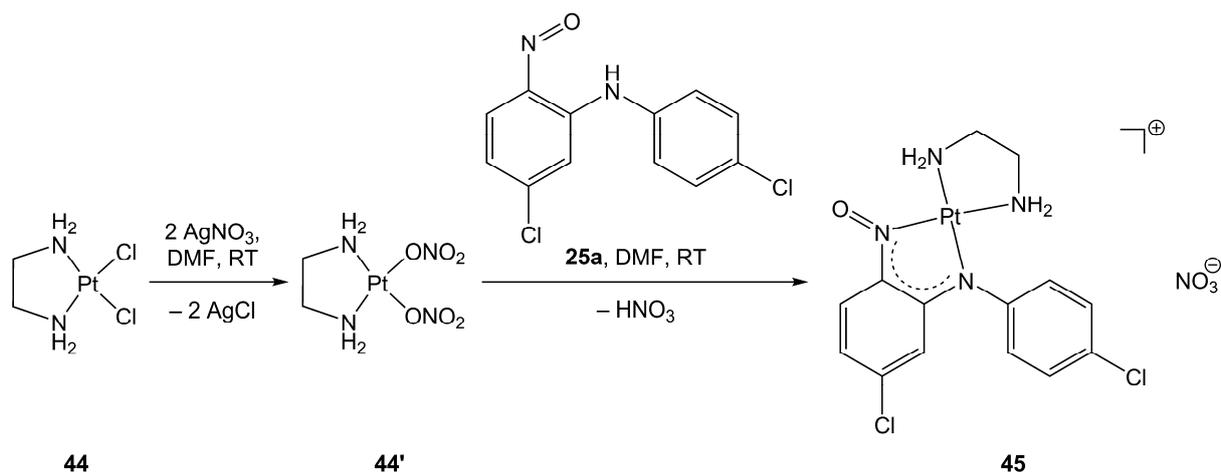
Die massenspektrometrische Untersuchung von Komplex **41** im DEI-Modus zeigt einen starken, anhand des Isotopenmusters klar zu identifizierenden Molekülpeak sowie ein charakteristisches Fragmentierungsmuster. Abbildung 2.26 zeigt einen ausgewählten Bereich dieses Massenspektrums. Die CHN-Elementaranalyse von **41** zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.1.7. Umsetzung von **25a** mit $[MCl_2(en)]$ ($M = Pd$ (**42**), Pt (**44**)) zu **43** bzw. **45**

Zur Darstellung von $[(\text{Chloro-2-nitrosophenyl})(4\text{-chlorophenyl})\text{amido-}N,N')(1,2\text{-diaminoethan-}N,N')\text{palladium(II)}]\text{nitrat}$ (**43**) werden $[PdCl_2(en)]$ (**42**) und zwei Äquivalente $AgNO_3$ in destilliertem Wasser gelöst und unter Lichtausschluss drei Tage gerührt. Ausgefallenes $AgCl$ wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt, die Reaktionslösung in einen neuen Kolben überführt und das Wasser *in vacuo* entfernt. Zum entstandenen $[Pd(NO_3)_2(en)]$ (**42'**) wird gemäß Schema 2.6 ein Äquivalent 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) gegeben. Danach wird das Gemisch bei Raumtemperatur drei Tage in DMF gerührt. Anschließend wird DMF *in vacuo* entfernt, das Reaktionsprodukt dreimal 30 Minuten mit trockenem Aceton ausgerührt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält Verbindung **43** als dunkelviolettes, luftstabiles Pulver. Der Komplex weist gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO auf, zeigt mäßige Löslichkeit in weniger polaren Solvenzien wie Aceton und Dichlormethan und ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan.



Schema 2.6: Umsetzung von **25a** mit $[PdCl_2(en)]$ (**42**) zu **43**.



Schema 2.7: Umsetzung von **25a** mit $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) zu **45**.

Die Darstellung von [((Chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)(1,2-diaminoethan-*N,N'*)platin(II)]nitrat (**45**) ist in Schema 2.7 abgebildet. Dazu wird $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) in DMF gelöst, mit zwei Äquivalenten AgNO_3 versetzt und fünf Tage unter Lichtausschluss gerührt. Ausgefallenes AgCl wird durch Filtration abgetrennt und zur klaren Reaktionslösung ein Äquivalent 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und danach DMF *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit trockenem Aceton ausgerührt und das Reaktionsprodukt über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **45** als dunkelgrünes, luftstabiles Pulver, das gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie DMF und DMSO aufweist. Die Verbindung zeigt mäßige Löslichkeit in Aceton und Methanol und ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan.

2.1.7.1. Spektroskopische Charakterisierung von **43** und **45**

Eine röntgenographische Untersuchung von Kristallen der Komplexe **43** und **45** lieferte zwar die grundsätzliche Bestätigung der gewünschten Koordination und der planaren Molekülstruktur, für eine detaillierte Diskussion waren die gewonnenen Daten allerdings von zu schlechter Qualität und wurden deshalb nicht in diese Arbeit aufgenommen. Sie unterstützen aber die für **43** und **45** gemessenen Daten aus der NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse. Für beide Verbindungen ist anhand von DEPT-135 sowie COSY-, HMBC- und HMQC-NMR Messungen eine vollständige und eindeutige Zuordnung der ^1H - sowie ^{13}C -Signale möglich. Abbildung 2.27 zeigt das HMQC-

und das HMBC- Spektrum von **45**. Einige ausgewählte aus den ^1H und ^{13}C -NMR Messungen resultierende chemische Verschiebungen sind in Tabelle 2.25 zusammengefasst.

In den ^1H -NMR Spektren von **43** und **45** zeigen sich identische Tendenzen bei der Signalverlagerung gegenüber dem unkoordinierten Liganden **25a**. Die Protonen H_3 , H_4 und H_6 weisen alle eine koordinationsinduzierte Verschiebung zu hohem Feld auf, während die Signale des zweiten aromatischen Rings (H_8 – H_{12}) alle bei tieferem Feld liegen. Die Signale der Amino-Protonen des en-Liganden, die als breites Singulett (**42**: 4.88 ppm, **44**: 5.33 ppm) aufgetreten sind, zeigen in den Produkten auf Grund der nun unterschiedlichen Umgebung eine eindeutige Aufspaltung in zwei breite Signale von $\Delta = 0.86$ (**43**) bzw. 0.76 ppm (**45**) (Tabelle 2.25). Für jeweils zwei der Protonen in **43** wird eine leichte Hochfeldverschiebung (4.50 ppm), für die anderen dagegen eine Tieffeldverschiebung (5.36 ppm) beobachtet. Bei **45** weisen beide entsprechenden Signale (5.60 und 6.36 ppm) eine Verschiebung zu tiefem Feld auf. Dieser auffällige Unterschied der Amino-Protonen des Liganden lässt sich durch den starken Einfluss der Nitroso-Gruppe auf eine der Amino-Gruppen erklären. Aus diesem Grund wird das Amino-Signal bei tieferem Feld der Nitroso-Seite des en-Liganden zugeordnet. Ähnliches lässt sich für die Signale der aliphatischen Protonen feststellen (**42**: 2.32 ppm, **44**: 2.23 ppm). Sie sind nach der Koordination leicht zu tieferem Feld verschoben und weisen sehr breite Signalgruppen auf, die auf unterschiedliche chemische Umgebung der Protonen zurückzuführen sind. Vergleicht man die ^1H -NMR Spektren von Verbindung **43** und **45** untereinander, liegt erwartungsgemäß ein identisches Signalmuster vor. Bei der Platin(II)-Verbindung (**45**) sind allerdings alle Signalgruppen des Nitroso-Liganden sowie die

Tabelle 2.25: NMR Daten [ppm] von **43**, **45** und **25a** (zum Vergleich) ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

^1H -NMR [ppm]								
Verbindung	$\text{H}_9 + \text{H}_{11}$	$\text{H}_8 + \text{H}_{12}$	H_3	H_6	H_4	NH_2 (NO)	NH_2 (N)	CH_2
25a	7.39–7.44	7.18–7.23	8.65	7.05	6.99	–	–	–
43	7.51–7.55	7.33–7.37	7.03	6.60	6.51	5.36	4.50	2.38–2.49
45	7.54–7.59	7.39–7.44	7.13	6.77	6.61	6.36	5.60	2.31–2.47

^{13}C -NMR [ppm]											
Verbindung	C_1	C_2	C_5	C_7	C_{10}	$\text{C}_9 + \text{C}_{11}$	$\text{C}_8 + \text{C}_{12}$	C_3	C_4	C_6	CH_2
25a	141.2	155.2	145.0	135.2	132.5	130.2	126.3	141.2	119.3	114.3	–
43	165.6	154.3	146.6	144.9	131.1	129.9	126.2	119.1	121.8	116.1	46.2, 44.9
45	166.8	151.9	147.6	145.2	131.3	130.0	126.6	120.9	119.3	114.4	47.0, 45.6

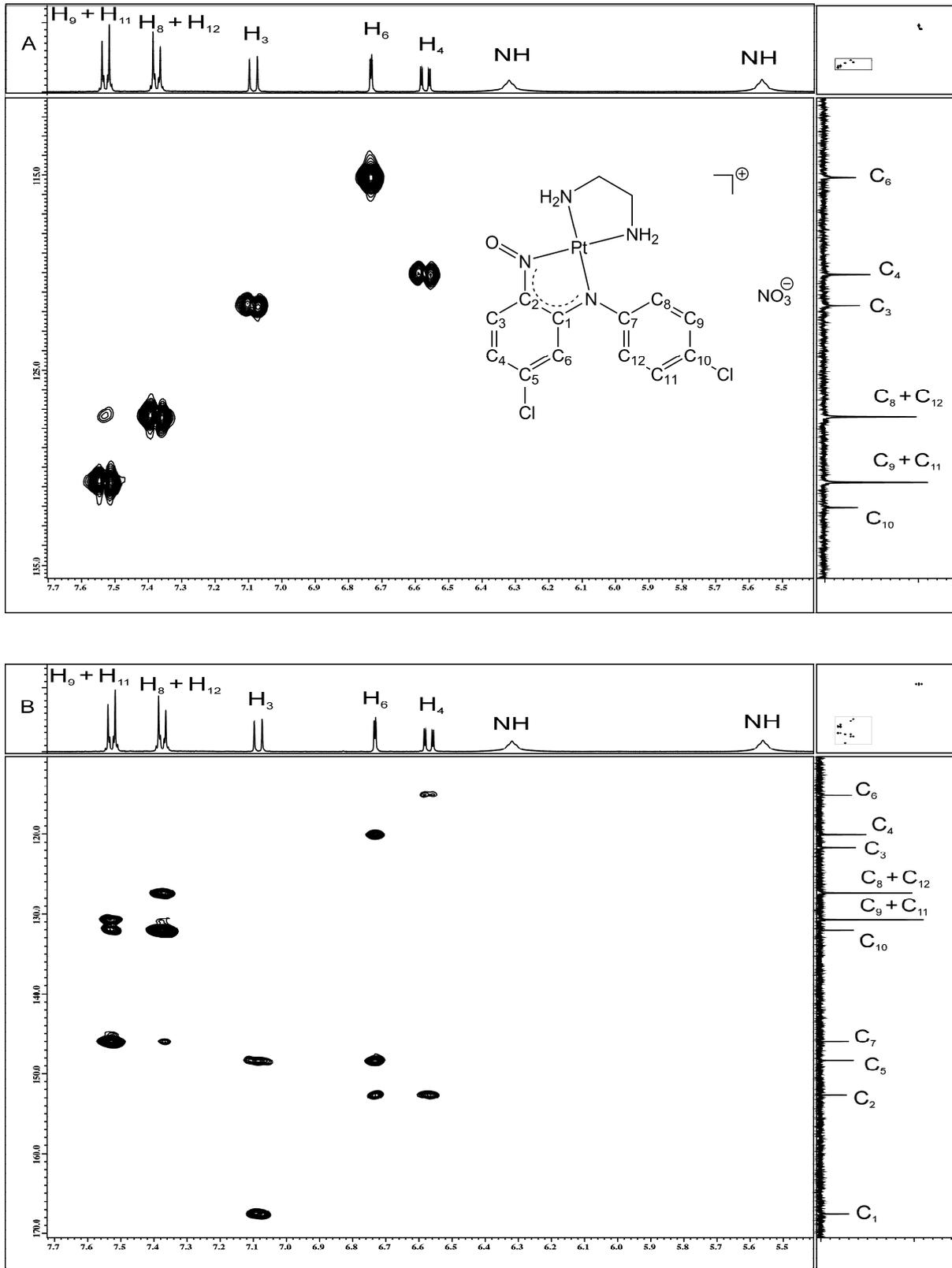


Abbildung 2.27: Ausgewählter Bereich des HMQC- (A) und des HMBC-Spektrums (B) von **45** ($(CD_3)_2SO$).

der Amino-Funktionen des en-Liganden bei etwas höherem Feld zu finden als bei der Palladium(II)-Verbindung (**43**).

In den ^{13}C -NMR Spektren von **43** und **45** fällt im Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von freiem **25a** die starke Verlagerung der Signale von C_1 und C_7 zu tiefem Feld auf; bei C_5 und C_6 fällt dieser Effekt nur schwach aus. Eine starke koordinationsinduzierte Hochfeldverschiebung wird bei C_3 beobachtet. Die Atome C_2 und C_9 – C_{11} des Nitroso-Liganden sowie die in den Komplexen **43** und **45** unterscheidbaren C-Atome des 1,2-Diaminoethan-Liganden (**42**: 47.2 ppm, **44**: 47.4 ppm) weisen dagegen nur eine leichte Signalverlagerung zu hohem Feld auf. Für C_2 ist dieses Resultat durchaus überraschend, da für C_2 bisher in allen Komplexen nach einer Deprotonierung (**35**, **36**, **39** und **41**) eine entgegengesetzte Verschiebung auftrat. Für alle weiteren Signale der Komplexe **43** und **45** lässt sich keine einheitliche Tendenz im Vergleich zu **25a** feststellen.

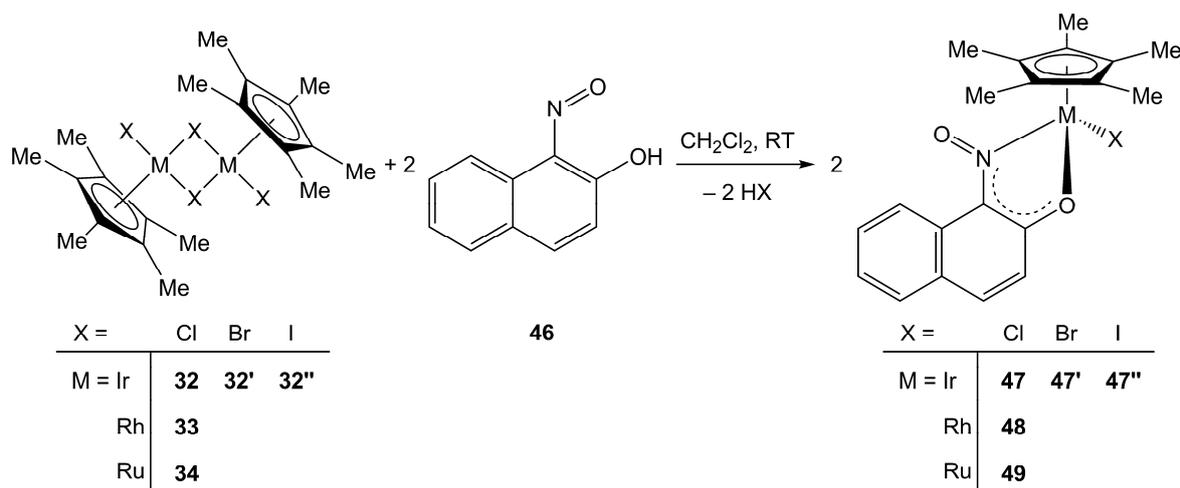
Die IR-Spektren von **43** und **45** zeigen zwischen 3315 und 3096 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$ -Streckschwingungen mittlerer Intensität und von 3075 bis 2889 cm^{-1} mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen unterschiedlicher Intensitäten. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt bei **43** mit Wellenzahlen kleiner als 1597 cm^{-1} und bei **45** kleiner als 1655 cm^{-1} . Die $\nu(\text{N=O})$ Absorptionen weisen im Vergleich zu **25a** (1503 cm^{-1}) nur eine unwesentliche Frequenzerniedrigung auf (**43**: 1500 cm^{-1} , **45**: 1497 cm^{-1}). Auf Grund der Komplexität der Spektren im Bereich zwischen 1270 und 1420 cm^{-1} war eine eindeutige Zuordnung der $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen nicht möglich.

In den Massenspektren im FAB^+ -Modus der Komplexe **43** und **45** fehlt naturgemäß der Molekülpeak $[\text{M}^+]$, der starke Peak für $[\text{M}^+ - \text{NO}_3]$ nach der Abspaltung des Nitrat-Anions belegt das Vorliegen des Kations. Die CHN-Elementaranalysen von **43** und **45** zeigen jeweils eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.2. Darstellung und komplexchemische Umsetzungen von 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthalinen

2.2.1. Einleitung

Die Verbindung 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) wurde bereits 1875 zum ersten Mal in der Literatur erwähnt^[224] und ist ein seit langer Zeit eingesetzter Ligand.^[225] Wegen dessen Fähigkeit, schon mit Spuren von Metall-Ionen Komplexe zu bilden, findet **46** auch breite Anwendung im analytischen Bereich.^[226-230] Im Arbeitskreis LORENZ wurde dieser Ligand unter anderem mit Rhenium(I)-Carbonyl-Verbindungen^[151] zur Reaktion gebracht. Weiterhin gelang vor kurzem die Umsetzung mit Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexen (Schema 2.8)^[231], deren Untersuchung auf *in vitro* Cytotoxizität gegenüber menschlichen Krebszellen zum Teil eine wesentlich höhere Aktivität ergab als für die eingesetzte Referenz *cis*-Platin.^[232]



Schema 2.8: Umsetzung von **46** mit $[\text{IrX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (X = Cl (**32**), Br (**32'**), I (**32''**)) sowie $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **47**, **47'** und **47''** sowie **48** und **49**.^[231, 232]

Ein Ligandensystem, das Merkmale beider vielversprechender Grundkörper, zum einen von 1-Nitroso-2-naphthol (**46**), zum anderen von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen (**25a-m**), enthält sind die 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline, die sich aus **46** darstellen lassen. Der erste Bericht über eine Umsetzung dieser Art, bei der 1-Nitroso-2-naphthol mit Ammoniak zur Reaktion gebracht wurde, geht auf das Jahr 1884 zurück.^[233] Danach wurden 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline vereinzelt in der organischen Synthese bei Zyklisierungsreaktionen zur Darstellung von Imidazol-Derivaten eingesetzt.^[234-239] Eine systematische Untersuchung

und Charakterisierung dieser Verbindungsklasse fand allerdings nie statt. Des Weiteren wurden 2-(Alkylamino)-1-nitrosophthaline nach eingehender Literaturrecherche in der Koordinationschemie noch nie als Liganden eingesetzt. Um entsprechende Vergleichsdaten zu erhalten, wurden die Kristallstrukturen der in Schema 2.8 aufgeführten Ir(III)- und Rh(III)-Verbindungen mit **46** im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch bestimmt und mit den inzwischen ebenfalls vorliegenden Ergebnissen der *in vitro* Cytotoxizitäts-Tests (Kooperation mit Prof. B. NAWROT, Universität Lodz) publiziert.^[232] Weiterhin wurde die beschriebene Synthese auf das vergleichbare Ru(III)-Derivat erweitert. Abbildung 2.28 zeigt die Molekülstrukturen dieser Komplexe (**47–48**).

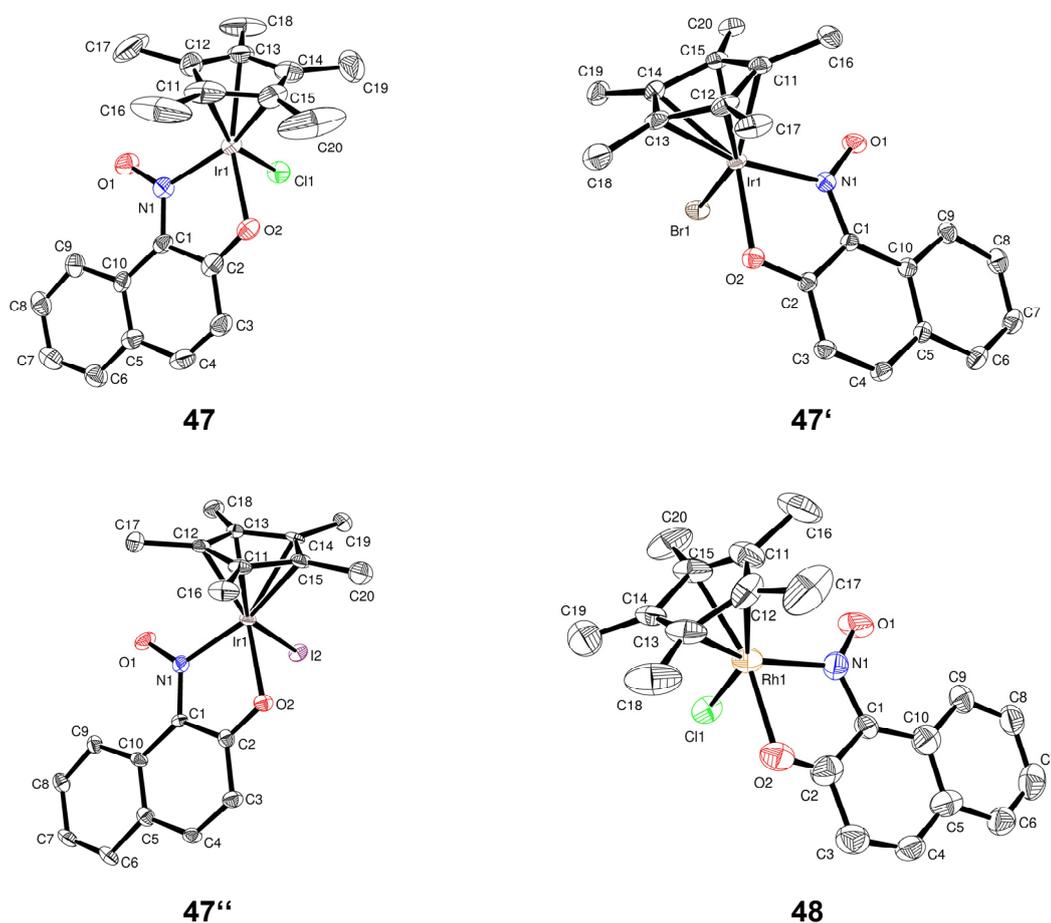
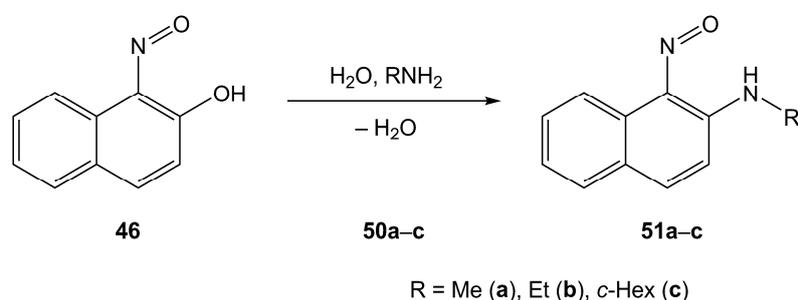


Abbildung 2.28: Molekülstrukturen von **47**, **47'**, **47''** und **48** im Kristall. Der fehlgeordnete Teil des η^5 -C₅Me₅-Liganden in **48** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.2.2. Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline **51a–c**

Zur Darstellung der Liganden **51a–c** gemäß Schema 2.9 wird 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) langsam zu einer Lösung des entsprechenden Aminedukts **50a–c** in Wasser gegeben und bei den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht.^[238] Das Einsetzen der Kondensationsreaktion ist sofort durch eine dunkelgrüne Färbung zu erkennen. Bereits nach wenigen Minuten ist die Ausbildung eines grünen Niederschlags zu beobachten. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und das Reaktionsprodukt am nächsten Tag abgenutscht und mit dest. Wasser gewaschen. Die Reinigung des Produkts erfolgt nach FISCHER *et al.*^[234] durch Lösen in 2 molarer Salzsäure und Abfiltrieren des nicht umgesetzten, unlöslichen Edukts **46**. Der Ligand wird durch Zugabe von verdünntem Ammoniak wieder ausgefällt, abgenutscht und mit dest. Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation in Methanol wird das analysenreine Produkt bei 45 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **51a–c** als dunkelgrüne, luftstabile Kristalle, die gute Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder Aceton und schlechte Löslichkeit in unpolaren Solvenzien wie Pentan aufweisen.



Schema 2.9: Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline **51a–c** aus **46** und den primären Aminen **50a–c**.^[234, 238]

Da die 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline **51a–c** in der von TOJA *et al.* beschriebenen Umsetzung^[238] als Zwischenstufen weder speziell gereinigt, noch genauer untersucht wurden, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit einer vollständigen spektroskopischen Charakterisierung unterzogen.

2.2.2.1. Molekülstrukturen von 46 und 51a und c

Da für 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) nur ein unvollständiger Datensatz von SAARINEN *et al.*^[240] aus dem Jahr 1978 zur Verfügung stand, wurde dessen Kristallstruktur erneut röntgenographisch bestimmt. **46** kristallisiert als gelb-braune Plättchen mit vier Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle und der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Abkühlen einer warmen, gesättigten Lösung in CHCl_3 . In Abbildung 2.29 ist die Molekülstruktur von **46** im Kristall abgebildet. Die

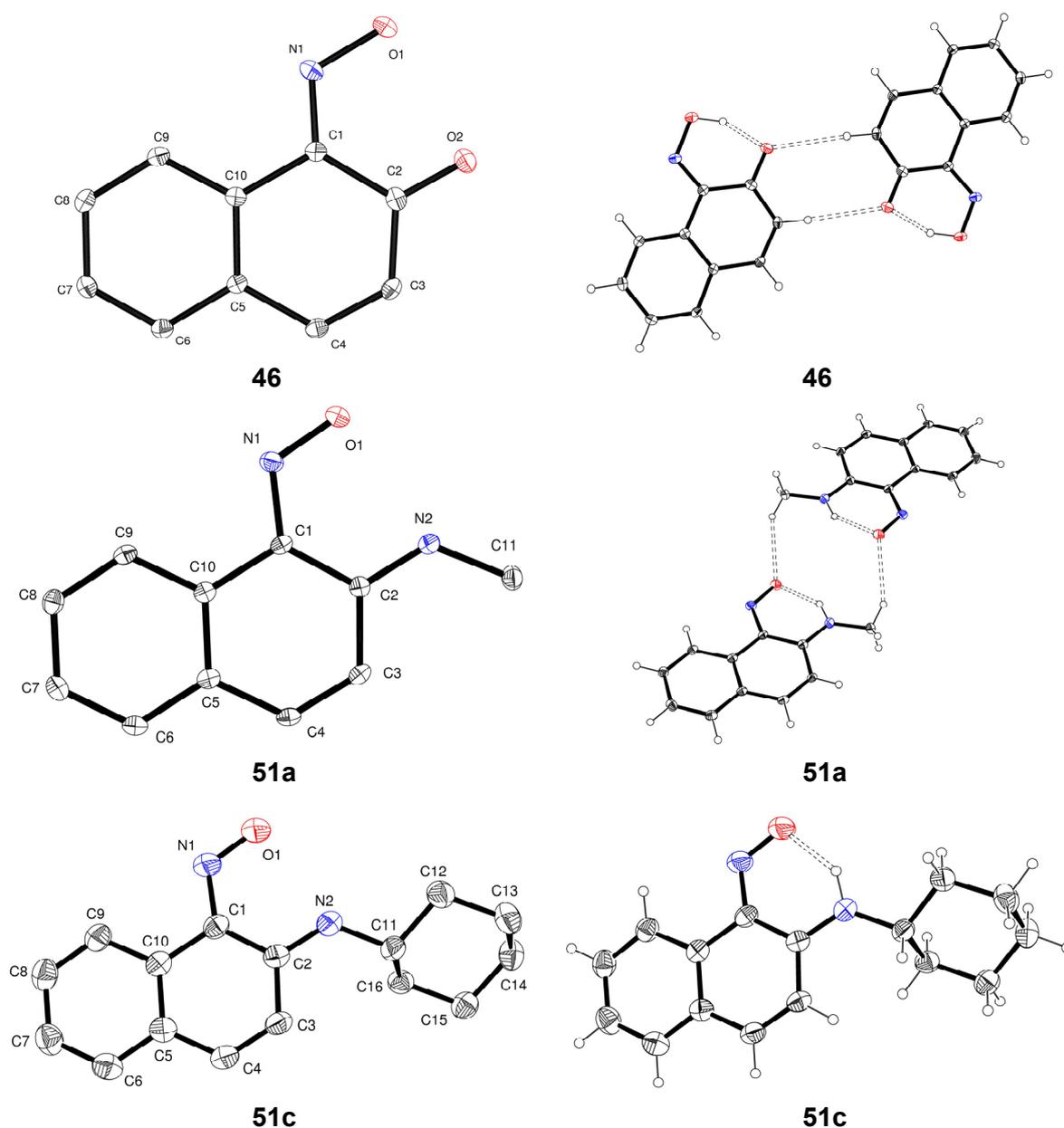


Abbildung 2.29: Molekülstrukturen von **46** und **51a, c** im Kristall ohne Wasserstoffbrücken (links) und mit Wasserstoffbrücken (rechts).

Verbindungen **51a**, **c** kristallisieren beide als grüne Plättchen mit zwei Formeleinheiten in einer triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristallisation von **51a** erfolgte durch langsames Abkühlen einer warmen gesättigten Lösung in Methanol, während für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Kristalle von **51c** bereits während dessen Synthese in der wässrigen Reaktionslösung über Nacht entstanden. Die Molekülstrukturen von **51a**, **c** sind ebenfalls in Abbildung 2.29 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **46** und **51a**, **c** sind in Tabelle 2.26 zusammengefasst.

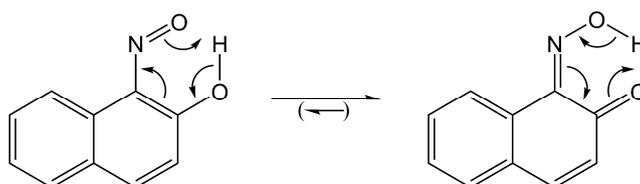


Abbildung 2.30: Tautomeren-Gleichgewicht zwischen 1-Nitroso-2-naphthol (links) und 1,2-Naphthoquinon-1-oxim (rechts).

Wie erwartet kristallisiert **46** nicht in seiner Nitroso-Form, sondern als 1,2-Naphthoquinon-1-oxim und bestätigt damit die von SAARINEN *et al.* bestimmte Struktur.^[240] Abbildung 2.30 zeigt das theoretische Gleichgewicht zwischen Nitroso-Form (links) und Oxim-Form (rechts) von **46**. Nach früheren spektroskopischen Untersuchungen^[241, 242] und aktuellen *ab initio*-Berechnungen^[243, 244] liegt **46** im Gegensatz zu 2-Nitroso-1-naphthol in Lösung und im Festkörper ausschließlich als 1,2-Naphthoquinon-1-oxim vor. In der röntgenographisch bestimmten Struktur der Oxim-Form liegen die NOH- und die CO-Gruppe in *syn*-Position und werden durch eine starke *intra*-molekulare Wasserstoffbrücke in der Ebene des

Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **46** und **51a**, **c**.

Bindungslängen [Å]										
Vbdg.	O1-N1	N1-C1	O2/N2-C2	N1-C11	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C10	C1-C10
46	1.363(2)	1.313(2)	1.250(2)	-	1.485(2)	1.443(2)	1.345(2)	1.454(2)	1.408(2)	1.470(2)
51a	1.294(2)	1.355(2)	1.325(2)	1.459(2)	1.443(2)	1.437(2)	1.346(2)	1.441(2)	1.413(2)	1.458(2)
51c	1.285(4)	1.350(5)	1.335(5)	1.458(5)	1.427(5)	1.440(5)	1.339(5)	1.426(5)	1.414(5)	1.451(5)

Winkel [°]							Torsionswinkel [°]			
Vbdg.	O1-N1-C1	N1-C1-C10	N1-C1-C2	O2/N2-C2-C1	O2/N2-C2-C3	C2-N2-C11	O1-N1-C1-C2	N1-C1-C2-O2/N2		
46	117.6(2)	116.6(2)	124.0(2)	120.1(2)	122.0(2)	-	-1.9(2)	2.5(2)		
51a	117.9(2)	115.2(2)	125.2(2)	119.7(2)	121.6(2)	125.9(2)	-0.9(2)	1.0(2)		
51c	117.8(3)	115.1(3)	125.2(4)	120.6(4)	120.8(4)	126.4(4)	-2.8(6)	-0.2(6)		

aromatischen Systems stabilisiert. Die Oxim-Struktur von **46** wird durch eine relativ lange N1-O1-Bindung sowie durch die kurze C1-N1-Bindung bestätigt. Ein weiteres Indiz hierfür ist auch die wesentlich kürzere C3-C4-Bindung im Vergleich zur C1-C2-Bindung (Tabelle 2.26).

Vergleicht man die strukturellen Daten von **46** mit denen der Reaktionsprodukte **51a** und **c**, fällt vor allem die stark verkürzte N1-O1-Bindung auf und die damit zusammenhängende Verlängerung der C1-N1-Bindung auf. Dies belegt im Gegensatz zu **46** eindeutig die Nitroso-Natur der NO-Gruppe in **51a**, **c**. Der Austausch des Sauerstoffs der Naphthoquinon-Einheit durch ein sekundäres Amin führt erwartungsgemäß zu einer Verlängerung der entsprechenden Bindung zu C2 und einer Verkürzung der C1-C2-Bindung. Ebenso verkürzen sich die C1-C10- sowie die C4-C5-Bindung leicht. Der Einfluss der Substitution der funktionellen Gruppen auf die weiteren C-C-Bindungen des aromatischen Systems ist uneinheitlich und meist im Bereich der Standardabweichung. Ähnliches ist für die Winkel, die die funktionellen Gruppen mit dem Ringsystem einschließen, zu beobachten. Der einzige messbare Effekt zeigt sich bei der Stellung der Nitroso-Gruppe. Nach Kondensation und der damit verbundenen Modifikation der *intra*-molekularen Wasserstoffbrücke ist sie von der Amin-Funktion in **51a**, **c** etwas weiter weg geneigt als vom Sauerstoff in **46**. Dies äußert sich in einer leichten Verkleinerung des N1-C1-C10-Winkels und in einer geringen Aufweitung des N1-C1-C2 Winkels. Zusätzlich zu den *intra*-molekularen Wasserstoffbrücken treten bei **46** und **51a** noch schwächere *inter*-molekulare Wasserstoffbrücken auf, die die Ausrichtung der Moleküle im Kristallgitter zueinander beeinflussen (Abbildung 2.29 / rechts). Die Daten der Brückenbindungen für **46** und **51a**, **c** sind in Tabelle 2.27 zusammengefasst. Bei **46** führen diese Wechselwirkungen im Kristall zur Ausbildung von Schichten, wobei zwei unterschiedliche Parallel-Ausrichtungen der molekularen Einheiten beobachtet werden, die mit einem Winkel von 88.8° beinahe senkrecht zueinander stehen. Bei **51a** zeigt sich

Tabelle 2.27: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von **46** und **51a** und **c** im Kristall. (Bindungslängen [Å] und -winkel [°]).

Verbindung	D-H-A	d(D-H)	d(H-A)	d(D-A)	∠(D-H-A)
46	O1-H1...O2	0.97(2)	1.59(2)	2.506(2)	156.3(14)
	C3-H3...O2 #1	0.95	2.55	3.495(2)	176.1
51a	N2-H2...O1	0.90(2)	1.78(2)	2.549(2)	142.1(13)
	C11-H11B...O1 #2	0.98	2.51	3.382(2)	147.6
51c	N2-H2...O1	0.95(5)	1.74(5)	2.551(4)	141(5)

Symmetrieschlüssel: #1 $-x+2, -y, -z$; #2 $-x, -y+1, -z+2$

ebenfalls eine Ausrichtung der molekularen Einheiten in parallelen Schichten, sie ist allerdings auf eine Raumrichtung beschränkt. Bei **51c** konnten keine zusätzlichen *inter-*molekularen Wechselwirkungen identifiziert werden.

2.2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung von **51a–c**

Die Verbindungen **51a–c** wurden durch NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Ausgewählte aus den ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen resultierende chemische Verschiebungen sind in Tabelle 2.28 zusammengefasst. Abbildung 2.31 zeigt jeweils einen ausgewählten Bereich eines typischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums für diese Ligandenklasse im Vergleich zu den Spektren von **46** am Beispiel von **51a**.

Die ^1H -NMR Spektren von **51a–c** zeigen wie erwartet eine nahezu identische Signalverteilung im aromatischen Bereich. Das Amino-Proton der Liganden ist im Vergleich zum Oxim-Proton von **46** hochfeldverschoben und zeigt eine Tendenz zu tieferem Feld mit wachsender Größe des Alkylrests von **a** nach **c**. Alle Protonen-Signale des Naphthalin-Körpers bis auf H_7 weisen nach der Umsetzung eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld auf. Für H_7 ist auf Grund von Überlagerungen keine eindeutige Aussage zu treffen. Für H_3 ist ebenfalls ein Trend zu tieferem Feld mit steigender Größe des Alkylrests am Stickstoff festzustellen. Die Protonen dieses gesättigten Rests werden je nach Verbindung zwischen 1.30

Tabelle 2.28: Ausgewählte NMR Daten [ppm] der Verbindungen **51a–c** und **46** (zum Vergleich) (CDCl_3).

^1H -NMR [ppm]							
Verbindung	OH/NH	H_9	H_4	H_6	H_8	H_7	H_3
46	17.45	8.29	7.68		7.45–7.55		6.55
51a	14.55	9.09	7.77		7.61–7.67	7.42–7.48	6.95
51b	14.63	9.09	7.77	7.64	7.61–7.67	7.42–7.48	6.97
51c	14.95	9.07	7.74	7.63	7.60–7.65	7.42–7.47	7.01

^{13}C -NMR [ppm]										
Verbindung	C_1	C_4	C_2	C_{10}	C_8	C_6	C_5	C_7	C_9	C_3
46	144.9	148.0	183.0	130.8	129.8	129.8	128.7	131.1	123.2	125.9
51a	148.2	142.4	139.6	134.7	130.5	129.0	126.1	126.0	120.9	114.2
51b	148.0	142.3	138.5	134.8	130.4	128.9	126.1	125.9	120.9	114.4
51c	147.9	142.0	137.9	134.9	130.3	128.8	126.0	125.9	120.9	114.9

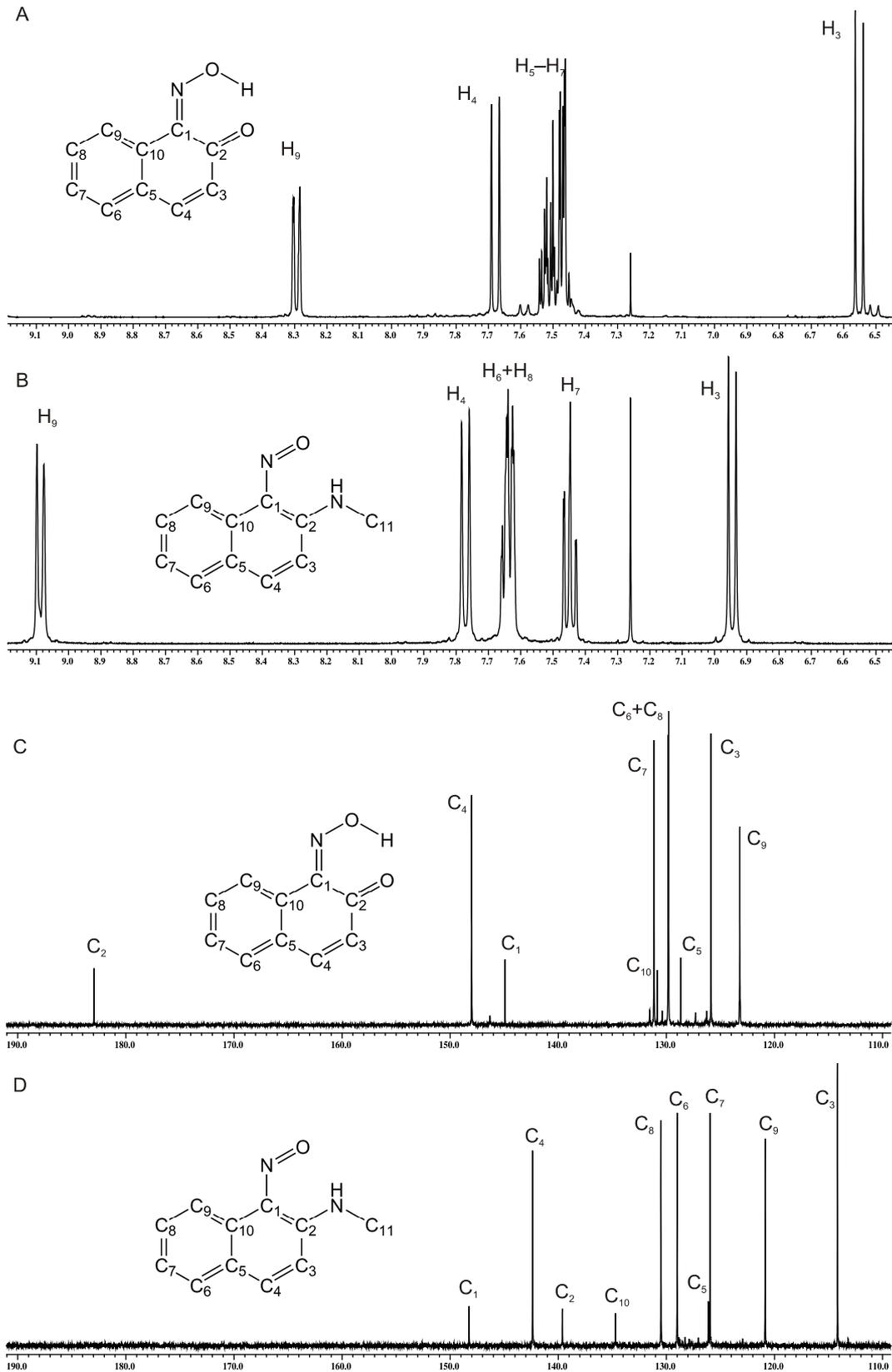


Abbildung 2.31: Ausgewählter Bereich der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von **46** (A, C; CDCl_3) und **51a** (B, D; CDCl_3) bei Raumtemperatur.

und 3.81 ppm detektiert. Alle Signale liegen damit im erwarteten Bereich für die Verbindungsklasse, wobei sich die auffällige Tieffeldlage von H₉ durch den Einfluss der Oxim- bzw. Nitroso-Gruppe erklären lässt.

Die ¹³C-NMR Spektren von **51a–c** weisen ebenfalls ein vergleichbares Singalmuster auf. Die stärkste durch die Umsetzung hervorgerufene Verlagerung erfährt erwartungsgemäß C₂, dessen Signal durch den Austausch der funktionellen Gruppe um etwa 44 ppm zu hohem Feld verschoben detektiert wird. Bis auf C₁, C₈ und C₁₀, deren Signale im Vergleich zu **46** bei geringfügig tieferem Feld liegen, weisen alle übrigen Signale des Naphthalin-Systems eine Hochfeldverschiebung unterschiedlicher Stärke auf. Eine leichte Tendenz der Signale zu höherem Feld von **51a** nach **c** weisen C₁, C₂, C₄, C₆ und C₈ auf. Ein gegenläufiger Trend ist bei C₃ und C₁₀ zu beobachten. Alle übrigen C-Atome des Naphthalin-Gerüsts werden in **51a–c** bei nahezu identischen ppm-Werten detektiert. Die Signale der Alkylreste sind zwischen 14.5 und 50.9 ppm zu finden und liegen damit im Erwartungsbereich.

Die Verbindungen **51a–c** wurden darüber hinaus durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Die IR-Spektren in KBr zeigen teils intensive Banden der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen im Bereich zwischen 3047 cm⁻¹ und 2822 cm⁻¹. Eine zweifelsfreie Identifikation der $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen ist wie schon bei den Verbindungen **25a–m** auf Grund der *intra*-molekularen Wasserstoffbrücken nicht möglich, da diese abgeschwächt und von den $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen überlagert werden. Der *Fingerprint*-Bereich von **51a–c** beginnt unterhalb von 1624 cm⁻¹ und weist zahlreiche intensive Absorptionen auf. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Zuordnung nur für die $\nu(\text{N=O})$ -Schwingung möglich, die um 1450 cm⁻¹ detektiert wird. Dies liegt etwas unter dem nach GOWENLOCK *et al.* erwarteten Bereich von 1513–1488 cm⁻¹, [35, 168, 169] ist aber konsistent mit den im Vergleich zu **25a–m** längeren N-O-Bindungen in **51a–c**.

Die UV/Vis Spektren der Verbindungen **51a–c** zeigen vier Absorptionen im UV-Bereich. Die Maxima um 266 nm und bei 303 nm mit Schulterbildung um 313 nm werden π - π^* -Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet. Das Maximum bei 368 nm wird durch

Tabelle 2.29: UV/Vis Absorptionen von **51a–c** (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [L/mol cm]).

Verbindung	UV	visible
51a	262 (11300), 303 (5500), sh 312 (5100), 368 (6600)	448 (8200), sh 462 (8200)
51b	266 (12600), 303 (6400), sh 313 (5900), 368 (7100)	445 (8700), sh 462 (8600)
51c	266 (10800), 303 (5100), sh 313 (4600), 369 (5900)	446 (7600), sh 460 (7400)

2.2.3.1. Molekülstrukturen von 52a–c

Die Komplexe **52a–c** kristallisieren als rote (**a**, **c**) bzw. schwarze (**b**) Stäbchen in einer orthorhombischen (**a**, **b**) bzw. monoklinen (**c**) Elementarzelle und den Raumgruppen $Pbca$ (**a**), $Fdd2$ (**b**) oder $P2_1/c$ (**c**). Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Aceton-Lösungen der Verbindungen. Die Molekülstrukturen von **52a–c** im Kristall sind in Abbildung 2.32 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.30 zusammengefasst. Bei den hier vorgestellten Re(I)-Komplexen ist das Zentralatom verzerrt oktaedrisch konfiguriert. Die Koordinationssphäre besteht jeweils aus drei *facial* angeordneten Carbonyl-Liganden, einem Chlorido-Liganden und dem N,N' -Chelatliganden. Die festgestellten Re-CO und Re-X (X = Cl, Br)-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für *fac*-Re(CO)₃X-Komplexe mit quinoidem Ligandensystem^[176, 183], da

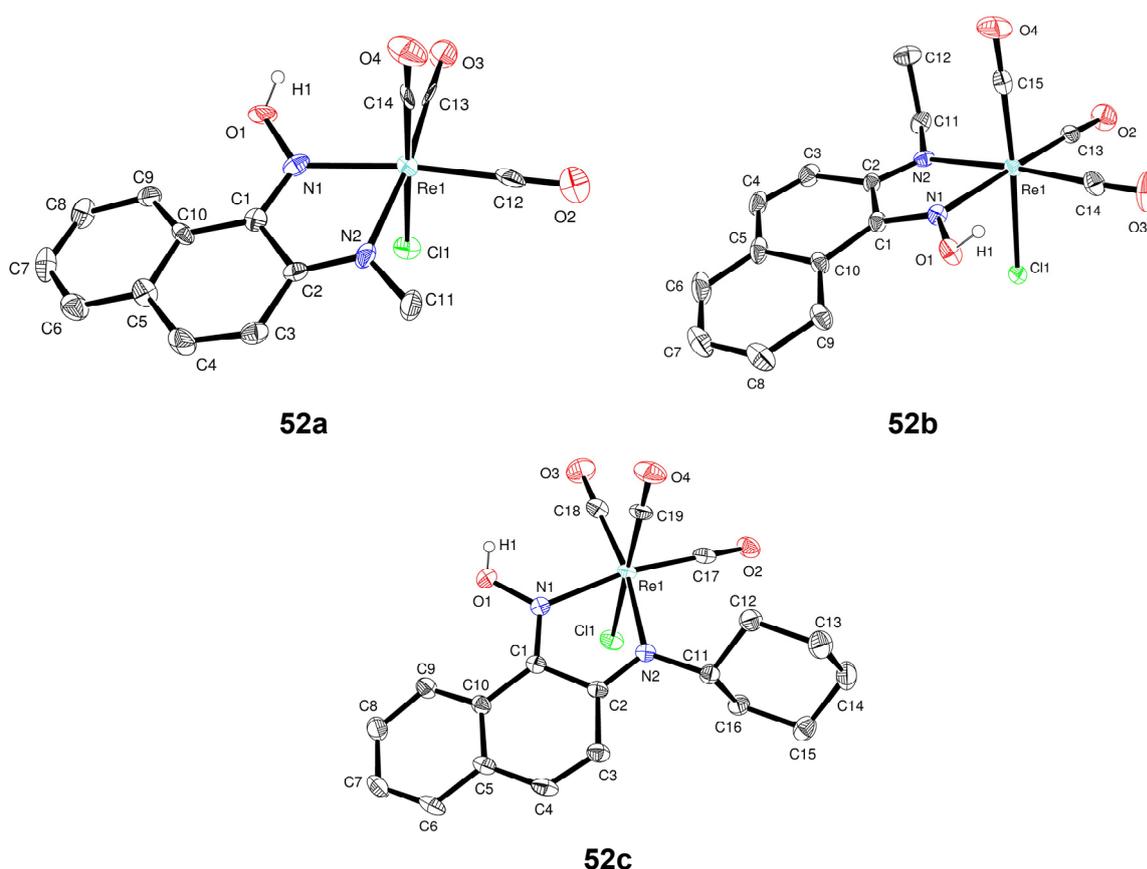


Abbildung 2.32: Molekülstrukturen von **52a–c** im Kristall (ein Acetonmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit bei **52c** nicht dargestellt).

Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **52a–c** und **51a, c** (zum Vergleich).

Bindungslängen [Å]										
Vbdg.	Re-C(<i>t</i> N1)	Re-C(<i>t</i> N2)	Re-C(<i>t</i> Cl)	Re-Cl	Re-N1	Re-N2	O1-N1	N1-C1	N2-C2	C1-C2
51a	–	–	–	–	–	–	1.294(2)	1.355(2)	1.325(2)	1.443(2)
51c	–	–	–	–	–	–	1.285(4)	1.350(5)	1.335(5)	1.427(5)
52a	1.922(8)	1.912(8)	1.883(7)	2.483(2)	2.110(5)	2.122(5)	1.375(6)	1.325(7)	1.318(8)	1.488(8)
52b	1.919(5)	1.932(4)	1.895(5)	2.478(2)	2.136(3)	2.137(3)	1.378(4)	1.302(5)	1.298(5)	1.492(6)
52c	1.928(4)	1.911(5)	1.910(4)	2.468(1)	2.127(3)	2.153(3)	1.378(4)	1.309(4)	1.307(4)	1.491(5)

Winkel [°]							Torsionswinkel [°]			
Vbdg.	N1-Re-N2	N1-Re-C(<i>t</i> N2)	N2-Re-C(<i>t</i> N1)	N1-Re-Cl	N2-Re-Cl	N1-C1-C2	N2-C2-C1	N1-Re-N2-C2	O1-N1-C1-C2	N1-C1-C2-N2
51a	–	–	–	–	–	125.2(2)	119.7(2)	–	–0.9(2)	1.0(2)
51c	–	–	–	–	–	125.2(4)	120.6(4)	–	–2.8(6)	–0.2(6)
52a	73.9(2)	97.3(2)	101.7(3)	84.6(2)	83.8(2)	110.3(5)	116.8(6)	9.2(4)	–174.5(5)	–3.6(8)
52b	72.7(2)	100.9(2)	101.4(2)	82.02(9)	85.6(2)	110.9(4)	115.9(4)	–0.5(3)	179.4(3)	10.8(5)
52c	73.2(2)	97.1(2)	101.0(2)	81.95(9)	84.81(8)	111.2(3)	116.4(3)	14.1(2)	–175.1(3)	–9.0(5)

die Liganden wie schon bei den Komplexreihen **29–30** bei der Koordination an das Re(I)-Zentrum ebenfalls eine Tautomerisierung durchlaufen. Das Amino-Proton wandert an den Sauerstoff der Nitroso-Gruppe, um die Oxim-Funktion zu bilden, während sich der *ortho*-quinoide Anteil des Ringsystems verstärkt. Auch bei **52a–c** werden für die Re-CO-Bindungen in *trans*-Position zum Chelatliganden (Re-C(*t*N1) und Re-C(*t*N2)) etwas größere Werte festgestellt als für die *trans*-Position zum Chlorido-Liganden (Re-C(*t*Cl)). Dies liegt an den π -Akzeptor-Eigenschaften der N,N' -Chelatliganden, welche die π -Rückbindung in die antibindenden Orbitale der *trans*-ständigen CO-Liganden schwächen und somit die Re-CO-Bindung verlängern. Im Vergleich zu den *fac*-Re(CO)₃Cl-Komplexen der Reihe **29** werden bei **52a–c** allerdings jeweils geringfügig kürzere Re-C-Bindungen festgestellt. Die Re-N Bindungslängen bei **52a–c** sind praktisch identisch mit denen der Komplexreihen **29–30** und stehen in vergleichbarem Verhältnis zu den bereits in Abschnitt 2.1.3.1 diskutierten literaturbekannten Verbindungen.^[142, 176, 184-187]

Durch die Koordination an das Re(I)-Zentrum und die dabei verursachte Tautomerisierung durchläuft das Ligandensystem der 2-(Alkylamino)-1-nitrosophthaline **51a–c** einen strukturellen Wandel, der durch kürzere N1-C1- und N2-C2-Bindungen und deutlich längere N1-O1- sowie C1-C2-Bindungen geprägt ist (Tabelle 2.30). Dies führt allerdings nicht zur Ausbildung eines eindeutig *ortho*-quinoide Systems wie bei den Komplexreihen **29–31**, da

die C5-C10-Bindung mit jeweils ca. 1.41 Å zwar kürzer als die C1-C10- (**52a**: 1.448(7) Å, **52b**: 1.465(6) Å, **52c**: 1.464(5) Å) und die C4-C5-Bindung (**52a**: 1.480(9) Å, **52b**: 1.445(6) Å, **52c**: 1.452(5) Å) ist, aber bei weitem nicht auf das Niveau der C3-C4-Bindungslänge (**52a**: 1.340(8) Å, **52b**: 1.321(6) Å, **52c**: 1.329(5) Å) verkürzt wird. Der Grund hierfür ist der zweite Ring des Naphthalin-Gerüsts, der Elektronendichte aus dem System abzieht und nach der Anlagerung kürzere C5-C6- und C7-C8-Bindungen aufweist. Die Verkürzungen der anderen C-C-Bindungen sind uneinheitlich.

Die Koordination des N,N' -Chelatliganden erfolgt über die Ausbildung eines nur gering von der Planarität abweichenden 5-gliedrigen Metallzyklus, der einen *bite-angle* von ca. 73° aufweist (Tabelle 2.30). Dies und die Winkel zwischen dem N,N' -Chelatsystem und den äquatorialen Carbonyl-Liganden, die erheblich von 90° abweichen, lassen die Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre erkennen. Weiterhin liegen die N1-Re-Cl- und N2-Re-Cl-Winkel deutlich unter 90° und belegen damit eine Neigung der axialen Cl-Liganden zur äquatorialen Ebene. Die Verzerrung beschränkt sich allerdings nicht nur auf das Re(I)-Zentrum, auch der Chelatligand wird durch die Komplexbildung erheblich beeinflusst. Der N2-C2-C1-Winkel sinkt von etwa 120° im unkoordinierten Liganden auf rund 116° in **52a–c**. Der Winkel, den die Nitrogruppe mit dem Naphthalin-Gerüst einschließt (N1-C1-C2), fällt sogar noch stärker von etwa 125° auf nur noch ca. 111° in den Komplexen.

Tabelle 2.31: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von **52a–c** im Kristall. (Bindungslängen [Å] und -winkel [°]).

Verbindung	D-H-A	d(D-H)	d(H-A)	d(D-A)	∠(D-H-A)
52a	O(1)-H(1)...Cl(1)#1	0.84	2.18	3.021(5)	174.8
52b	O(1)-H(1)...Cl(1)#2	0.74(4)	2.31(4)	3.031(4)	165(4)
52c	O(1)-H(1)...O(5)#3	0.73(5)	1.95(5)	2.671(5)	171(6)

Symmetrieschlüssel: #1 $-x+1/2, y+1/2, z$; #2 $-x+1/2, -y, z-1/2$; #3 $x-1, y, z$

Durch die Anordnung der molekularen Einheiten im Kristallgitter resultiert für **52a, b** eine Kettenstruktur. Die Verknüpfung der einzelnen Moleküle erfolgt dabei über Wasserstoffbrücken zwischen dem Oxim-Proton einer Einheit und dem Chlorido-Liganden der nächsten Einheit. Dabei fällt auf, dass sich bei **52a** die beiden entstandenen Enantiomere in der Kette jeweils abwechseln, bei **52b** dagegen zwei parallel Ketten mit jeweils nur einem der Enantiomere ausbilden. Im Kristallgitter von **52c** ist die direkte Wechselwirkung der

molekularen Einheiten über Wasserstoffbrücken durch das eingelagerte Acetonmolekül unterbrochen, da dessen Sauerstoff-Atom in einer Brückenbindung als Akzeptor für das Oxim-Proton auftritt. Die Daten der Wasserstoffbrücken für **52a–c** sind in Tabelle 2.31 zusammengefasst.

2.2.3.2. Spektroskopische Charakterisierung von **52a–c** und **53a**

Die Komplexe **52a–c** und **53a** wurden durch NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Einige ausgewählte Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen sind in Tabelle 2.32 zusammengefasst.

In den ^1H -NMR-Spektren von **52a–c** und **53a** zeigt das breite Signal des Oxim-Protons eine starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Amino-Proton in **51a–c**. Eine leichte Verschiebung zu hohem Feld ist auch für H_4 zu beobachten. Tieffeldverschiebungen werden dagegen für die Signale von H_3 , H_6 , H_7 und H_9 detektiert. Die schon bei **51a–c** für das „aromatische Proton“ H_9 beobachtete, eher ungewöhnliche Lage (weit im Tieffeld) wird also durch die Koordination noch verstärkt. Dies lässt sich durch die Annäherung des Sauerstoffs

Tabelle 2.32: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von **52a–c** und **53a** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) sowie **51a–c** (CDCl_3) (zum Vergleich).

^1H -NMR [ppm]							
Verbindung	OH/NH	H_9	H_6	H_7	H_8	H_4	H_3
51a	14.55	9.09	7.61–7.67	7.42–7.48	7.61–7.67	7.77	6.95
51b	14.63	9.09	7.64	7.42–7.48	7.61–7.67	7.77	6.97
51c	14.95	9.07	7.63	7.42–7.47	7.60–7.65	7.74	7.01
52a	12.79	9.19–9.23	7.74	7.70	7.65	7.52	7.28
52b	12.82	9.20–9.24	7.74	7.70	7.65	7.52	7.28
52c	12.77	9.19–9.24		7.61–7.73		7.49	7.43
53a	12.79	9.22–9.26	7.75	7.70	7.66	7.53	7.31

^{13}C -NMR [ppm]											
Verbindung	C_2	C_1	C_4	C_7	C_5	C_9	C_8	C_6	C_{10}	C_3	C_{11}
51a	139.6	148.2	142.4	126.0	126.1	120.9	130.5	129.0	134.7	114.2	28.7
51b	138.5	148.0	142.3	125.9	126.1	120.9	130.4	128.9	134.8	114.4	37.1
51c	137.9	147.9	142.0	125.9	126.0	120.9	130.3	128.8	134.9	114.9	50.9
52a	166.6	154.3	139.4	133.4	133.4	133.3	131.6	131.2	126.2	117.4	47.5
52b	166.1	154.7	139.6	133.4	133.4	133.3	131.5	131.1	126.4	117.3	55.2
52c	166.7	155.9	139.9	133.4	133.5	133.3	131.5	130.9	126.5	118.4	65.9
53a	166.4	154.3	139.2		133.3	133.2	131.5	131.1	126.2	117.3	47.7

der Oxim-Gruppe an H₉ erklären, der vor der Komplexbildung als Nitroso-Sauerstoff noch in die entgegengesetzte Richtung zum Amino-Proton geneigt war. Das Signal von H₈ weist keine koordinationsinduzierte Verschiebung auf. Insgesamt wird für die Komplexe **52a–c** und **53a** im aromatischen Bereich des ¹H-NMR Spektrums erwartungsgemäß ein vergleichbares Signalmuster detektiert, das durch die wechselnden Substituenten am Amino-Stickstoff N2 weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Signale der Alkylreste werden in den Spektren von **52a–c** und **53a** zwischen 1.26 und 4.53 ppm beobachtet und weisen, insoweit sie einzeln zu identifizieren sind, im Vergleich zu denen der freien Liganden **51a–c** eine Verschiebung zu tiefem Feld auf.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **52a–c** und **53a** ist im Vergleich zu **51a–c** für beinahe alle Signale eine koordinationsinduzierte Tieffeldverschiebung zu beobachten. Besonders stark fällt sie für C₂ mit 28.8 ppm in **52c** aus. Eine schwache bzw. mäßige Hochfeldverschiebung wird nur bei den Signalen von C₄ bzw. C₁₀ detektiert. Zusätzlich lässt sich für C₁, C₂ und C₁₀ sowie für die C-Atome der Alkylreste eine Tendenz zu tieferem Feld mit wachsender Größe der Alkylreste von **52a** nach **52c** feststellen. Ein leichter Trend zu höherem Feld in der Reihe von **52a** nach **52c** zeigt sich nach der Koordination nur für das Signal von C₆. Die C-Atome der Alkylreste werden je nach Komplex zwischen 15.2 und 65.9 ppm beobachtet; die jeweils drei Carbonyl-Signale liegen wie erwartet zwischen 182.8 und 200.0 ppm.

Die IR-Spektren in CH₂Cl₂ der hier vorgestellten Komplexe **52a–c** und **53a** weisen jeweils drei intensive ν(C≡O)-Streckschwingungen der Carbonyl-Liganden auf (Tabelle 2.33). Dies entspricht der Erwartung, da trotz *facialer* Anordnung der Carbonyl-Liganden im Komplex C₁-Symmetrie vorliegt. Im Vergleich zu den Edukten **26** und **27** liegt eine Frequenzerniedrigung der ν(C≡O)-Banden vor, die auf die σ-Donor-Eigenschaften des

Tabelle 2.33: ν(CO)-Daten [cm⁻¹] in den IR-Spektren (CH₂Cl₂) der Komplexe **52a–c** und **53a** sowie der Edukte **26** und **27** (zum Vergleich).

Verbindung	ν(C≡O)		
26 (Re(CO) ₅ Cl)	2156 (A ₁)	2046 (A ₁)	1985 (E)
27 (Re(CO) ₅ Br)	2154 (A ₁)	2046 (A ₁)	1988 (E)
52a	2026	1937	1914
52b	2026	1936	1913
52c	2025	1934	1911
53a	2027	1939	1916

Chelat-Liganden zurückzuführen ist. Dies führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Re-Zentrum und damit zu einer stärkeren π -Rückbindung in die antibindenden Orbitale der C-O-Bindung. Beim Vergleich der Komplexe untereinander fällt die Tendenz zu kleineren Wellenzahlen mit wachsender Größe des Alkylrests von **52a** nach **52c** auf. Dies lässt auf höhere σ -Donor-Eigenschaften des Liganden **51c** im Vergleich zu **51a, b** schließen.

Die IR-Spektren in KBr weisen für die Komplexe **52a–c** zwischen 3049 und 3060 cm^{-1} breite $\nu(\text{O-H})$ -Banden auf; für **53a** liegt sie bei 3101 cm^{-1} . Mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen werden von 3055 bis 2855 cm^{-1} detektiert. Im Gegensatz zu den Messungen in CH_2Cl_2 werden in KBr auf Grund von Packungseffekten allerdings nicht immer die erwarteten drei, sondern bei **52a** sogar vier $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden beobachtet. Der sog. *Fingerprint*-Bereich der Verbindungen **52a–c** und **53a** beginnt mit Wellenzahlen kleiner als 1620 cm^{-1} . Die Zuordnungen der $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen erfolgt analog zu den Komplexreihen **29–31** anhand von literaturbekannten Oxim- bzw. Oximin-Übergangsmetall-Komplexen^[189-193]: eine Absorptionsbande um 1615 cm^{-1} wird der $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingung des Imin-Fragments zugeschrieben, während die $\nu(\text{C=N})$ -Bande des Oxim-Fragments zwischen 1569 und 1578 cm^{-1} detektiert wird. Ebenso lässt sich die $\nu(\text{N-O})$ -Absorption für die Komplexe **52a–c** und **53a** zwischen 1036 und 1061 cm^{-1} lokalisieren und liegt damit im erwarteten Bereich.

Die UV/Vis spektroskopische Untersuchung der Komplexe **52a–c** und **53a** in CH_2Cl_2 ergab lediglich zwei Hauptabsorptionen. Ein Maximum liegt jeweils im UV-Bereich und wird

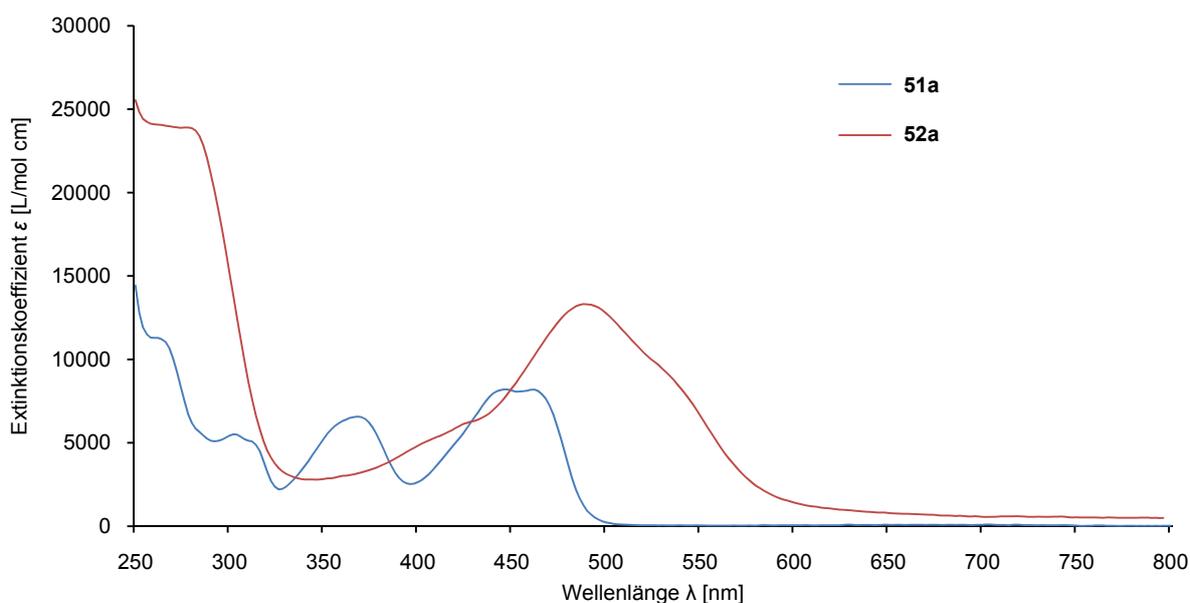


Abbildung 2.33: UV/Vis-Spektren von **51a** und **52a** (CH_2Cl_2).

analog zu den Re(I)-Carbonyl-Komplexen **29–31** einem d^6 -*metal-to-ligand charge-transfer*-Übergang zugeordnet. Das zweite schwächere Maximum im sichtbaren Bereich zeigt eine leichte beidseitige Schulterbildung und wird π - π^* -Übergängen des Liganden zugeschrieben, die durch dessen Koordination und Tautomerisierung zur *ortho*-quinoiden Form eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen erfahren. Abbildung 2.33 zeigt die UV/Vis-Spektren des Re(I)-Carbonyl-Komplexes **52a** und des entsprechenden unkoordinierten Liganden **51a** in CH_2Cl_2 im direkten Vergleich. In Tabelle 2.34 sind die UV/Vis Absorptionsdaten von **52a–c** und **53a** zusammengefasst.

Tabelle 2.34: UV/Vis Absorptionsdaten von **52a–c** und **53a** (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [L/mol cm]).

Verbindung	UV	visible
52a	278 (23900)	490 (13000)
52b	278 (23000)	491 (12700)
52c	267 (20800)	483 (10700)
53a	258 (22800)	492 (10400)

Massenspektrometrisch konnten alle Komplexe im FAB^+ -Modus zweifelsfrei nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak wird stets ein charakteristisches Fragmentierungsmuster detektiert, das durch die sukzessive Abspaltung des Halogenido- und der Carbonyl-Liganden

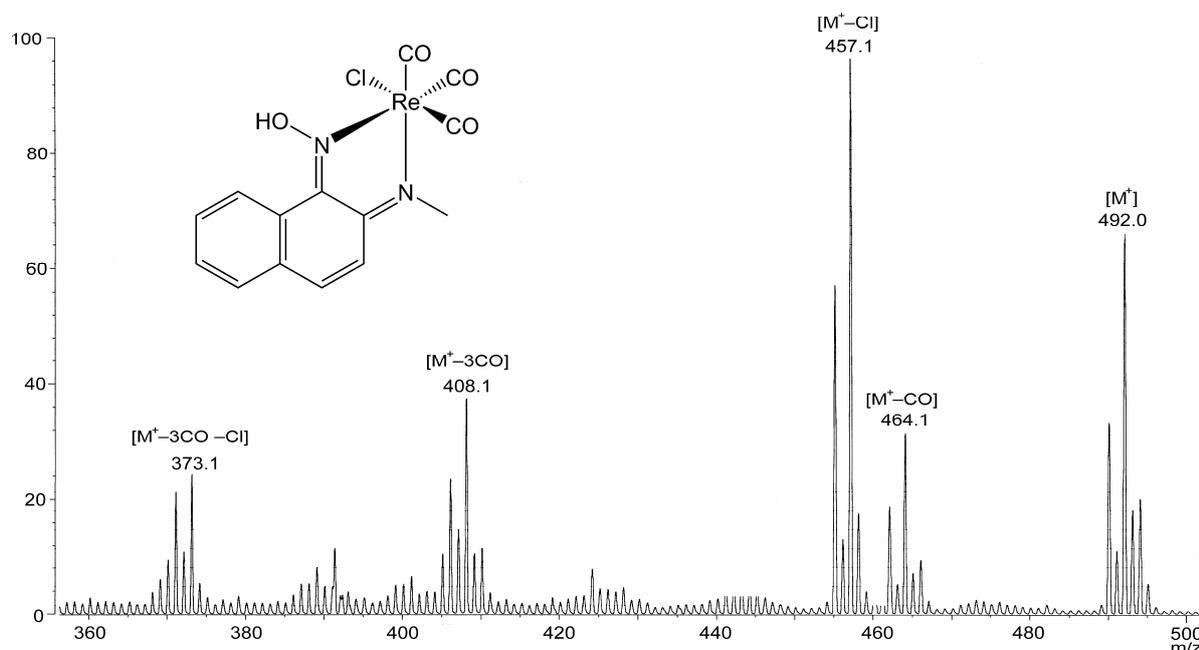
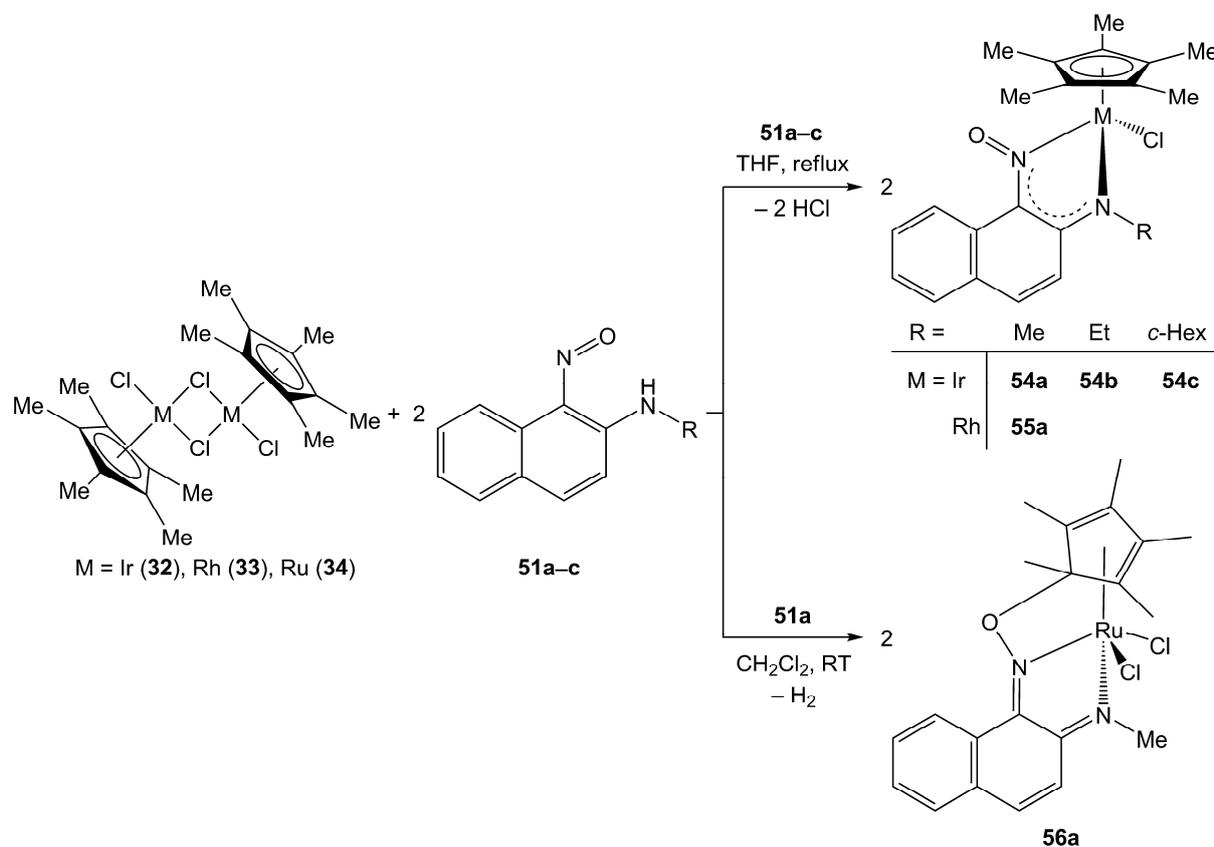


Abbildung 2.34: Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von **52a** im FAB^+ -Modus (die Matrixpeaks bei 460.1 und 442.2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

geprägt ist. Abbildung 2.34 zeigt ein Beispiel für dieses Fragmentierungsmuster anhand eines ausgewählten Bereichs des Massenspektrums (FAB^+) von Komplex **52a**. Die CHN-Elementaranalyse lieferte jeweils sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und bestätigt damit zusätzlich die Reinheit und Identität der dargestellten Komplexe **52a–c** und **53a**.

2.2.4. Umsetzung von **51a–c** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **54a–c**, **55a** und **56a**

Zur Darstellung von **54a–c** und **55a** gemäß Schema 2.11 werden zu $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**) bzw. $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**33**) unter Argon zwei Äquivalente der 2-(Alkylamino)-1-nitronaphthaline **51a–c** gegeben. Das Gemisch wird in 20 mL trockenem THF suspendiert und anschließend unter Rückfluss erhitzt, wobei die Edukte sich nach kurzer Zeit lösen. Nach Abschluss der Umsetzung wird die Reaktionslösung auf 8–10 mL eingeeengt, der entstehende dunkle Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt und vier Mal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan gewaschen. Die Trocknung erfolgt über Nacht bei Raumtemperatur im



Schema 2.11: Umsetzung von **51a–c** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **54a–c**, **55a** und **56a**.

Ölpumpenvakuum. Man erhält **54a, b** sowie **55a** jeweils als dunkelgrüne Pulver. Der für **54c** auf diese Art abgetrennte Feststoff ist offensichtlich nur ein Nebenprodukt, denn **54c** fällt als dunkelgrüner Feststoff erst nach geraumer Zeit und in geringer Menge aus und wird ebenfalls mit einer Fritte abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die enantiomeren Komplexe **54a–c** und **55a** sind weigehend luftstabil, weisen gute Löslichkeit in wenig polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder CHCl₃ auf und sind unlöslich in unpolaren Solvenzien wie *n*-Pentan.

Für die Darstellung von **56a** gemäß Schema 2.11 werden zu [RuCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] (**34**) unter Argon 2.1 Äquivalente des Liganden **51a** gegeben. Das Gemisch wird in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und drei Mal jeweils eine Stunde mit 20 mL trockenem *n*-Pentan ausgerührt. Die Trocknung des Reaktionsproduktes erfolgt über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum. Man erhält **56a** als rotbraunes Pulver, das gute Löslichkeit in wenig polaren Solvenzien wie CH₂Cl₂, CHCl₃ oder Aceton aufweist und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ist.

2.2.4.1. Molekülstrukturen von **54a–c**, **55a** und **56a**

Die Komplexe **54a–c** und **55a** kristallisieren als grüne (**54a, b** und **55a**) bzw. schwarze (**54c**) Plättchen in einer orthorhombischen Elementarzelle und den Raumgruppen *Pna*21 (**54a, 55a**), *Pbca* (**54b**) und *Pca*21 (**54c**). Die Kristallisation erfolgte jeweils durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Aceton-Lösung der Verbindungen. Abbildung 2.35 zeigt die Molekülstrukturen der Komplexe im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.35 zusammengefasst. Als Vergleichsdaten sind dort ebenso die entsprechenden Werte der Edukte **51a, c** sowie der Verbindungen **47**, **47'**, **47''** und **48** aufgeführt.

Die Iridium(III)- (**54a–c**) und Rhodium(III)-Komplexe (**55a**) weisen eine verzerrte pseudo-oktaedrische Umgebung der Zentralatome auf die auch als „*three-legged pianostool*“ Koordination bezeichnet werden kann. Die Koordinationssphäre besteht dabei jeweils aus einem η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl- und einem Chlorido-Liganden sowie einem zweizähligen 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthalin-Anion. Die Spaltung der μ₂-Chlorido-verbrückten Edukte verläuft also wie schon bei den Komplexen **35** und **36** bzw. **32** und **33** mit 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) zu den Vergleichsverbindungen **47**, **47'**, **47''** und **48** unter Deprotonierung des Ligandensystems und Abspaltung eines Halogenido-Liganden.

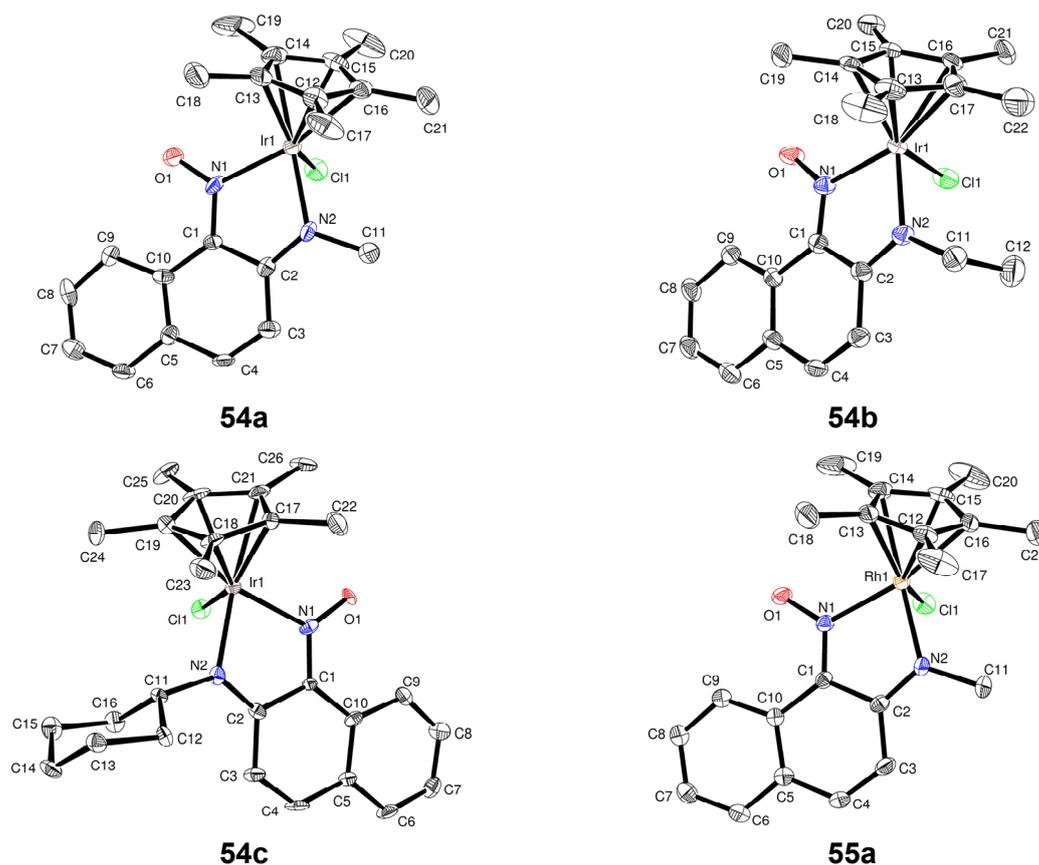


Abbildung 2.35: Molekülstrukturen von **54a–c**, **55a** im Kristall.

Die M-Cl-Bindungslängen der verbleibenden Halogenido-Liganden sind mit Werten zwischen 2.384(3) Å und 2.392(2) Å vergleichbar mit denen der terminalen Chlorido-Liganden der Edukte **32** (2.387(4) Å)^[201] und **33** (2.397(2) Å)^[202] oder den M-Cl-Bindungslängen in den 1-Nitroso-2-naphthol koordinierten Metallzentren von **47** und **48**. Die Ringebene des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zum jeweiligen Zentralatom weist nach der Koordination im Vergleich zu den Edukten (**32**: 1.7563(4) Å^[201]; **33**: 1.7558(3) Å^[202]) stets einen größeren Abstand auf (**54a**: 1.798 Å, **54b**: 1.814 Å, **54c**: 1.799 Å, **55a**: 1.813 Å). Die M-N-Bindungslängen (Tabelle 2.35) liegen mit Werten zwischen 2.039(6) Å und 2.070(7) Å im erwarteten Rahmen und sind vergleichbar mit den Werten, die für **35** und **36** oder ähnliche Ir(III)- bzw. Rh(III)-Komplexe mit zweizähligen sp^2 -N-Donor-Liganden gemessen wurden.^[203–207] Dabei ist bei den Komplexen **54a–c** und **55a** jeweils eine etwas längere Metall-Stickstoff-Bindung zum Amido-N (N2) als zum Nitroso-N (N1) feststellbar. Die N,O-Chelat-Komplexe der Reihe **47** und **48** weisen geringfügig kürzere M-N-Bindungen auf. Wie schon bei den Verbindungen **35** und **36** werden auch für die Ir-N-Bindungslängen in **54a** geringfügig kleinere Werte als die entsprechenden Rh-N-Bindungen in **55a** gemessen,

Tabelle 2.35: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54a–c** und **55a** sowie **51a** und **c** und der Komplexreihe **47** und **48** (zum Vergleich).

Bindungslängen [Å]										
Vbdg.	M-Cl	M-N1	M-N2	O1-N1	N1-C1	N2-C2	N1-C11	C1-C2	C2-C3	C1-C10
51a	–	–	–	1.294(2)	1.355(2)	1.325(2)	1.459(2)	1.443(2)	1.437(2)	1.458(2)
51c	–	–	–	1.285(4)	1.350(5)	1.335(5)	1.458(5)	1.427(5)	1.440(5)	1.451(5)
54a	2.384(3)	2.039(6)	2.045(7)	1.27(2)	1.35(2)	1.30(2)	1.48(2)	1.43(2)	1.44(2)	1.46(2)
54b*	2.392(2)	2.040(5)	2.057(5)	1.281(6)	1.327(8)	1.326(8)	1.471(8)	1.445(9)	1.443(9)	1.453(9)
54c	2.390(2)	2.049(6)	2.070(7)	1.269(9)	1.32(2)	1.31(2)	1.47(2)	1.45(2)	1.43(2)	1.45(2)
55a	2.389(2)	2.047(3)	2.055(3)	1.273(4)	1.335(5)	1.305(5)	1.480(5)	1.452(5)	1.448(6)	1.466(5)
Vbdg.	M-X	M-N1	M-O2	O1-N1	N1-C1	O2-C2	N1-C11	C1-C2	C2-C3	C1-C10
47	2.385(2)	2.041(8)	2.087(7)	1.25(2)	1.36(2)	1.27(2)	–	1.45(2)	1.42(2)	1.44(2)
47'	2.5169(5)	2.028(4)	2.104(3)	1.256(5)	1.371(5)	1.278(5)	–	1.420(6)	1.426(6)	1.443(6)
47''	2.6813(3)	2.020(4)	2.103(4)	1.248(5)	1.367(6)	1.267(5)	–	1.414(6)	1.440(7)	1.450(6)
48	2.392(3)	2.032(7)	2.120(7)	1.175(9)	1.44(2)	1.18(2)	–	1.45(2)	1.50(2)	1.45(2)
Winkel [°]							Torsionswinkel [°]			
Vbdg.	N1-M-N2	N1-M-Cl	N2-M-Cl	N1-C1-C2	N2-C2-C1	C2-N2-C11	N1-M-N2-C2	O1-N1-C1-C2	N1-C1-C2-N2	
51a	–	–	–	125.2(2)	119.7(2)	125.9(2)	–	–0.9(2)	1.0(2)	
51c	–	–	–	125.2(4)	120.6(4)	126.4(4)	–	–2.8(6)	–0.2(6)	
54a	76.5(3)	87.4(3)	86.0(2)	112.4(7)	116.5(8)	120.9(7)	6.1(6)	178.2(9)	3.3(11)	
54b*	77.2(2)	84.4(2)	88.2(2)	113.0(6)	116.5(6)	121.9(6)	5.7(4)	–179.6(5)	–1.0(8)	
54c	76.8(3)	84.3(2)	86.3(2)	113.4(7)	116.5(7)	124.6(7)	–10.1(6)	–179.5(8)	–4.7(11)	
55a	77.1(2)	87.6(2)	87.5(2)	112.2(3)	117.2(3)	120.9(3)	4.7(3)	179.0(4)	3.4(5)	
Vbdg.	N1-M-O2	N1-M-X	O2-M-Cl	N1-C1-C2	O2-C2-C1	C2-N2-C11	N1-M-O2-C2	O1-N1-C1-C2	N1-C1-C2-O2	
47	77.4(3)	87.6(2)	84.1(2)	110.8(8)	120.5(8)	–	6.6(6)	177.9(8)	5.1(12)	
47'	77.2(2)	86.2(2)	87.43(8)	111.4(4)	120.7(4)	–	–4.1(3)	–179.9(4)	–1.2(6)	
47''	77.2(2)	86.7(2)	87.81(8)	111.2(4)	121.3(5)	–	4.9(3)	–179.8(4)	1.0(6)	
48	79.2(3)	88.6(2)	86.1(5)	109.6(7)	125.5(9)	–	–7.1(7)	–177.5(9)	–5.6(14)	

* Bei mehreren Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit wurden jeweils nur die Werte einer Einheit aufgenommen.

was erneut auf eine stärkere Bindung des Ligandensystems an das Ir-Zentrum hindeutet. Beide M-N-Bindungen werden außerdem mit größer werdendem Alkylrest von **54a** nach **54c** länger.

Bei der Koordination der 2-(Alkylamino)-1-nitrosophthaline **51a–c** an die Metallzentren ist ein überraschender Effekt zu beobachten. Statt der erwarteten Verlängerung der N=O-Bindung tritt im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden eine Verkürzung auf. Dies liegt jedoch nicht an relativ kurzen N=O-Bindungslängen in **54a–c** und **55a**, für sie werden vergleichbare Werte wie in den Komplexen **35** und **36** gemessen, sondern an den auffällig

langen N=O-Bindungen in den freien Liganden **51a–c**. Im Vergleich dazu weisen die N=O-Bindungen der *N,O*-chelatisierten Komplexe der Reihe **47** und **48** erheblich geringere Werte auf und demzufolge auch längere N1-C1-Bindungen. Die weiteren Auswirkungen, die die Ausbildung des 5-gliedrigen Metallazyklus auf die Bindungssituation innerhalb der Liganden hat, sind Verkürzungen der N1-C1- und N2-C2-Bindung sowie eine längere N1-C11-Bindung. Die C1-C2-Bindungslänge zeigt eine uneinheitliche Entwicklung; während sie beim Ir(III)-Komplex **54a** im Vergleich zu **51a** einen etwas kleineren Wert aufweist ist sie bei **55a** etwas länger. Für die C2-C3- und die C1-C10-Bindung ist ebenso ein uneinheitliches Verhalten zu beobachten; die entsprechenden Bindungslängen steigen leicht durch die Koordination beim Vergleich von **51a** mit **54a** und **55a** und fallen beim Vergleich von **51c** und **54c**, wobei diese Tendenzen oft noch im Bereich der Standardabweichung liegen.

Die Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre wird vor allem durch den für jede der Verbindungen **54a–c** und **55a** festgestellten *bite-angle* um 77° belegt. Ebenso zeigen dies die von 90° abweichenden Winkel, die jeweils zwischen dem Chlorido-Liganden und dem Chelatsystem gemessen werden. Für die Komplexreihe **47** und **48** zeigen sich ähnliche Werte. Die Verzerrung beschränkt sich allerdings nicht nur auf das Metallzentrum, auch das Ligandensystem wird beeinträchtigt. Der N2-C2-C1-Winkel fällt durch die Ausbildung des Metallazyklus um 2.5 (**55a**) bis 4.1° (**54c**), wesentlich stärker ist der Effekt aber beim N1-C1-C2-Winkel der um bis zu 13° (**55a**) sinkt. Weiterhin wird der Winkel, den das Naphthalin-Gerüst mit dem Alkylrest einschließt, um bis zu 5° verengt. Die meist kleinen Torsionswinkel innerhalb des Zyklus belegen nur eine geringe Abweichung von der Planarität. Die stärkste Abweichung liegt mit einem Wert von $-10.1(6)^\circ$ für den N1-Ir-N2-C2-Winkel bei **54c** vor. Insgesamt liegen die Torsionswinkel bei den *N,N'*-koordinierten Komplexen **54a–c** und **55a** im gleichen Bereich wie bei den *N,O*-gebundenen Vergleichsverbindungen der Reihe **47** und **48**.

Die Anordnung der molekularen Einheiten im Kristall wird von zwei *inter*-molekularen

Tabelle 2.36: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von **54a–c** und **55a** im Kristall. (Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]).

Verbindung	D-H-A	d(D-H)	d(H-A)	d(D-A)	\angle (D-H-A)
54a	C(11)-H(11C)...O(1)#1	0.98	2.48	3.073(11)	118.9
54b	C(11)-H(11A)...O(1)#2	0.99	2.40	3.243(8)	142.1
54c	C(13)-H(13B)...O(1)#3	0.99	2.49	3.296(12)	137.9
55a	C(11)-H(11C)...O(1)#4	0.98	2.66	3.038(5)	103.6

Symmetrieschlüssel: #1 $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$; #2 $x+1/2, y, -z+3/2$; #3 $x-1/2, -y+2, z$; #4 $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$

Wechselwirkungen beeinflusst: Wasserstoffbrücken und π - π -stacking. Die Wasserstoffbrücken werden jeweils zwischen dem Nitroso-O und Protonen des Alkylrests aufgebaut. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2.36 zusammengefasst. Eine Darstellung der Brückenbindung ist in Abbildung 2.36 am Beispiel von **54a** zu sehen. π - π -stacking tritt zwischen dem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und einem Ring (C5–C10) des Naphthalin-Gerüsts auf. Dabei zeigen die beiden aromatischen Systeme mit Winkeln zwischen 2.9 und 7.65° lediglich eine schwache Abweichung von der exakt parallelen Anordnung und jeweils nur eine geringe Verschiebung gegeneinander (Tabelle 2.37). Bei den Komplexen **54a–c** und **55a** liegt daher eindeutig „face-to-face π - π -stacking“ vor. In Abbildung 2.36 ist dies am Beispiel von **54a** dargestellt.

Tabelle 2.37: Ausgewählte Daten parallel angeordneter Ringsysteme in den Komplexen **54a–c** und **55a** (Abstände [Å] und Winkel [°]).

Verbindung	Abstand		Winkel
	Mittelpunkt C ₅ Me ₅ (C12–C16) Ebene Naphthalin (C5–C10)	Mittelpunkt C ₅ Me ₅ (C12–C16) Mittelpunkt Naphthalin (C5–C10)	
54a	3.478	3.531	6.03
54b	3.536	3.576	7.65
54c	3.707	4.055	2.90
55a	3.460	3.515	6.03

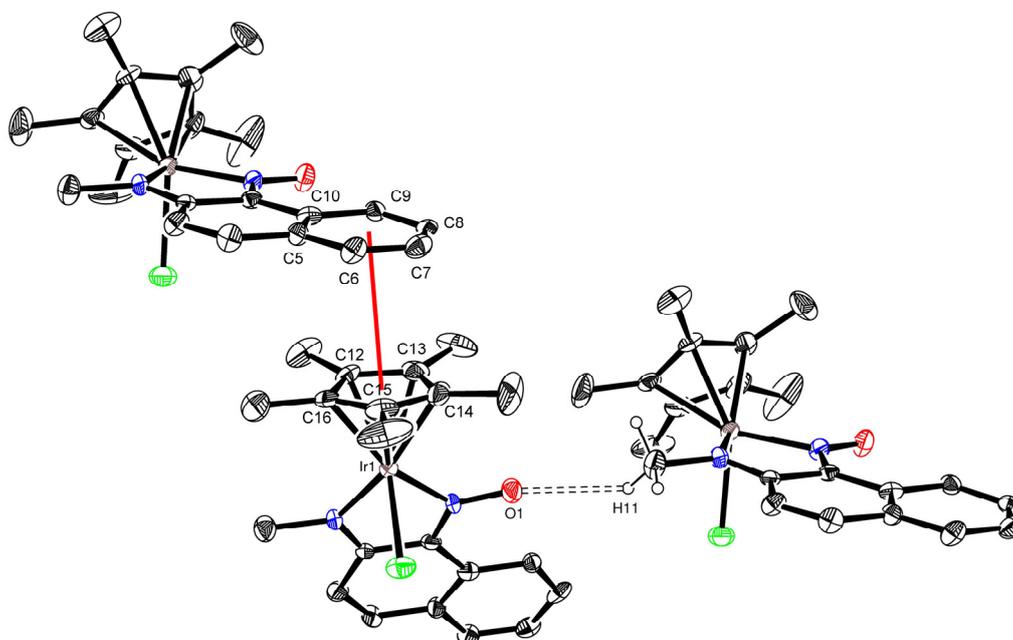


Abbildung 2.36: Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall von **54a** (π - π -stacking: rot; Wasserstoffbrücke: gestrichelt / aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Protonen der wechselwirkenden Methylgruppe dargestellt).

2.2.4.2. Molekülstruktur von 56a

Der Komplex **56a** kristallisiert als rote Stäbchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $C2/c$ an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Aceton-Lösung der Verbindung. In Abbildung 2.37 ist die Molekülstruktur von **56a** im Kristall dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.38 zusammengefasst. Im Gegensatz zur Reaktion von **34** mit 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) zu **49** und den Umsetzungen dieses Liganden (**51a**) mit den entsprechenden Ir(III)- und Rh(III)-Verbindungen **32** und **33** zu **54a** und **55a** erfolgt hier die Koordination nicht unter Abspaltung eines Halogenido-Liganden, sondern unter Reduktion von Ru(III) im Edukt $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ (**34**) zu Ru(II) im Produkt **56a** und Wasserstoff-Abspaltung. Im Ru(II)-Komplex

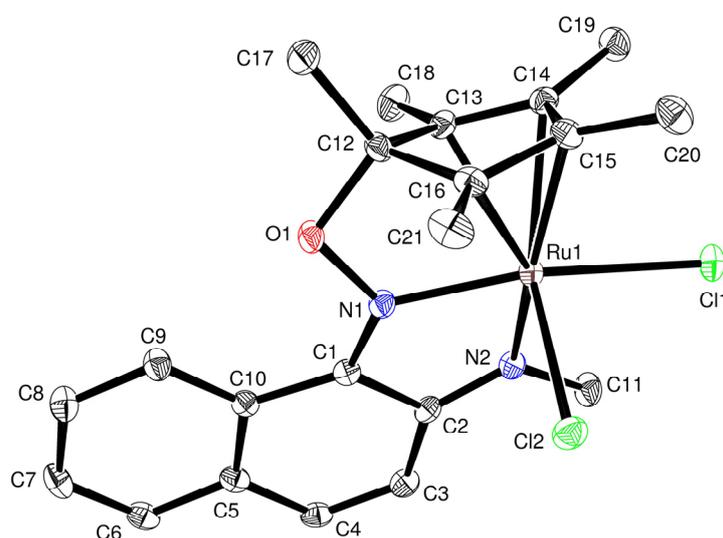


Abbildung 2.37: Molekülstruktur von **56a** im Kristall.

Tabelle 2.38: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **56a**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]		Torsionswinkel [°]					
Ru1-N1	1.976(2)	C1-C2	1.467(4)	N1-Ru-N2	75.18(9)	N1-O1-C12	101.8(2)	N1-C1-C2-N2	-7.1(4)
Ru1-N2	2.066(2)	C1-C10	1.451(4)	N1-Ru-Cl1	165.07(7)	N1-C1-C2	109.3(2)	N1-Ru-N2-C2	-13.3(2)
Ru1-Cl1	2.4169(8)	C2-C3	1.443(4)	N1-Ru-Cl2	91.71(7)	N1-C1-C10	129.1(3)	N2-Ru-N1-C1	10.1(2)
Ru1-Cl2	2.4080(8)	C12-C16	1.522(4)	N2-Ru-Cl1	89.90(7)	N2-C2-C1	115.2(2)	O1-N1-C1-C2	165.8(2)
O1-N1	1.401(3)	C12-C13	1.529(4)	N2-Ru-Cl2	85.56(7)	N2-C2-C3	127.3(3)	O1-N1-C1-C10	-10.8(4)
O1-C12	1.456(3)	C13-C14	1.388(4)	Cl1-Ru-Cl2	87.28(3)	C2-N2-C11	119.1(2)	C11-N2-C2-C1	-172.9(3)
N1-C1	1.311(3)	C14-C15	1.459(4)	C1-N1-Ru	122.8(2)	C1-N1-O1	118.9(2)	C11-N2-C2-C3	3.4(4)
N2-C2	1.316(4)	C15-C16	1.396(4)	C2-N2-Ru	115.3(2)	O1-C12-C16	109.1(2)	C12-C13-C14-C15	16.1(3)
N2-C11	1.475(4)			O1-N1-Ru	117.7(2)	O1-C12-C13	109.0(2)	C14-C15-C16-C12	-17.7(3)

56a liegt eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre des Zentralatoms vor, die aus zwei Chlorido-Liganden, dem durch Oxidation des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- entstandenen η^4 -Cyclopentadien-Liganden und dem N,N' -Chelat-System besteht. Die Ru-Cl Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für N,N' -Chelat koordinierte Ru(II)-Komplexe.^[245-248] Die Ru-N-Bindungslängen sind vergleichbar mit denen in literaturbekannten Ru-Diimin- bzw. Ru-Dioxim-Komplexen,^[248-250] was auf π -Akzeptor-Eigenschaften des Ligandensystems schließen lässt. Folglich sind die in **56a** gefundenen Ru-N-Bindungen kürzer als in Komplexen, bei denen keine π -Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall auftritt.^[251-253] Die Auswirkungen der Koordination auf die Bindungssituation im Liganden sind bei **56a** beträchtlich. Die N-O-Bindungslänge steigt gegenüber **51a** um 0.107 Å auf 1.401(3) Å und zeigt damit den Charakter einer Einfachbindung. Für die N1-C1- und N2-C2-Bindungen resultiert im Vergleich zu **51a** jeweils ein geringerer Wert. Längere Bindungen werden für N2-C11 und C1-C2 beobachtet. Der Effekt auf die C1-C10- und C2-C3-Bindungslänge fällt dagegen nur gering aus und liegt im Bereich der Standardabweichung. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Komplexen wird in **56a** auch der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand durch die während der Koordination ablaufende Oxidation grundlegend verändert. Das ehemals planare, aromatische System weist in **56a** zwei deutlich lokalisierte Doppelbindungen zwischen C13 und C14 bzw. C15 und C16 auf. Das C12-Atom zeigt nach der Ausbildung der Bindung zum Sauerstoff (O1-C12: 1.456(3) Å) eindeutig sp^3 -Charakter, was durch die Winkel O1-C12-C16 und O1-C12-C13 um 109° belegt wird (Tabelle 2.38). Weiterhin liegt C12 nach der Koordination um 0.418 Å, das C-Atom der entsprechenden Methylgruppe sogar 1.845 Å über der Ebene, die die Atome C13–C16 aufspannen. Dies und die Torsionswinkel innerhalb des 5-Rings (Tabelle 2.38) belegen klar dessen *envelope*-Struktur.

Der *bite-angle* des N,N' -Liganden liegt mit $75.18(9)^\circ$ etwas unter den Werten für die Komplexe **54a–c** und **55a**. Die Abweichung der Winkel von 90° , die die Chlorido-Liganden mit dem Chelat-Liganden einschließen, fällt zwar geringer aus als bei **54a–c** und **55a**, belegt aber dennoch die auch in **56a** vorhandene Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre. Die Winkel innerhalb des ausgebildeten 5-gliedrigen Zyklus zwischen den N-Atomen der funktionellen Gruppen und dem Naphthalin-Gerüst fallen im Ru(II)-Komplex sogar noch stärker als in den Ir(III)- bzw. Rh(III)-Komplexen **54a–c** und **55a**. Die Torsionswinkel im Metallazyklus weisen auf eine merkliche Abweichung des Systems von der Planarität hin. Ebenso wird das O-Atom, das bei den bisher diskutierten Komplexen nahezu in dieser Ebene

zu finden war, durch die Bindung zu C12 aus dieser Position gebogen (O1-N1-C1-C2: 165.8(2)).

Die Anordnung der Moleküle von **56a** im Kristallgitter ist durch eine stark verschobene, parallele Ausrichtung der Naphthalin-Gerüste benachbarter molekularer Einheiten zueinander geprägt. Dies kann, wie schon bei den Komplexreihen **29–31** beobachtet, bei einem Ebenenabstand von 3.401 Å am besten durch „C-H \cdots π -Anziehung“ beschrieben werden.^[166] Weiterhin lässt die Lage der Chlorido-Liganden auf schwache Wechselwirkungen mit Protonen von jeweils zwei benachbarten molekularen Einheiten schließen.

2.2.4.3. Spektroskopische Charakterisierung von **54a–c**, **55a** und **56a**

Die Komplexe **54a–c**, **55a** und **56a** wurden jeweils durch NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. In Tabelle 2.39 sind ausgewählte, aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen resultierende

Tabelle 2.39: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von **54a–c**, **55a** und **56a** (CD_2Cl_2) sowie **51a–c** (CDCl_3) (zum Vergleich).

^1H -NMR [ppm]							
Verbindung	OH/NH	H ₉	H ₆	H ₈	H ₇	H ₄	H ₃
51a	14.55	9.09	7.61–7.67	7.61–7.67	7.42–7.48	7.77	6.95
51b	14.63	9.09	7.64	7.61–7.67	7.42–7.48	7.77	6.97
51c	14.95	9.07	7.63	7.60–7.65	7.42–7.47	7.74	7.01
54a	–	9.53–9.57	7.48	7.48	7.39	7.25	7.10
54b	–	9.51–9.56	7.44–7.50		7.38	7.24	7.07
54c	–	9.54–9.58	7.42–7.47		7.35–7.40	7.31	7.14
55a	–	9.39	7.44	7.48	7.34	7.26	7.00
56a	–	8.88–8.92		7.59–7.70		7.42	7.36

^{13}C -NMR [ppm]											
Verbindung	C ₂	C ₁	C ₄	C ₈	C ₆	C ₅	C ₁₀	C ₇	C ₉	C ₃	C ₁₁
51a	139.6	148.2	142.4	130.5	129.0	126.1	134.7	126.0	120.9	114.2	28.7
51b	138.5	148.0	142.3	130.4	128.9	126.1	134.8	125.9	120.9	114.4	37.1
51c	137.9	147.9	142.0	130.3	128.8	126.0	134.9	125.9	120.9	114.9	50.9
54a	166.3	149.4	138.1	131.4	128.5	127.9	127.8	126.6	123.4	115.6	43.0
54b	165.7	149.7	137.9	131.3	128.4	128.0	127.9	126.6	123.4	115.8	51.0
54c	165.1	150.5	136.6	131.2	128.2	128.3	127.8	126.5	123.5	119.1	*
55a	165.0	148.7	137.4	131.4	128.2	128.2	126.6	127.0	124.0	115.9	42.2
56a	162.6	146.1	134.5	129.6	129.3	132.0	124.8	130.5	130.0	116.4	44.1

*Im erwarteten Bereich für C₁₁ liegt das Signal von CD_2Cl_2 , und überlagert den C₁₁-Peak vollständig.

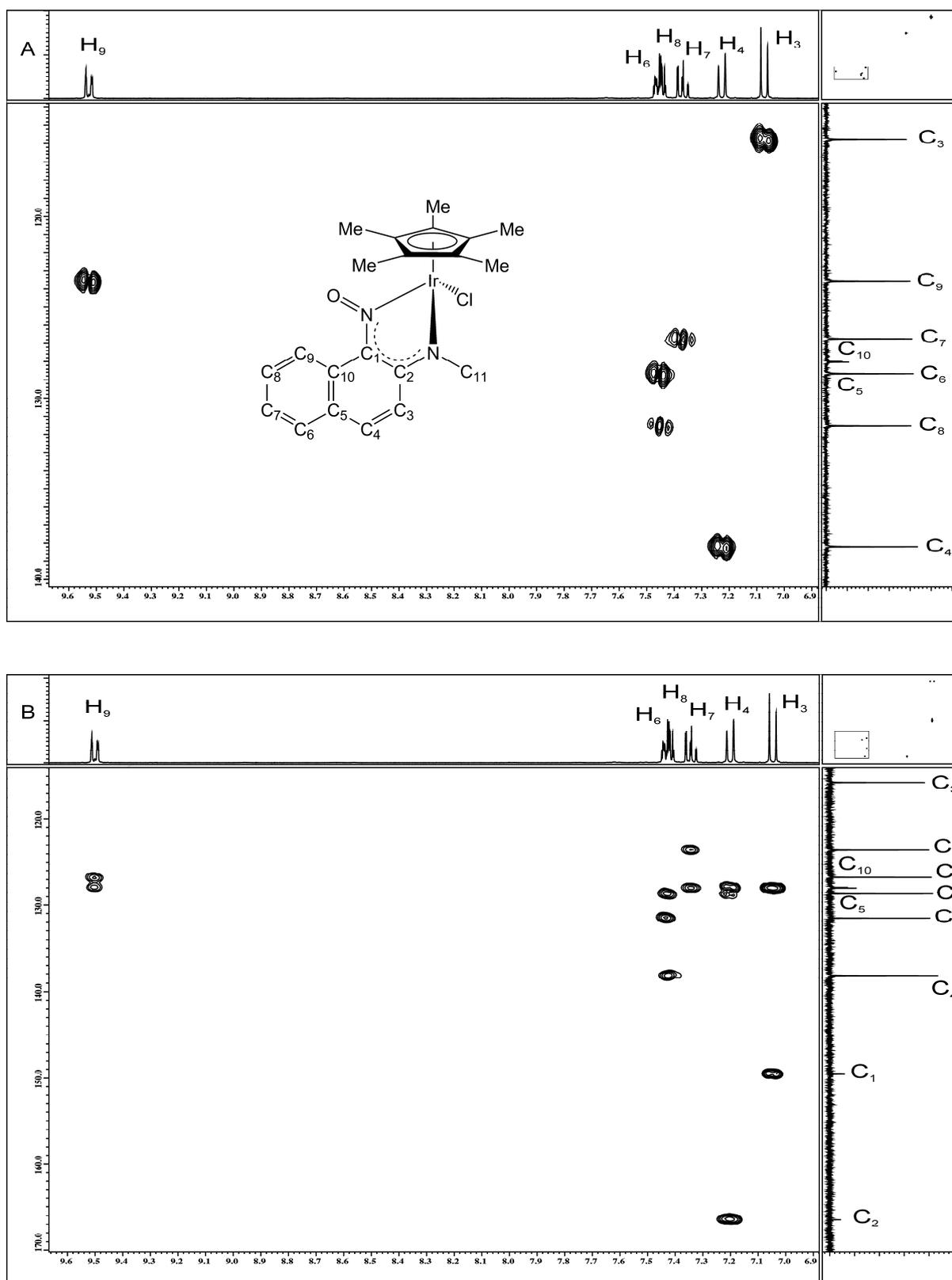


Abbildung 2.38: Ausgewählter Bereich des HMQC- (A) und des HMBC-Spektrums (B) von 54a (CD_2Cl_2).

chemische Verschiebungen zusammengefasst. Abbildung 2.38 zeigt jeweils einen ausgewählten Bereich eines typischen HMQC- und des HMBC-Spektrums dieser Komplexe am Beispiel von **54a**.

Die ^1H -NMR Spektren von **54a–c**, **55a** und **56a** zeigen eine vergleichbare Signalverteilung im aromatischen Bereich, wobei das Spektrum von **56a** erwartungsgemäß leichte Abweichungen von denen der anderen Komplexe aufweist. Das schon im freien Liganden wegen seiner Lage auffallende Signal von H_9 wird durch die Koordination in **54a–c** und **55a** noch weiter zu tiefem Feld verschoben. Dies lässt sich durch den Einfluss der Nitroso-Gruppe erklären, deren Rotation nach der Reaktion in der Nähe von H_9 ausbleibt. Bei **56a** zeigt sich wie erwartet eine leichte Verlagerung dieses Signals in die entgegengesetzte Richtung, da der Sauerstoff durch die Ausbildung der Bindung zum η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden seinen Nitroso-Charakter verliert. Da der Abstand zwischen H_9 und O_1 in den Kristallstrukturen der Komplexe nur marginale Unterschiede aufweist, beruht die festgestellte unterschiedliche chemische Verschiebung ausschließlich auf der Umwandlung dieser Nitroso-Gruppe. Die meisten Protonen des Naphthalin-Gerüsts (H_4 , H_6 – H_8) der Komplexe **54a–c** und **55a** weisen im Vergleich zu **51a–c** eine koordinationsinduzierte Verlagerung ihrer Signale zu hohem Feld auf. Bei **56a** wird dies nur für H_4 und H_7 beobachtet, für H_6 und H_8 ist auf Grund von Signalüberlagerungen keine Aussage möglich. Das Signal von H_3 zeigt bei allen Komplexen (**54a–c**, **55a**, **56a**) nach der Koordination eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld. Die Protonen der Alkylreste werden in den Spektren von **54a–c**, **55a** und **56a** zwischen 1.44 und 4.49 ppm detektiert und weisen, insofern sie einzeln zu identifizieren sind, im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden **51a–c** eine Tieffeldverschiebung auf. Das Signal des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist in **54a–c** und **55a** zwischen 1.68 und 1.72 ppm zu lokalisieren. Für **56a** werden wegen dessen Umwandlung in einen η^4 -Cyclopentadien-Liganden wie erwartet drei Protonen-Signale (1.28, 1.42 und 2.23 ppm) detektiert.

In den ^{13}C -NMR Spektren von **54a–c**, **55a** und **56a** fällt im Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der freien Liganden **51a–c** vor allem die starke Verlagerung des Signals von C_2 zu tiefem Feld auf, bei C_3 , C_5 , C_7 , C_9 und C_{11} fällt dieser Effekt nur schwach bis mäßig aus. Bei C_4 und C_{10} wird in allen Fällen eine Hochfeldverschiebung detektiert. Die Signale von C_1 und C_8 zeigen ein uneinheitliches Verhalten; während sie im Vergleich mit **51a–c** bei **54a–c** und **55a** zu tiefem Feld verschoben sind, weisen C_1 und C_8 bei **56a** jeweils eine leichte Hochfeldverschiebung auf. Ein genau entgegengesetztes Resultat ergibt sich für die Komplexe beim Vergleich des Signals von C_6 . Die C-Atome der Alkylreste werden je nach

Komplex zwischen 14.5 und 51.0.9 ppm detektiert; die Signale des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bei **54a–c** und **55a** in den erwarteten Bereichen zwischen 8.4 und 8.7 ppm bzw. zwischen 90.6 und 97.3 ppm. Komplex **56a** weist wie schon im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum jeweils drei Signale für die C-Atome des 5-gliedrigen Dien-Systems (9.5, 11.3 und 17.1 ppm) und der Methylgruppe (100.3, 107.2 und 109.2 ppm) auf, die im Vergleich zu **54a–c** und **55a** zu tiefem Feld verschoben sind, da in **56a** kein aromatischer Ligand mehr vorliegt.

In den IR-Spektren (KBr) von **54a–c**, **55a** und **56a** sind zwischen 3054 und 2776 cm^{-1} mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit schwachen bis mittleren Intensitäten zu finden. Der sog. *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als 1616 cm^{-1} . Die $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingungen der Verbindungen **54a–c** und **55a** werden als scharfe Absorptionsbanden um 1450 cm^{-1} lokalisiert. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Komplexen tritt hier im Vergleich zur $\nu(\text{N=O})$ -Bande der unkoordinierten Liganden keine Verlagerung zu kleineren sondern zu geringfügig größeren Wellenzahlen auf, da die N=O-Bindungslänge durch die Koordination nicht verlängert, sondern etwas verkürzt wird. Dagegen wird die $\nu(\text{N-O})$ -Absorptionsbande von **56a** wegen der längeren N-O-Bindung bei 1022 cm^{-1} lokalisiert und damit bei noch geringerer Energie als bei den entsprechenden Oxim-Komplexen **52a–c**. Die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingungen von **54a–c** und **55a** werden analog zu den Komplexen **35–37** und **39** als intensive Banden im Bereich zwischen 1340 und 1375 cm^{-1} detektiert. Die $\nu(\text{C=N})$ -Banden von **56a** sind auf Grund der vergleichbaren Bindungssituation und -längen bei ähnlichen Wellenzahlen wie bei **29–31** und **52a–c** zu finden ($\nu(\text{C=N})$ -Imin: 1603 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=N})$ -Oxim: 1539 cm^{-1}).

Die UV/Vis-Spektren von **54a–c**, **55a** und **56a** in Dichlormethan weisen jeweils drei bzw. zwei Absorptionen im UV-Bereich auf, die π - π^* -Übergängen der Ligandensysteme zugeschrieben werden. Je eine der Banden bei **54a–c** und **55a** tritt nur als Schulter der

Tabelle 2.40: UV/Vis-Absorptionsdaten von **54a–c**, **55a** und **56a** (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [L/mol cm], sh = Schulter, br = breit).

Verbindung	UV	visible
54a	274 (18900), 301 (18900), sh 317 (13900)	412 (7400), br 586 (900)
54b	274 (12700), 297 (10800), sh 318 (7900)	427 (4800), br 589 (800)
54c	272 (11600), 297 (9300), sh 317 (7200)	421 (4000), br 584 (800)
55a	sh 273 (19900), 321 (18800), 386 (6200)	sh 411 (5600), br 581 (700)
56a	246 (26100), 316 (8000)	528 (7100), 713 (2100)

anderen auf. Im sichtbaren Bereich sind je zwei Absorptionsmaxima zu beobachten, die von Wechselwirkung der $d\pi(t_{2g})$ -Orbitale der Metall(III)-Zentren mit π^* -Orbitalen des Ligandensystems verursacht und damit *metal-to-ligand charge-transfer* (MLCT) Übergängen ($t_{2g}-\pi^*$) zugeordnet werden. Vor allem im sichtbaren Bereich zeigt sich der Unterschied der übrigen Komplexe zu **56a**, dessen Absorptionsmaxima mit 528 und 713 nm bei erheblich größeren Wellenlängen liegen und so die rotbraune Farbe der Ru(II)-Verbindung erklären (**54a–c** und **55a**: dunkelgrün). In Abbildung 2.39 sind die UV/Vis-Spektren von **54a** und **56a** sowie das Spektrum des entsprechenden unkoordinierten Liganden **51a** zum direkten Vergleich abgebildet. In Tabelle 2.40 sind die exakten Daten der UV/Vis-Messungen samt Extinktionskoeffizienten zusammengefasst.

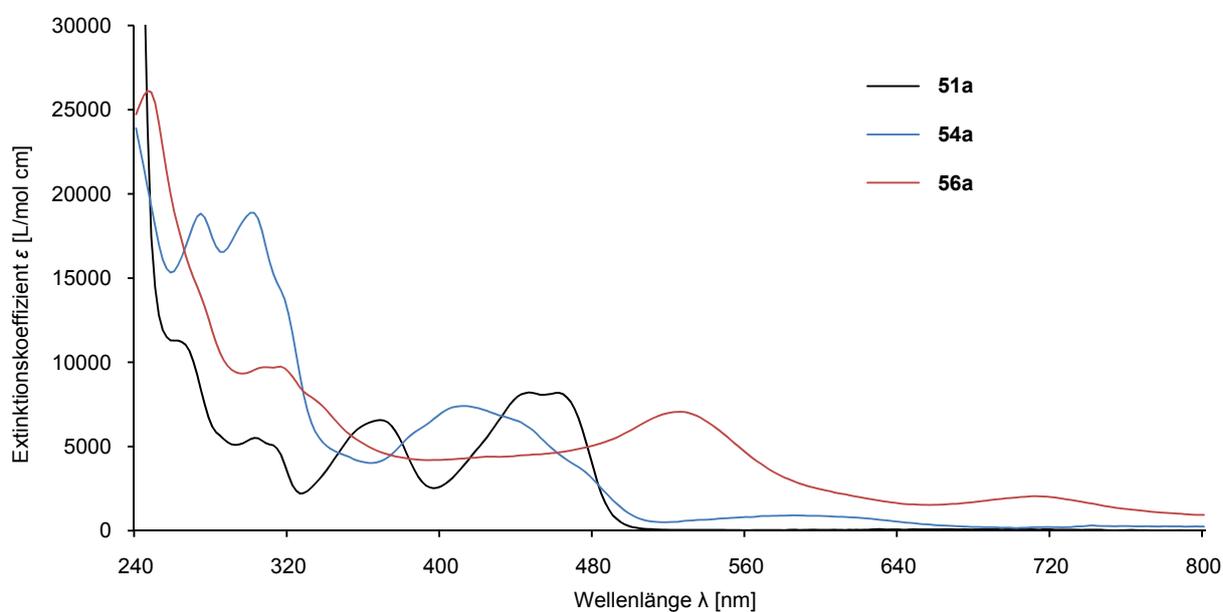


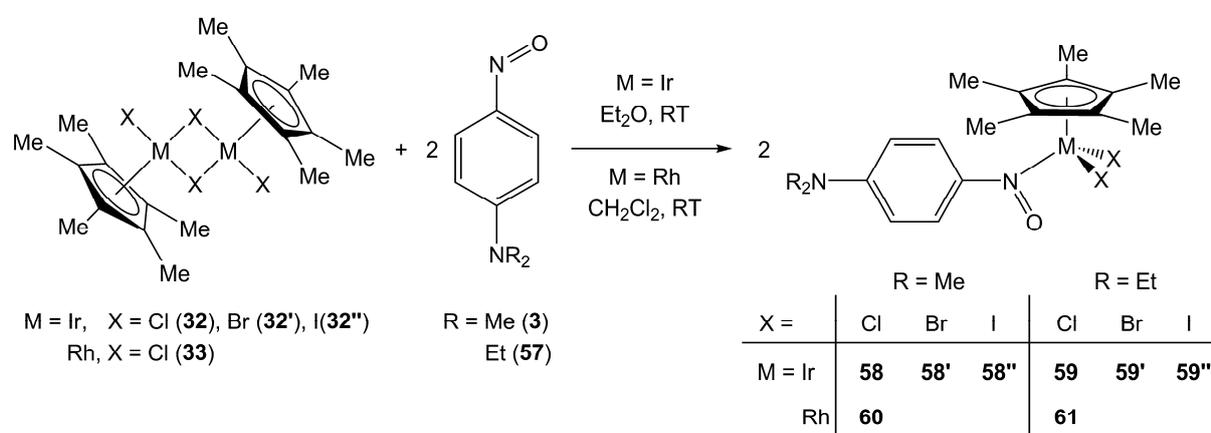
Abbildung 2.39: UV/Vis-Spektren von **51a**, **54a** und **56a** (CH_2Cl_2).

Die Massenspektren der Komplexe **54a–c**, **55a** und **56a** weisen im FAB^+ -Modus jeweils einen starken, anhand des Isotopenmusters klar zu identifizierenden Molekülpeak sowie ein charakteristisches Fragmentierungsmuster auf. Die CHN-Elementaranalysen der Verbindungen zeigen jeweils eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.3. Komplechemische Umsetzungen von einzähnigen Nitroso-Liganden

2.3.1. Einleitung

N,N-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) dessen Herstellung BAYER und CARO bereits im Jahr 1874 gelang^[3], war eine der ersten bekannten *C*-Nitroso-Verbindungen. Dennoch dauerte es 33 Jahre, bis durch PICKARD und KENYON 1907 eine erfolgreiche komplexchemische Umsetzung dieser Verbindung mit Zink(II) belegt werden konnte.^[143] Die hohe Elektronendichte und Reaktivität, die eine Amino-Funktion in *para*-Position des Aromaten der Nitroso-Gruppe verleiht, macht *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin und ähnliche Verbindungen bis heute zu einem lohnenden Forschungsgebiet. So wurden vor kurzem im Arbeitskreis LORENZ *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin und andere aromatische *C*-Nitroso-Verbindungen erfolgreich mit Re(I)-Carbonyl-Verbindungen zu *N,O*-verbrückten Komplexen umgesetzt.^[148-150] Weiterhin gelang auch die Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) und *N,N*-Diethyl-4-nitrosoanilin (**57**) mit dimeren Ir(III)- bzw. Rh(III)- η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen (Schema 2.12).^[231]



Schema 2.12: Umsetzung von **3** und **57** mit $[MX_2(\eta^5-C_5Me_5)]_2$ (M = Ir, X = Cl (**32**), Br (**32'**), I (**32''**); M = Rh, X = Cl (**33**) zu **58–61**.^[231]

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde für die vorliegende Arbeit 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Komplexen umgesetzt, da diese Verbindung die gleiche, hochreaktive Grundstruktur wie **3** und **57** aufweist, aber zusätzlich eine zweite, unabhängige Nitroso-Gruppe für eine Koordination zu Verfügung steht. Als Modellsystem für **20** wurden zunächst weitere Umsetzungen mit dem bereits erprobten und

kommerziell erhältlichen **3** durchgeführt. Um einen möglichst großen Bestand an Vergleichsdaten für die geplanten 1,4-Bis(4-nitroso-phenyl)piperazin-Komplexe zur Verfügung zu haben, wurden zunächst die bis dahin noch nicht erfolgten röntgengraphischen Untersuchungen von **58''**, **59'** und **59''** nachgeholt. Abbildung 2.40 zeigt die daraus hervorgegangenen Molekülstrukturen der Komplexe im Kristall.

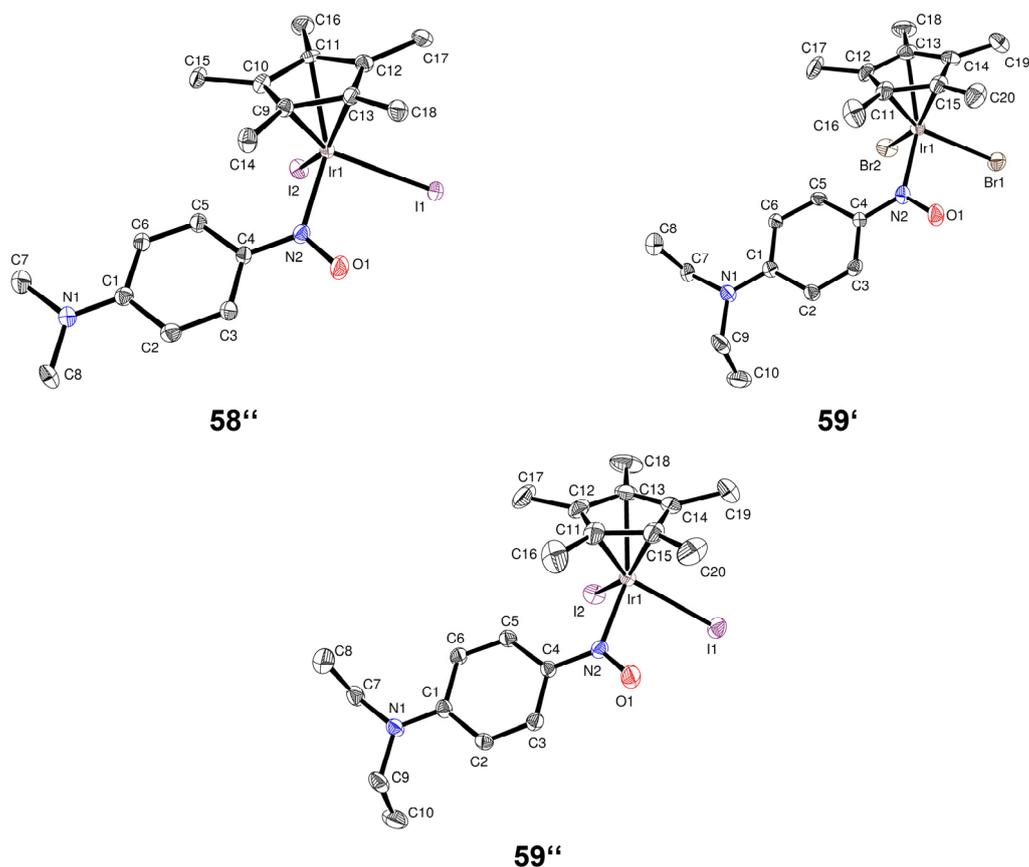
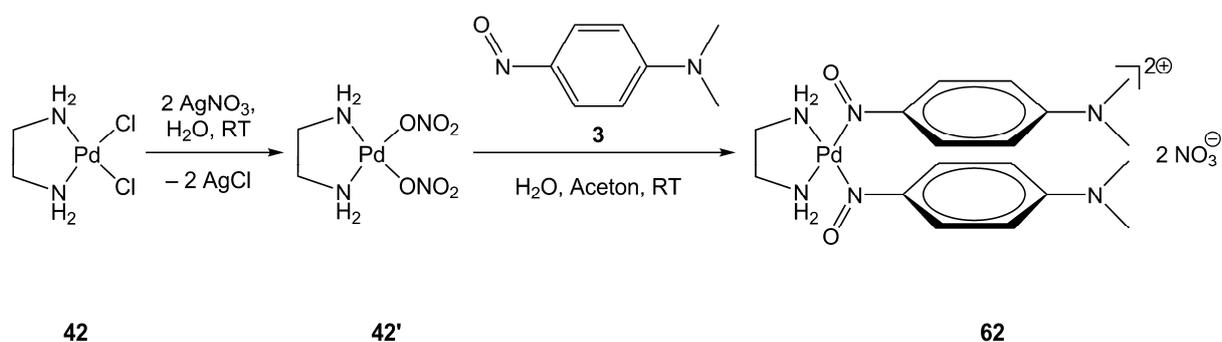


Abbildung 2.40: Molekülstrukturen von **58''**, **59'** und **59''** im Kristall.

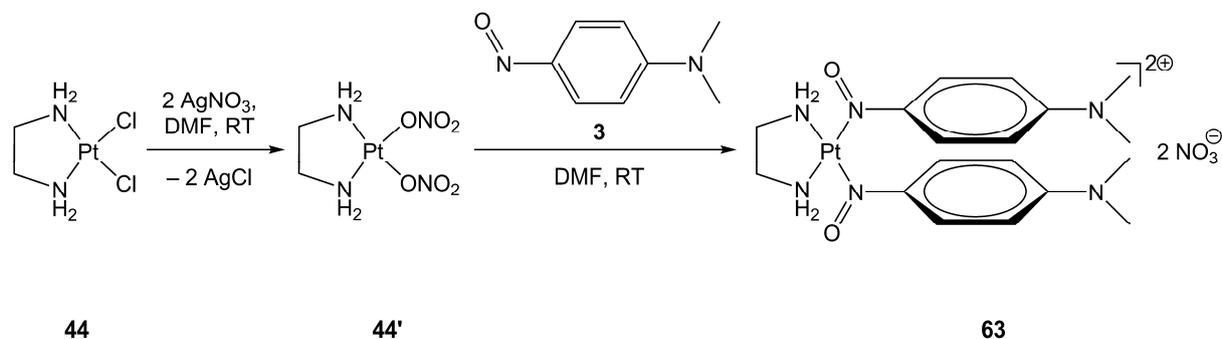
2.3.2. Umsetzung von **3** mit $[\text{MCl}_2(\text{en})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ (**42**), Pt (**44**)) zu **62** bzw. **63**

Zur Darstellung von $[(1,2\text{-Diaminoethan-}N,N')\text{bis}(N,N\text{-dimethyl-4-nitrosoanilin-}N)\text{palladium(II)}]\text{di}(\text{nitrat})$ (**62**) gemäß Schema 2.13 werden $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) und zwei Äquivalente AgNO_3 in dest. Wasser gelöst und drei Tage unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene AgCl wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und die Reaktionslösung in einen neuen Kolben überführt. Sie enthält $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (**42'**), wird mit N,N -Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) in Aceton versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, worauf sofort eine intensiv rote Färbung eintritt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **62** als luftstabilen, dunkelgrünen, feinkristallinen Feststoff, der gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO aufweist und unlöslich in unpolaren Solvenzien wie *n*-Pentan ist.



Schema 2.13: Umsetzung von **3** mit $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) zu **62**.

Für die Darstellung von $[(1,2\text{-Diaminoethan-}N,N')\text{bis}(N,N\text{-dimethyl-4-nitrosoanilin-}N)\text{platin(II)}]\text{di}(\text{nitrat})$ (**63**) gemäß Schema 2.14 wird $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) in DMF gelöst, mit zwei Äquivalenten AgNO_3 versetzt und fünf Tage unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene



Schema 2.14: Umsetzung von **3** mit $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) zu **63**.

AgCl wird durch Filtration abgetrennt. Zur klaren Reaktionslösung mit $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (**44'**) wird *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) in DMF gegeben, wodurch sie sich nach kurzer Zeit rotbraun färbt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das DMF *in vacuo* entfernt. Das dunkelgrüne, feinkristalline Reaktionsprodukt wird drei Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet. Komplex **63** ist luftstabil, zeigt gute Löslichkeit in polaren Solvenzien wie DMF und DMSO und ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan.

2.3.2.1. Spektroskopische Charakterisierung von **62** und **63**

Die Charakterisierung der Komplexe **62** und **63** wurde mittels NMR- und IR- Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Darstellung der gewünschten Produkte, auch wenn keine Einkristalle gewonnen werden konnten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Strukturell charakterisierte, vergleichbare Nitroso-Aryl-Komplexe von Pd(II)^[222] und Pt(II)^[254, 255] lassen auch hier das Vorliegen einer σ -*N*-Koordination erwarten. Die Daten der ¹H- und ¹³C-NMR Messungen von **62** und **63** sowie die von ihren jeweiligen Edukten (zum Vergleich) sind in Tabelle 2.41 zusammengefasst.

Tabelle 2.41: NMR Daten [ppm] von **62** und **63** ((CD₃)₂SO) sowie **42** und **44** ((CD₃)₂SO) und **3** (CDCl₃) (zum Vergleich).

¹ H-NMR [ppm]				
Verbindung	CH	NH ₂	N-CH ₃	CH ₂
42	–	4.88	–	2.32
44	–	5.33	–	2.23
3	br 6.9–9.2, 6.62	–	3.12	–
62	9.42, 9.14, 7.45, 7.23–7.28 (2H), 7.15, 7.00, 6.99	5.20, 4.88	3.49, 3.43, 3.37, 3.35	2.50–2.56
63	8.91, 7.39, 7.18, 7.01	6.04	3.35, 3.31	2.45–2.49

¹³ C-NMR [ppm]				
Verbindung	C _q	CH	CH ₂	N-CH ₃
42	–	–	47.2	–
44	–	–	47.4	–
3	163.1, 155.3	br 139.7, 110.2	–	40.4
62	158.2, 158.0, 156.8, 155.3	139.6, 138.7, 122.6, 122.5 117.3, 116.5, 115.0, 113.9	45.9, 45.8	42.2, 42.0, 41.9, 41.8
63	157.9, 157.6	138.9, 124.3, 116.8, 113.9	46.7	42.0, 41.9

Das ^1H -NMR-Spektrum von **63** weist im Gegensatz zu dem von **3** für alle Protonen des Aromaten jeweils ein scharfes Signal mit den erwarteten 2J - und 3J -Kopplungen auf und belegt damit, dass nach der Koordination die Rotation der Nitrosogruppe um die C-N-Bindung unterbunden ist. Der starke Einfluss der magnetischen Anisotropie der Nitroso-Gruppe zeigt sich allerdings noch an der Lage eines der Signale sehr weit im tiefen Feld (8.91 ppm) für das *ortho*-ständige Proton in *anti*-Stellung zum Nitroso-*O*-Atom.^[32] Im Vergleich zu **3** zeigen die Signale im aromatischen Bereich sowie die der im Komplex unterscheidbaren Methylgruppen von **63** eine koordinationsinduzierte Verlagerung zu tiefem Feld. Die gleiche Verschiebung tritt auch für die Protonen des 1,2-Diaminoethan-Liganden (**44**→**63**, Tabelle 2.41) auf. Generell lassen sich für das ^1H -NMR-Spektrum von **62** identische Aussagen bezüglich Signalaufspaltung und koordinationsinduzierter Verlagerung treffen, ungewöhnlich ist allerdings die Beobachtung des genau doppelten Signalsatzes im Vergleich zu **63**. Die Erklärung dafür ist bei gleicher erwarteter, quadratisch-planarer Koordination wahrscheinlich die unterschiedliche Größe der Metallzentren. Während die Nitroso-Liganden beim größeren Pt(II) genug Abstand voneinander haben, um sich optimal und identisch auszurichten, ist die gegenseitige Beeinflussung der Aromaten beim kleineren Pd(II) so groß, dass eine identische Ausrichtung nicht mehr möglich ist. Folglich sind nicht nur die einzelnen Protonen an den Ligandensystemen, sondern auch die beiden Nitroso-Liganden im NMR-Spektrum unterscheidbar. Abbildung 2.41 zeigt zum direkten Vergleich jeweils einen ausgewählten Bereich der ^1H -NMR-Spektren von **62** und **63**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Pd(II)-Verbindung **62** wird im Vergleich zur Pt(II)-Verbindung **63** ebenso der doppelte Signalsatz festgestellt. Da die Verlagerungen der Signale von **62** und **63** gegenüber dem unkoordinierten Liganden **3** identisch ausfallen, erfolgt die Diskussion zur Vereinfachung nur anhand der Daten von **63**. Aus diesem Grund ist in Abbildung 2.41 ebenfalls ein ausgewählter Bereich der entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren von **62** und **63** zum direkten Vergleich dargestellt. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind durch die unterbundene Rotation der NO-Gruppe alle C-Atome des Aromaten einzeln zu detektieren. Die Signale des C-Atoms mit der Nitroso-Funktion, der C-Atome in deren *ortho*-Position sowie des *en*-Liganden erfahren durch die Koordination eine Verschiebung zu hohem Feld. Für die C-Atome an der Amino-Gruppe, deren Methylgruppen und in *meta*-Position zur NO-Einheit werden dagegen Tieffeldverschiebungen festgestellt.

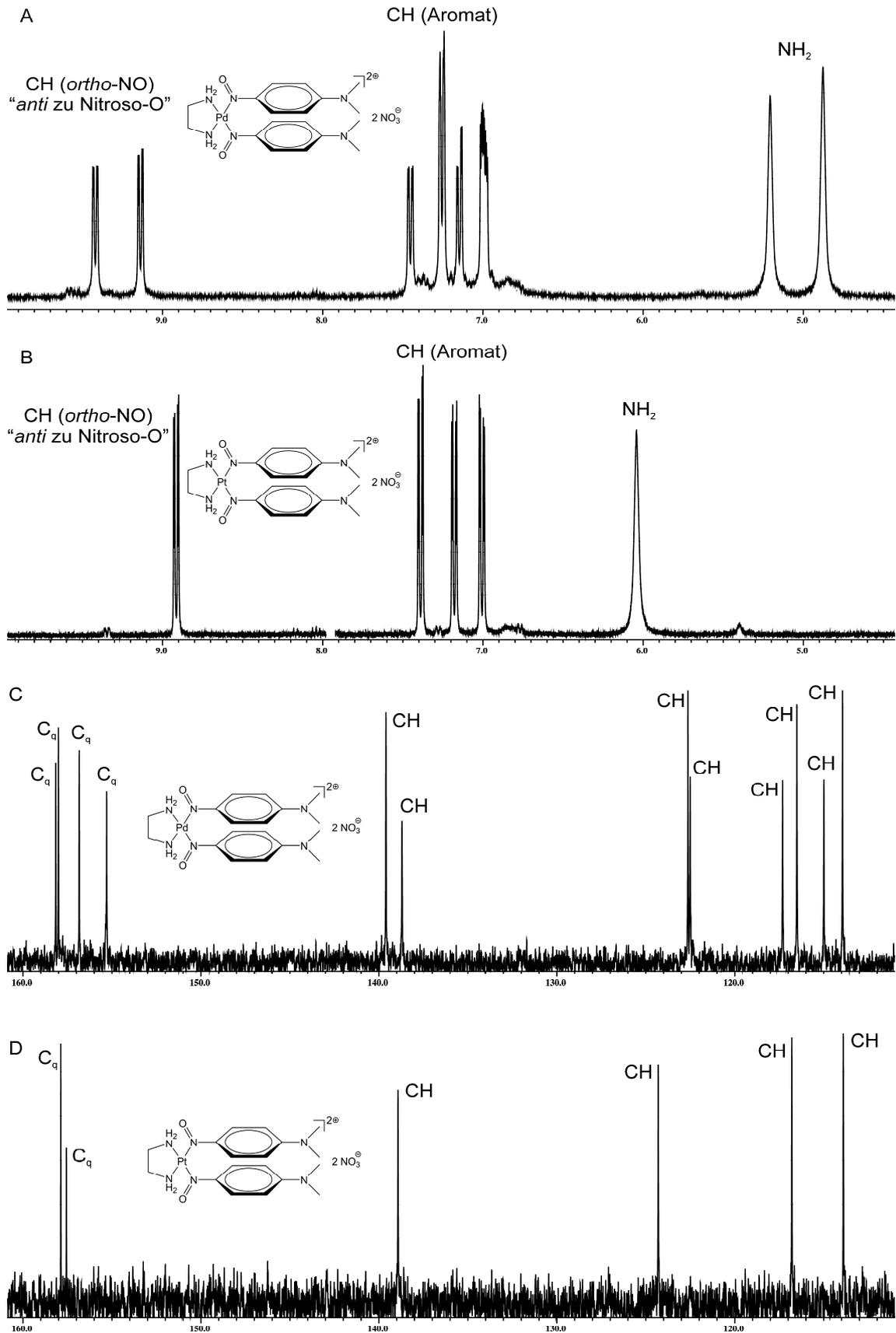


Abbildung 2.41: Ausgewählter Bereich der ¹H- und ¹³C-NMR Spektren von **62** (A, C; (CD₃)₂SO) und **63** (B, D; (CD₃)₂SO)) bei Raumtemperatur (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das DMF-Signal bei 7.95 ppm in B entfernt).

Die IR-Spektren von **62** und **63** weisen im Bereich zwischen 3296 und 3034 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$ -Streckschwingungen meist schwacher Intensität auf, die sich zum Teil breit überlagern. Zwischen 2970 und 2886 cm^{-1} sind mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen zu beobachten. Der sog. *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen ab 1605 cm^{-1} (**62**) bzw. 1657 cm^{-1} (**63**) und ist im Bereich zwischen 1450 und 1200 cm^{-1} jeweils von mehreren intensiven und breiten Absorptionen geprägt. Da in dieser Region die $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingung von freiem **3** (1363 cm^{-1})^[35, 208] liegt und von Pd- bzw. Pt-koordiniertem **3** erwartet wird^[208, 256], kann keine zweifelsfreie Zuordnung der $\nu(\text{N=O})$ -Streckschwingung von **62** und **63** erfolgen.

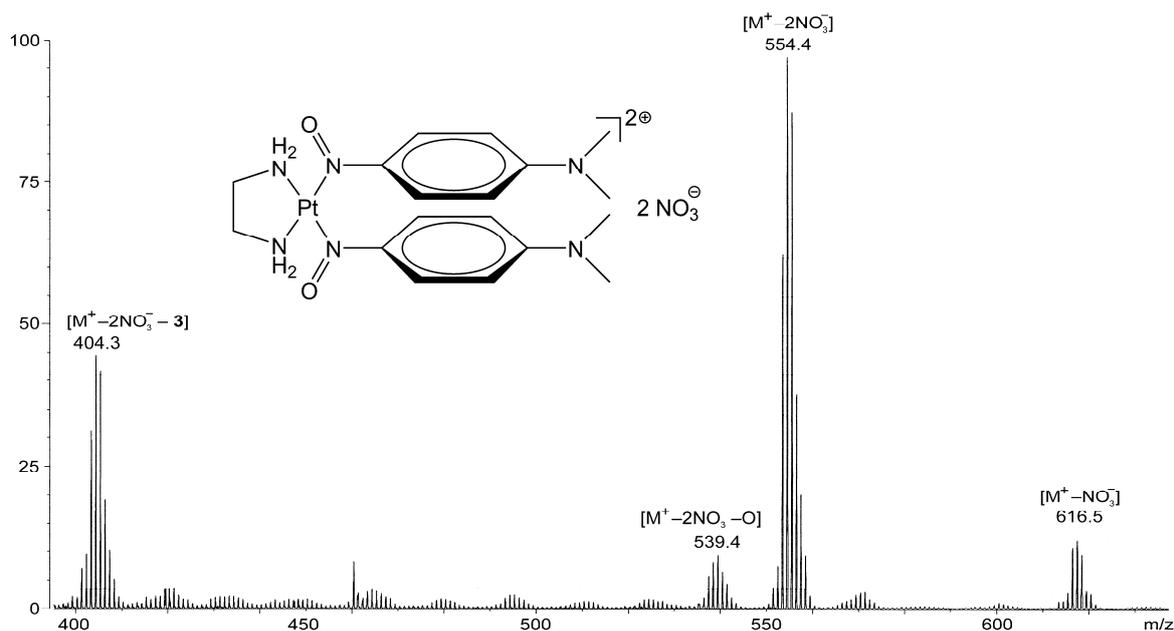
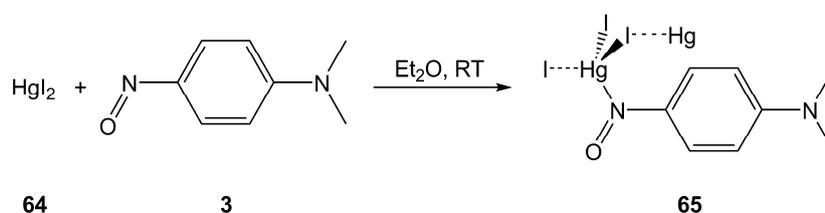


Abbildung 2.42: Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von **63** im FAB^+ -Modus.

In den Massenspektren im FAB^+ -Modus der Komplexe **62** und **63** fehlt erwartungsgemäß der Molekülpeak $[\text{M}^+]$, die Signale der beiden Kationen von **62** ($\text{M}^+ - 2\text{NO}_3^-$: 465.0 m/z) und **63** ($\text{M}^+ - 2\text{NO}_3^-$: 554.4 m/z) werden jeweils sehr stark detektiert (Abbildung 2.42). Das Fragmentierungsmuster zeigt die sukzessive Abspaltung der beiden Nitrat-Anionen und der koordinierten Liganden **3**. Die CHN-Elementaranalysen der Verbindungen zeigen jeweils eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.3.3. Umsetzung von **3** mit HgI₂ (**64**) zu **65**

Über die Umsetzung von **3** mit HgI₂ wurde bereits durch VASAPOLLO *et al.* und CAMERON *et al.* berichtet.^[256, 257] Auf Grund von widersprüchlichen Angaben zur Stöchiometrie und Farbe der entstandenen Verbindung und des postulierten ungewöhnlichen Bindungsmodus der Nitroso-Gruppe (σ -O) wurden eigene Experimente durchgeführt.



Schema 2.15: Umsetzung von **3** mit HgI₂ (**64**) zum polymeren **65**.^[256, 257]

Zur Darstellung von **65** gemäß Schema 2.15 werden HgI₂ (**64**) und drei Äquivalente *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) in trockenem Diethylether suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt, mehrmals mit kaltem Diethylether gewaschen und über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **65** als rotbraunes, luftstabiles Pulver, das gute Löslichkeit in polaren Solvenzien wie DMF, DMSO, Aceton oder Dichlormethan aufweist und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ist. Die Lösungen von **65** zeigen dabei allerdings die typische intensiv-grüne Färbung des freien Liganden **3**, was ein Indiz für den Zerfall der Verbindung unter diesen Bedingungen ist.

2.3.3.1. Molekülstruktur von **65**

Komplex **65** kristallisiert als rot-braune Plättchen mit vier Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle und der **65** im Kristall. In Tabelle 2.42 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **65** zusammengefasst. Das Hg(II)-Zentrum weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **65**. Abbildung 2.43 zeigt die Molekülstruktur von. Die Koordinationssphäre besteht dabei aus dem aromatischen Nitroso-Liganden (eindeutig σ -N koordiniert) und einem endständigen sowie zwei verbrückenden Iodido-Liganden. Die Hg(II)-Zentren in **65** bilden somit eine 1D-Kettenstruktur aus, für die nur wenige andere röntgenographisch charakterisierte Vertreter

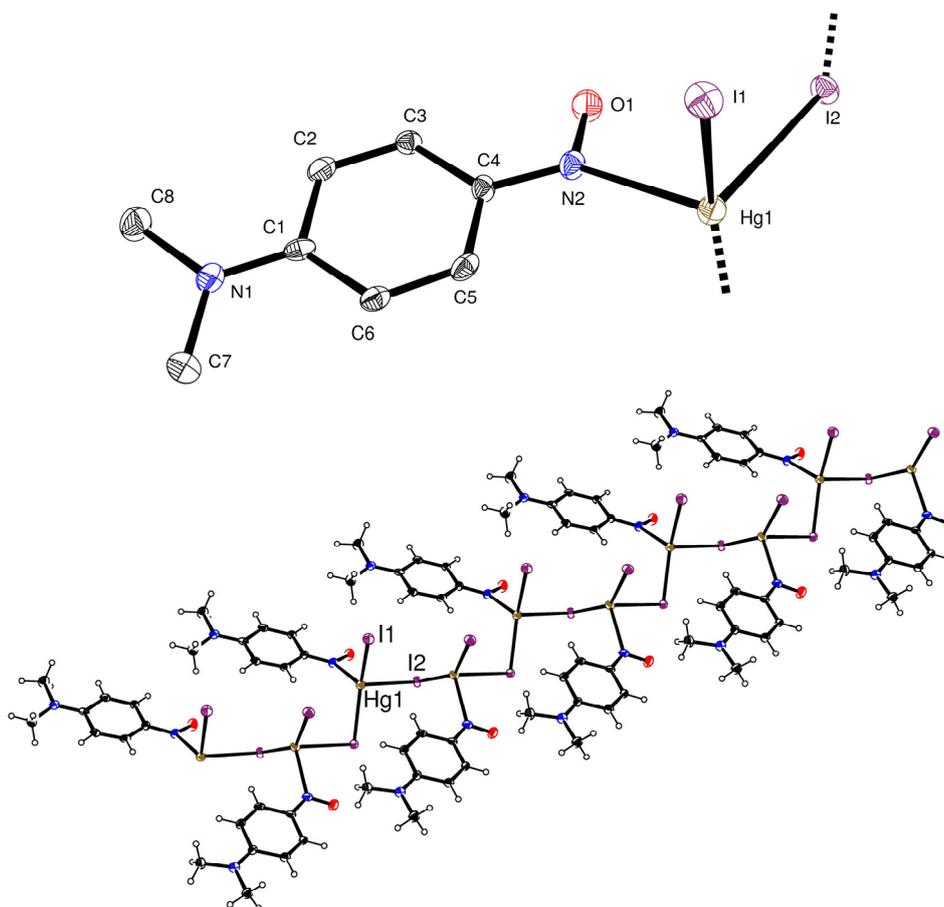


Abbildung 2.43: Molekülstruktur von **65** im Kristall. (oben: asymmetrische Einheit, unten: Kettenstruktur im Kristall).

bekannt sind.^[258-262] All diesen polymeren Strukturen sind unterschiedliche Hg-I-Bindungslängen der μ_2 -Iodido-Brücken gemein. Jeweils eine der Hg-I2-Bindungen in **65** (Hg-I2#1: 2.6782(4) Å) weist eine nahezu identische Länge auf wie die zum endständigen I1

Tabelle 2.42: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **65**.

Bindungslängen [Å]				Winkel [°]				Torsionswinkel [°]	
Hg-N2	2.415(5)	N1-C8	1.453(7)	N2-Hg-I1	101.9(2)	O1-N2-C4	118.7(5)	I2-Hg-N2-O1	-7.0(4)
Hg-I1	2.6438(5)	N2-C4	1.361(7)	N2-Hg-I2#1	107.8(2)	O1-N2-Hg	113.6(4)	I2-Hg-N2-C4	-175.6(4)
Hg-I2#1	2.6782(4)	C1-C6	1.428(8)	I1-Hg-I2#1	145.55(2)	C4-N2-Hg	126.7(4)	Hg-N2-C4-C5	-18.8(7)
Hg-I2	3.0443(5)	C1-C2	1.440(8)	N2-Hg-I2	90.6(2)	N2-C4-C5	118.1(5)	O1-N2-C4-C5	173.1(5)
I2-Hg#2	2.6782(4)	C2-C3	1.352(8)	I1-Hg-I2	101.11(2)	N2-C4-C3	123.6(6)	O1-N2-C4-C3	-6.5(8)
O1-N2	1.240(6)	C3-C4	1.425(8)	I2#1-Hg-I2	95.78(2)			C7-N1-C1-C6	-7.8(8)
N1-C1	1.343(7)	C4-C5	1.419(8)	Hg#2-I2-Hg	94.92(2)			C8-N1-C1-C2	-5.3(8)
N1-C7	1.439(7)	C5-C6	1.357(8)						

Symmetrieschlüssel: #1 $x, -y+1/2, z-1/2$; #2 $x, -y+1/2, z+1/2$

(Hg-I1: 2.6438(5) Å). Die Bindungslänge zum nächsten Hg-Zentrum fällt merklich länger aus (Hg-I2: 3.0443(5) Å). Die Hg-N-Bindung liegt mit 2.415(5) Å etwas über den Werten, die für Dimethylglyoximato-Chelat-Komplexe (2.357(8)–2.388(9) Å)^[263] bestimmt wurden. Kürzere Hg-N-Bindungslängen werden ebenfalls bei einfach-Iodido-verbrückten 1D-Hg-Polymeren mit Benzimidazol- (2.289(6) Å)^[259] oder Ethylimidazol-Liganden (2.31(3) Å)^[258] gefunden. Eine längere Hg-N-Bindung weist ein zweifach-Iodido-verbrücktes 1D-Hg-Polymer mit Pyridin-Liganden (2.502(6) Å)^[260] auf. Vergleichsdaten für ein einzähnig durch eine aromatische Nitroso-Verbindung σ -N koordiniertes Hg-Zentrum waren in der Literatur nicht zu finden; insofern ist **65** der erste strukturell charakterisierte Komplex mit dieser Bindung. Eine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ist bei dem Hg-Hg-Abstand von 4.224 Å nicht zu erwarten. Die N=O-Bindung liegt mit 1.240(6) Å im erwarteten Bereich und weist gegenüber der im unkoordinierten Edukt **3** (1.131 bzw. 1.212 Å)^[264] einen etwas größeren Wert auf. Die N1-C1- und N2-C4-Bindungen haben sich dagegen etwas verkürzt (**3**: N1-C1: 1.365 Å; N2-C4: 1.390 Å).^[264] Die Nitroso-Funktion und die Methylgruppen der *para*-ständigen Amino-Funktion sind in **65** nur wenig aus der Ebene des Aromaten gedreht (Tabelle 2.42). Die zur Ausbildung der Kettenstruktur nötige starke Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre des Hg-Zentrums wird vor allem durch die Winkel deutlich, die die Iodido-Liganden untereinander und mit dem Nitroso-N-atom einschließen, und zum Teil erheblich von 109° abweichen (Tabelle 2.42). Bei Betrachtung der Ketten-Anordnung im Kristallgitter fällt deren exakt paralleler Verlauf auf. Diese Ausrichtung zueinander ist durch „ π - π -stacking“ der aromatischen Systeme benachbarter Ketten geprägt. Die wechselwirkenden Ringe weisen Abstände von 3.34–3.36 Å auf, die jeweiligen Ringebenen weichen lediglich um 0.46° von der absolut parallelen Anordnung ab. Die Ausrichtung des Nitroso-Sauerstoffs auf ein Proton in der direkt benachbarten Kette (d(H3-O1): 2.617 Å) zeigt das zusätzliche Auftreten von Wasserstoffbrücken zwischen den schon durch π - π -stacking wechselwirkenden Systeme.

Die von CAMERON *et al.* postulierte Struktur^[256] hat sich durch die röntgenographische Untersuchung von **65** in mehrerer Hinsicht als falsch erweisen. Zum einen konnte der Bindungsmodus der Nitroso-Gruppe klar als σ -N und nicht σ -O identifiziert werden. Zum anderen koordiniert nur ein Nitroso-Ligand pro Hg(II)-Zentrum. Dies steht im Gegensatz zur Umsetzung von homologem ZnI₂ mit **3** die, röntgengraphisch belegt^[144], eine zweifache σ -O-Koordination des NO-Liganden an das Zn(II)-Zentrum zur Folge hat und wahrscheinlich zur Erwartung eines ähnlichen reaktiven und strukturellen Verhaltens von HgI₂ geführt hat. Im

Rahmen des HSAB-Konzepts ist die σ -N-Koordination an das im Vergleich zu Zn(II) wesentlich weichere Hg(II)-Zentrum durchaus zu erwarten.

2.3.3.2. Spektroskopische Charakterisierung von **65**

Die spektroskopische Charakterisierung von Komplex **65** war auf Grund seiner besonderen Eigenschaften nur eingeschränkt möglich.

Die Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie in Lösung lieferten auf Grund des Zerfalls der Verbindung ausschließlich die für den freien Liganden **3** erwarteten Spektren. Auf die Messung von Festkörper-Kernresonanzspektren musste gerätebedingt verzichtet werden. Das IR-Spektrum von **65** in KBr weist bei 3062 und 2926 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen mit schwacher Intensität auf. Der sog. *Fingerprint*-Bereich wird bei Wellenzahlen kleiner als 1611 cm^{-1} detektiert. Die $\nu(\text{N=O})$ -Absorption wird anhand des Literaturwerts für unkoordiniertes **3** (1363 cm^{-1})^[35, 208] einer intensiven Bande bei 1326 cm^{-1} zugewiesen. Die beobachtete Frequenzerniedrigung (Abbildung 2.44) lässt sich auf die bei der Strukturanalyse nachgewiesene Verlängerung der N=O-Bindung in **65** im Vergleich zu **3** zurückführen.

Das Massenspektrum im DEI-Modus zeigt als stärkste Peaks HgI_2 sowie den freien Liganden **3** und weist größere Fragmente der Polymerkette nur mit sehr geringer Intensität auf. Die Elementaranalyse beschränkt sich gerätebedingt auf die Bestimmung des Quecksilbergehalts von **65**, der sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert aufweist.

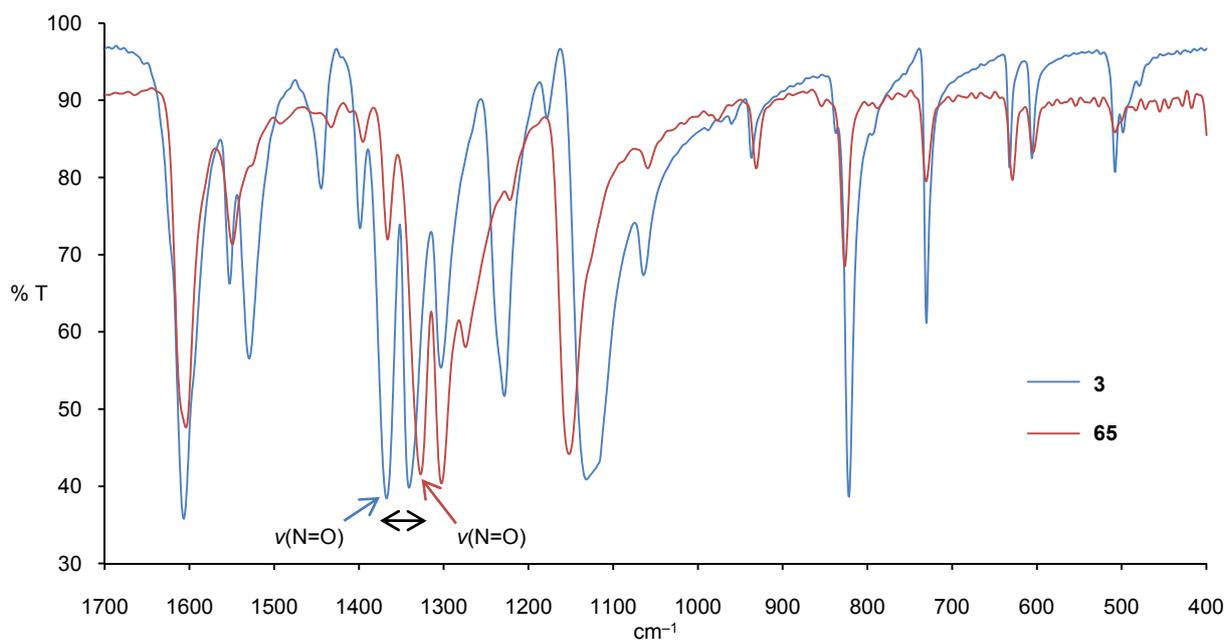
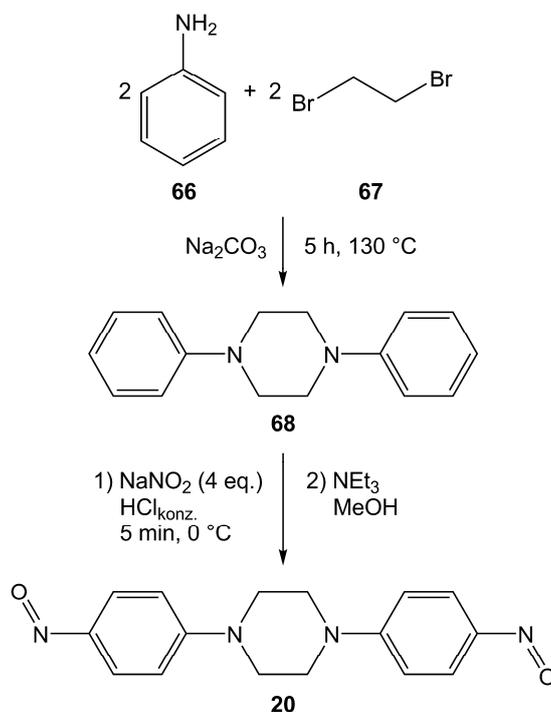


Abbildung 2.44: IR-Spektren von **3** und **65** (in KBr).

2.3.4. Darstellung von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (20)

Die Darstellung von **20** erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift von PRATT und YOUNG aus dem Jahr 1918.^[265] Dazu wird Anilin (**66**) mit 1,2-Dibromethan (**67**) mehrere Stunden erhitzt und die bei der Kondensation frei werdende HBr durch Na₂CO₃ abgefangen. Das entstandene NaBr wird mit heißem Wasser ausgewaschen und der zurückbleibende, gelbliche Feststoff in DMSO gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Das so erhaltene weiße 1,4-Diphenylpiperazin (**68**) weist ausreichende Reinheit für die weitere Umsetzung auf; für eine analysenreine Darstellung ist die zusätzliche säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel notwendig. Zur Nitrosierung wird **68** in konz. Salzsäure suspendiert, auf 0° gekühlt und langsam über eine Kanüle am Boden des Reaktionsgefäßes eine Lösung von Natriumnitrit in dest. Wasser zugegeben. Nach 5–10 min. Rühren wird das Reaktionsprodukt mit Hilfe einer Fritte abgetrennt, mit halbkonzentrierter Salzsäure und anschließend mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Der so erhaltene Feststoff **20** liegt als Hydrochlorid vor. Die Aufarbeitung zum analysenreinen Liganden **20** erfolgt durch Lösen in einem Gemisch aus Methanol und Triethylamin und anschließender säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel. Die Trocknung des intensiv grünen Produkts erfolgt im Ölpumpenvakuum. **20** ist luftstabil, weist gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Aceton auf und ist nahezu unlöslich in unpolaren Solvenzien wie *n*-Pentan.



Schema 2.16: Darstellung von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**).

2.3.4.1. Molekülstrukturen von **68** und **20**

Da weder 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) noch dessen Vorstufe 1,4-Diphenylpiperazin (**68**) bisher strukturell charakterisiert waren, wurde beiden Verbindungen einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen. **68** kristallisiert als farblose Plättchen in einer orthorhombischen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *Pbca* an. Die daraus resultierende Nitroso-Verbindung **20** kristallisiert als grüne Stäbchen in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe *P2₁/c*. Die Kristallisation erfolgte jeweils durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Aceton-Lösung der Verbindungen. Die Molekülstrukturen von **68** und **20** im Kristall sind in Abbildung 2.45 bzw. Abbildung 2.46 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.43 bzw. Tabelle 2.44 zusammengefasst.

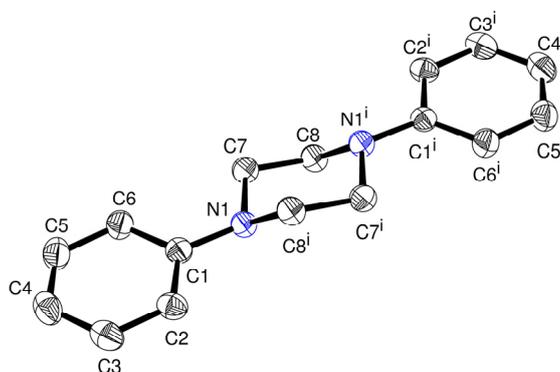


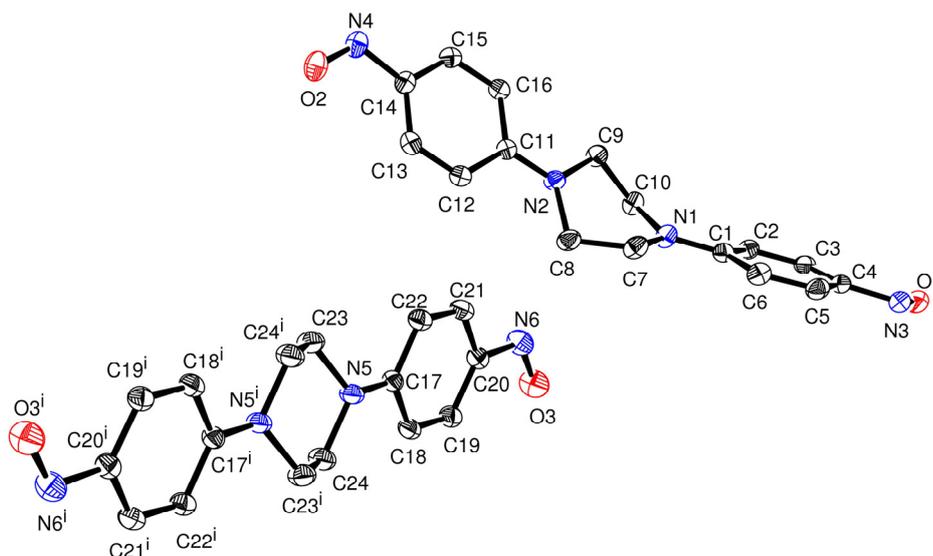
Abbildung 2.45: Molekülstruktur von **68** im Kristall.

Der Piperazinring in **68** liegt in Sessel-Konformation vor. In dessen Mitte befindet sich ein Inversionszentrum, wodurch beide Phenylringe gleiche Bindungslängen und -winkel aufweisen. Die C-N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für Einfachbindungen, wobei für die N1-C1-Bindung zum Aromaten ein geringfügig kleinerer Wert resultiert als für N1-C7 und N1-C8 im Piperazinring. C-C-Bindungslängen von 1.371(3) Å bis 1.395(2) Å

Tabelle 2.43: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **68**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]		Torsionswinkel [°]					
N1-C1	1.412(2)	C2-C3	1.375(2)	C1-N1-C7	117.0(2)	C2-C1-N1	119.8(2)	C7-N1-C1-C2	179.6(2)
N1-C7	1.459(2)	C3-C4	1.381(3)	C1-N1-C8#1	115.6(2)	C6-C1-N1	122.5(2)	C7-N1-C1-C6	1.6(2)
N1-C8#1	1.46(3)	C4-C5	1.371(3)	C7-N1-C8#1	110.2(2)			C8#1-N1-C1-C2	-48.1(2)
C1-C2	1.394(2)	C5-C6	1.386(2)	N1-C7-C8	110.5(2)			C8#1-N1-C1-C6	134.0(2)
C1-C6	1.395(2)	C7-C8	1.507(2)	C2-C1-C6	117.7(2)			N1-C7-C8-N1#1	-56.9(2)

Symmetrieschlüssel: #1 -x+1,-y,-z+1

Abbildung 2.46: Molekülstruktur von **20** im Kristall.**Tabelle 2.44:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden Konformere von **20** (getrennt nach Wannen- und Sesselkonformation des Piperazinrings).

Wannen-Konformation									
Bindungslängen [Å]			Winkel [°]			Torsionswinkel [°]			
O1-N3	1.241(2)	O2-N4	1.254(2)	O1-N3-C4	115.7(2)	O2-N4-C14	115.9(2)	O1-N3-C4-C3	-2.9(3)
N3-C4	1.412(2)	N4-C14	1.389(2)	C3-C4-N3	124.5(2)	C13-C14-N4	125.4(2)	C7-N1-C1-C6	-8.2(3)
N1-C1	1.363(2)	N2-C11	1.350(2)	C5-C4-N3	116.2(2)	C15-C14-N4	115.9(2)	C10-N1-C1-C2	-14.6(3)
N1-C10	1.456(2)	N2-C8	1.461(2)	C1-N1-C7	120.9(2)	C11-N2-C9	121.6(2)	N1-C7-C8-N2	-59.4(2)
N1-C7	1.463(2)	N2-C9	1.471(2)	C1-N1-C10	123.1(2)	C11-N2-C8	123.2(2)	O2-N4-C14-C13	3.8(3)
C7-C8	1.513(3)	C9-C10	1.516(2)	C10-N1-C7	115.7(2)	C8-N2-C9	115.2(2)	C8-N2-C11-C12	-8.7(3)
C2-C3	1.364(2)	C12-C13	1.362(2)	N1-C7-C8	110.7(2)	N2-C8-C7	110.9(2)	C9-N2-C11-C16	-6.4(3)
C5-C6	1.371(2)	C15-C16	1.360(2)	N1-C10-C9	111.0(2)	N2-C9-C10	110.8(2)	N2-C9-C10-N1	-58.4(2)

Sessel-Konformation									
Bindungslängen [Å]			Winkel [°]			Torsionswinkel [°]			
O3-N6	1.245(2)		O3-N6-C20	116.7(2)		O3-N6-C20-C19			-0.2(3)
N6-C20	1.395(2)		C19-C20-N6	125.2(2)		C23-N5-C17-C22			29.0(3)
N5-C17	1.376(2)		C21-C20-N6	116.2(2)		C24-N5-C17-C18			-3.2(3)
N5-C24	1.460(2)		C17-N5-C23	121.1(2)		N5-C23-C24-N5#1			52.2(2)
N5-C23	1.463(2)		C17-N5-C24	120.8(2)					
C23-C24#1	1.492(3)		C24-N5-C23	111.9(2)					
C18-C19	1.364(2)		N5-C23-C24#1	113.1(2)					
C21-C22	1.369(2)		N5-C24-C23#1	112.4(2)					

Symmetrieschlüssel: #1 -x+2, -y+1, -z+1

bestätigen den aromatischen Charakter des C1–C6-Rings. Die sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffs im Piperazinring zeigt sich deutlich anhand der Winkel um 109° , die N1 mit den umgebenden C-Atomen einschließt. Die Ebenen der beiden Phenyl-Ringe weisen exakt parallele Ausrichtung mit einem vertikalen Abstand von 0.558 \AA auf. Bei Betrachtung der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zeigt sich die Ausbildung einer Schichtstruktur wobei keine π - π -Wechselwirkungen zwischen den zwei unterschiedlichen Schichten beobachtet werden.

Die röntgenographische Untersuchung von **20** ergibt das Vorliegen des Moleküls in zwei deutlich voneinander abweichenden Strukturen, die jeweils durch die Konformation des Piperazinrings geprägt werden. Für eine molekulare Einheit wird Sessel-, für die andere Wannens-Konformation festgestellt.

In der Sessel-Konformation weist **20** wie schon **68** ein Inversionszentrum in der Mitte des Piperazinrings auf, was eine identische Bindungssituation in beiden Phenylringen zur Folge hat. Die Ebenen der beiden parallelen Ringe nähern sich durch die Nitrosierung auf 0.287 \AA an. Die N=O-Bindung liegt mit $1.245(2) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich für aromatische C-Nitroso-Verbindungen und ist etwas länger als in *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) (1.131 bzw. 1.212 \AA).^[264] Die Nitroso-Gruppe weist mit 0.2° nur eine minimale Abweichung von der Ebene des Aromaten auf. Die Bindungen N6-C20 und N5-C17 fallen etwas kürzer aus als für eine Einfachbindung zu erwarten ist und deuten auf einen quinoiden Anteil am C17–C22-Ring hin. Dies wird durch die im Vergleich zu **68** und den übrigen C-C-Bindungen des Rings verkürzten C18-C19- und C21 C22-Bindungen unterstützt. Die C-N- und C-C-Bindungen im Piperazinring weisen dagegen eindeutig Einfachbindungs-Charakter auf. Die Nitrosierung wirkt sich durch die verursachte Verkürzung bei N5-C17 zusätzlich auf die Geometrie des Piperazin-*N* aus, der im Vergleich zu **68** deutlich abgeflacht ist, was wiederum die Annäherung der Ebenen der Phenyl-Ringe erklärt. Ein Beleg dafür ist die Winkelsumme von N5, die im Vergleich zu **68** (342.8°) um 11° auf 353.8° steigt.

Der deutlichste Unterschied der beiden molekularen Einheiten von **20** ist die Ausrichtung ihrer Phenylringe. Während sie, wie oben beschrieben, in Sessel-Konformation die parallele Anordnung von **68** beibehalten, weisen sie in der Wannens-Konformation mit einem Winkel von 56.27° eine erhebliche Abweichung auf. Durch den Verlust des Inversionszentrums liegt in beiden Hälften des Liganden eine geringfügig abweichende Bindungssituation vor. Die N=O-Bindungslängen liegen auf gleichem Niveau wie in der ersten Einheit; die Nitrosogruppen weisen mit $2.9(3)^\circ$ und $3.8(3)^\circ$ allerdings eine etwas stärkere Torsion

aus der Ringebeine auf. Für drei der vier C-N-Bindungen zum Aromaten wird allerdings ein merklich kürzerer Wert festgestellt als in der Sessel-Konformation, wodurch ein etwas höherer quinoider Anteil in der Wannen-Konformation belegt wird. Dies wird unterstützt durch die nahezu planare Umgebung der N-Atome im Piperazinring mit Winkelsummen von 359.7° (N1) und 360.0° (N2). Die weiteren C-N- und C-C-Bindungslängen im Piperazin-System liegen im erwarteten Bereich für Einfachbindungen.

2.3.4.2. Spektroskopische Charakterisierung von **20**

Da im Gegensatz zu **68** die literaturbekannten spektroskopischen Daten für **20** sehr lückenhaft sind, wurde 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) mittels NMR- und IR- Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Tabelle 2.45 enthält eine Zusammenfassung der aus den ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen resultierenden chemischen Verschiebungen von **20** (und **68** zum Vergleich). Ein ausgewählter Bereich des ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrums von **20** bei Raumtemperatur und bei -60°C sowie der entsprechende Bereich des ^{13}C -Festkörper-NMR Spektrums wird in Abbildung 2.47 gezeigt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **20** weist wiederum die schon bei **25a–m** diskutierte Verbreiterung der Signale der zur NO-Gruppe *ortho*-ständigen Protonen auf. Diese Auswirkung der Rotation der magnetisch stark anisotropen Nitroso-Gruppe lässt sich auch bei **20** durch eine Messung der Spektren bei -60°C aufheben. Dabei werden drei der Signale im aromatischen Bereich im Vergleich zum nichtnitrosierten Edukt **68** bei höherem Feld

Tabelle 2.45: NMR Daten [ppm] von **20** bei Raumtemperatur ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), bei -60°C (CD_2Cl_2) und im Festkörper sowie **68** bei Raumtemperatur (CDCl_3) (zum Vergleich).

^1H -NMR [ppm]					
Verbindung	CH (Aromat / H ₄)	CH (Aromat / H ₃ + H ₅)	CH (Aromat / H ₂ + H ₆)	CH ₂ (Piperazin)	
68	6.92	7.33	7.02	3.37	
20	–	br 7.77	7.03	3.87	
20 (-60°C)	–	9.00, 6.94	6.65, 6.61	3.87	
^{13}C -NMR [ppm]					
Verbindung	C ₄ (C-NO)	C ₁ (C-N-Piperazin)	C ₃ + C ₅	C ₂ + C ₆	CH ₂ (Piperazin)
68	120.2	151.4	129.3	116.7	49.5
20	163.0	154.6	–	111.1	44.8
20 (-60°C)	162.3	153.7	141.1 (<i>anti</i> -O), 110.0, 109.4, 109.1		43.9
20 (Festkörper)	163.8, 162.2	154.6	142.5 (<i>anti</i> -O), 112.7, 112.2, 110.1, 110.0		46.3, 45.0, 43.9, 38.6

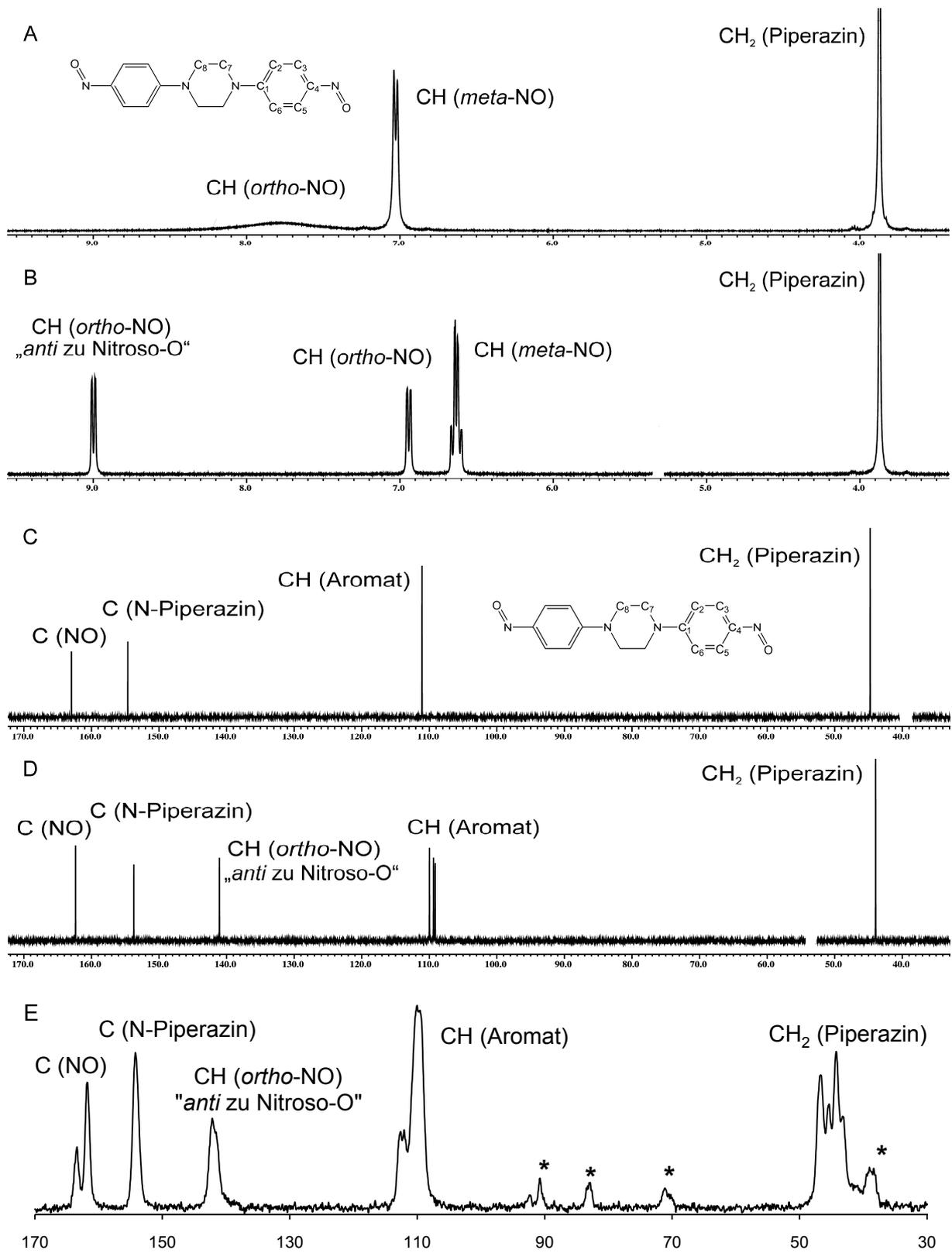


Abbildung 2.47: Ausgewählter Bereich der ¹H- (A, B: (CD₃)₂SO) und ¹³C-NMR Spektren (C, D: CD₂Cl₂; E: Festkörper) von **20** bei Raumtemperatur (A, C, E) und bei -60 °C (B, D) (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Lösungsmittel-Signale entfernt: B: 5.32 ppm (CD₂Cl₂); C: 39.5 ppm ((CD₃)₂SO); D: 53.5 ppm (CD₂Cl₂); Rotationsseitenbanden bei E mit * gekennzeichnet).

detektiert. Nur für eines der Protonen resultiert durch die Nitrosierung eine starke Tieffeldverschiebung. Dieses Signal kann dadurch dem zur NO-Gruppe in *ortho*-Position befindlichen Proton in *anti*-Stellung zum Sauerstoff zugeordnet werden.^[32] Die Protonen des Piperazin-Rings werden in **20** im Vergleich zu **68** ebenfalls tieffeldverschoben detektiert.

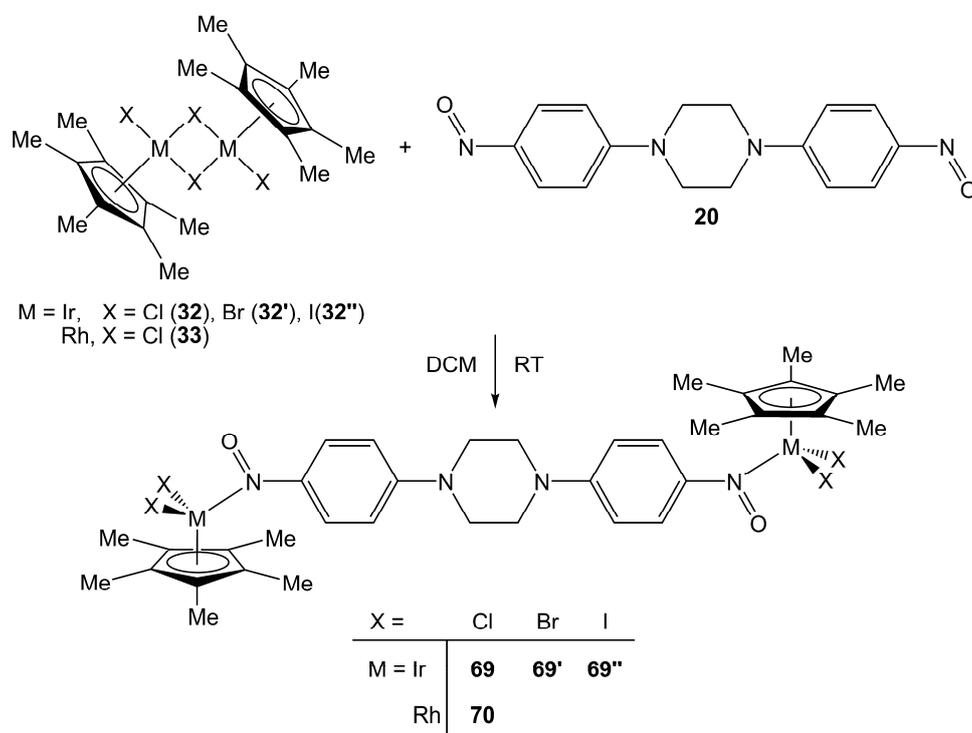
Ein vollständig aufgespaltenes ¹³C-NMR Spektrum von **20** ist ebenfalls nur durch eine Tieftemperaturmessung zu erhalten. Dabei weist das C-Atom mit der Nitrosogruppe erwartungsgemäß eine erhebliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **68** auf. Für den Kohlenstoff, der an den Piperazin-Ring bindet, ist dieser Effekt wesentlich schwächer ausgeprägt. Auch im ¹³C-NMR wird eines der verbleibenden Signale auffällig weit zu tiefem Feld verschoben und kann dadurch wie im ¹H-NMR der „*ortho-anti-O*-Position“ zugeordnet werden. Alle weiteren Signale des aromatischen Systems sowie die des Piperazin-Rings werden im Vergleich zu **68** leicht hochfeldverschoben detektiert. Zusätzlich zu den Untersuchungen in Lösung wurde eine ¹³C-NMR-Festkörper-Messung durchgeführt, deren Ergebnis große Ähnlichkeit zum Tieftemperatur-Spektrum aufweist. Einige in Lösung identische C-Atome, wie z.B. die des Piperazin-Rings, weisen im Festkörper allerdings eine weitere Aufspaltung auf (Abbildung 2.47).

Das IR-Spektrum von **20** in KBr zeigt zwischen 3100 und 2850 cm⁻¹ ν (N-H)-Streckschwingungen schwacher Intensität. Ab Wellenzahlen kleiner als 1597 cm⁻¹ beginnt der sog. *Fingerprint*-Bereich der Verbindung. Die ν (N=O)-Streckschwingung wird anhand des Wertes für *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) (1363 cm⁻¹)^[35, 208], dessen Bindungsstruktur und IR-Spektrum große Ähnlichkeit mit denen von **20** aufweist, einer intensiven Absorptionsbande bei 1358 cm⁻¹ zugewiesen.

Das Massenspektrum im DEI-Modus weist einen starken, anhand des Isotopenmusters klar zu identifizierenden Molekülpeak sowie ein charakteristisches Fragmentierungsmuster auf. Die CHN-Elementaranalyse von **20** liefert gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

2.3.5. Umsetzung von 20 mit $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir, X = Cl (32), Br (32'), I (32''); M = Rh, X = Cl (33)) zu 69–69'' und 70

Zur Darstellung der Komplexe **69–69''** und **70** wird jeweils eine gesättigte Lösung des Liganden **20** in trockenem Dichlormethan mit einer gesättigten Lösung der entsprechenden Eduktkomplexe **32–32''** bzw. **33** in trockenem Dichlormethan gemischt und bei Raumtemperatur gerührt, wobei sofort eine rote Färbung auftritt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf etwa 5 mL eingengt und mit 10 mL trockenem *n*-Pentan versetzt. Der entstehende grüne Niederschlag wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte abgetrennt, zunächst vorsichtig mit wenig trockenem Dichlormethan gespült und anschließend mehrmals mit trockenem *n*-Pentan gewaschen. Die Trocknung der Reaktionsprodukte erfolgt über Nacht im Ölpumpenvakuum. Man erhält die Komplexe als grüne (**69–69''**) bzw. braunes (**70**) Pulver, die sich beim Einwirken von Luftfeuchtigkeit langsam zersetzen. Die Verbindungen lösen sich unter Freisetzung des Liganden in polaren Solvenzien wie DMF, DMSO, Aceton oder Dichlormethan und sind unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan.



Schema 2.17: Umsetzung von **20** mit $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir, X = Cl (**32**), Br (**32'**), I (**32''**); M = Rh, X = Cl (**33**)) zu **69–69''** und **70**.

2.3.5.1. Molekülstrukturen von 69–69“ und 70

Die Komplexe **69**, **69'** und **70** kristallisieren als rote Plättchen mit zwei Formeleinheiten in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallisation erfolgte dabei durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in nahezu gesättigte Lösungen der Verbindungen in DMF. Zusätzlich wurde für **69** bei gleichartiger Kristallisation in CHCl_3 (violette Stäbchen) eine von der aus DMF abweichende Kristallstruktur bestimmt, bei der ebenfalls zwei Formeleinheiten in einer triklinen Elementarzelle der Raumgruppe $P-1$ gefunden wurden. Komplex **69''** kristallisiert bei isothermer Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung als schwarze Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $C2/c$, die vier molekulare Einheiten enthält. Die beiden unterschiedlichen Molekülstrukturen von **69** im Kristall sind in Abbildung 2.48 dargestellt. Abbildung 2.49 zeigt die Molekülstrukturen von **69'**, **69''** und **70**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe sowie entsprechende Vergleichsdaten sind in Tabelle 2.46 zusammengefasst. Die Nitroso-Verbindung **20** tritt in allen hier vorgestellten Komplexen als verbrückender Ligand zwischen zwei leicht verzerrt pseudo-oktaedrisch umgebenen Metallzentren auf. Die Koordinations-

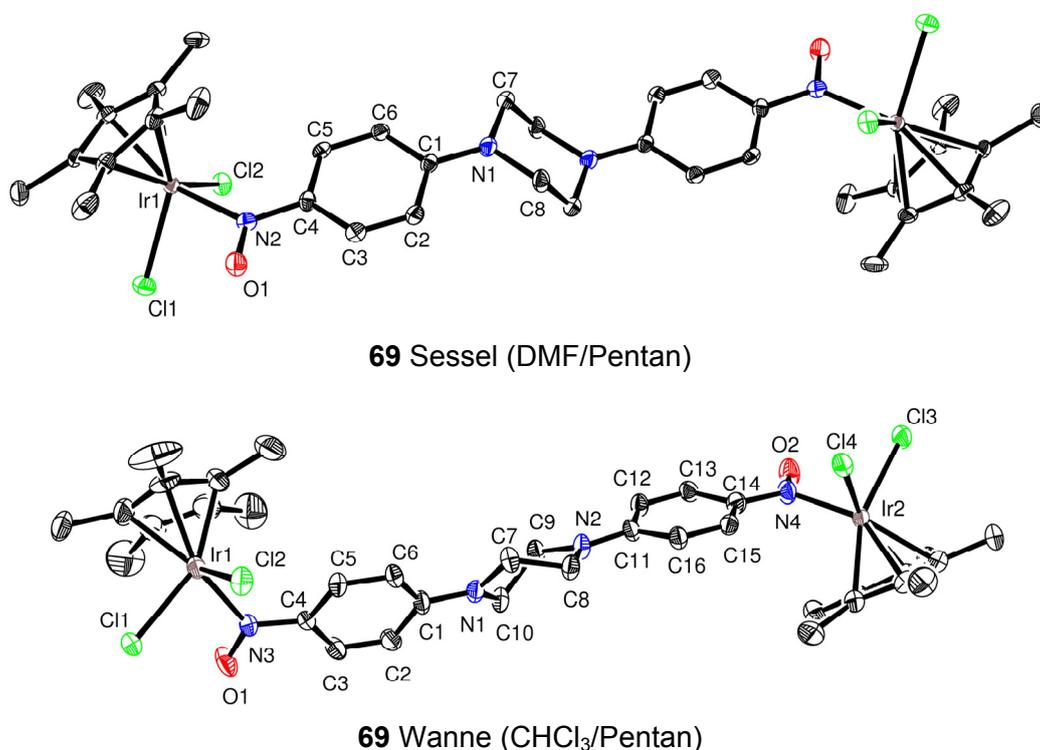


Abbildung 2.48: Molekülstrukturen von **69** bei Kristallisation aus DMF (oben) und aus CHCl_3 (unten). Lösungsmittelmoleküle ($1 \times \text{DMF}$ bzw. $9 \times \text{CHCl}_3$) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.46: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **69–69''** und **70** mit Angabe der Konformation des Piperazinrings (mit Ligand **20** und ähnlichen einkernigen Komplexen (**58–61**)^[231] zum Vergleich).

Bindungslängen [Å]										
Verbindung	M-X1	M-X2	M-N(O)	N-O	N(O)-C	N1-C1	N1-C7	N1-C8	C2-C3	C5-C6
20 (Sessel) ⁺	–	–	–	1.245(2)	1.395(2)	1.376(2)	1.463(2)	1.460(2)	1.364(2)	1.369(2)
20 (Wanne) ⁺	–	–	–	1.241(2)	1.412(2)	1.363(2)	1.463(2)	1.456(2)	1.364(2)	1.371(2)
	–	–	–	1.254(2)	1.389(2)	1.350(2)	1.471(2)	1.461(2)	1.362(2)	1.360(2)
69 (Sessel)	2.388(2)	2.420(2)	2.069(3)	1.245(4)	1.397(5)	1.360(5)	1.458(6)	1.461(5)	1.345(6)	1.363(6)
69 (Wanne) ^{#+}	2.399(2)	2.414(2)	2.061(7)	1.256(9)	1.39(2)	1.35(2)	1.47(2)	1.49(2)	1.37(2)	1.37(2)
	2.419(2)	2.407(2)	2.088(8)	1.270(9)	1.38(2)	1.34(2)	1.49(2)	1.47(2)	1.35(2)	1.37(2)
69' (Sessel)	2.513(2)	2.538(2)	2.064(7)	1.252(8)	1.432(9)	1.366(9)	1.48(2)	1.454(9)	1.363(9)	1.348(9)
69'' (Wanne)	2.7132(6)	2.7109(7)	2.072(6)	1.250(7)	1.387(9)	1.351(9)	1.476(9)	1.483(9)	1.35(2)	1.38(2)
70 (Sessel)	2.3950(7)	2.4308(7)	2.097(2)	1.246(3)	1.389(3)	1.355(3)	1.464(4)	1.459(3)	1.352(4)	1.365(4)
58 (IrCl ₂) [*]	2.395(2)	2.412(2)	2.072(3)	1.254(4)	1.389(5)	1.347(5)	1.462(5)	1.457(5)	1.354(6)	1.362(6)
58' (IrBr ₂) [*]	2.5416(8)	2.5177(8)	2.061(5)	1.248(5)	1.415(7)	1.352(7)	1.459(7)	1.448(7)	1.347(8)	1.345(8)
58'' (IrI ₂)	2.7143(5)	2.7018(4)	2.069(5)	1.248(7)	1.385(8)	1.342(8)	1.454(9)	1.451(8)	1.366(9)	1.369(9)
59 (IrCl ₂) ^{*#+}	2.403(2)	2.414(2)	2.087(3)	1.249(4)	1.389(5)	1.345(5)	1.492(6)	1.474(6)	1.351(5)	1.371(5)
59' (IrBr ₂) ⁺	2.5307(7)	2.5267(7)	2.054(5)	1.263(6)	1.382(7)	1.354(7)	1.462(7)	1.477(8)	1.356(8)	1.368(7)
59'' (IrI ₂) ⁺	2.7061(4)	2.7026(4)	2.058(4)	1.254(5)	1.388(6)	1.341(6)	1.472(7)	1.481(7)	1.365(7)	1.348(7)
60 (RhCl ₂) [*]	2.3980(7)	2.4169(7)	2.106(2)	1.248(2)	1.393(3)	1.341(3)	1.459(3)	1.460(3)	1.358(3)	1.370(3)
61 (RhCl ₂) [*]	2.533(2)	2.529(2)	2.07(2)	1.24(2)	1.39(2)	1.37(2)	1.46(2)	1.45(2)	1.39(2)	1.34(2)

Verbindung	Winkel [°]						Torsionswinkel [°]		
	X1-M-X2	N-M-X1	N-M-X2	C1-N1-C7	C1-N1-C8	C7-N1-C8	O1-N2-C4-C3	C2-C1-N1-C8	C6-C1-N1-C7
20 (Sessel) ⁺	–	–	–	121.1(2)	120.8(2)	111.9(2)	–0.2(3)	–3.2(3)	29.0(3)
20 (Wanne) ⁺	–	–	–	120.9(2)	123.1(2)	115.7(2)	–2.9(3)	–14.6(3)	–8.2(3)
	–	–	–	121.6(2)	123.2(2)	115.2(2)	3.8(3)	–8.7(3)	–6.4(3)
69 (Sessel)	87.12(4)	85.5(2)	93.27(9)	124.0(4)	124.4(4)	110.7(3)	8.1(6)	5.6(7)	–6.8(7)
69 (Wanne) ^{#+}	87.21(9)	88.9(2)	93.2(2)	120.7(7)	123.3(7)	115.1(7)	9(2)	23(2)	9(2)
	87.63(9)	88.2(2)	90.5(2)	121.7(7)	123.2(7)	114.7(7)	–3(2)	15(2)	8(2)
69' (Sessel)	88.12(4)	84.8(2)	94.5(2)	122.9(7)	124.7(7)	111.5(6)	11(2)	2(2)	–10(2)
69'' (Wanne)	89.02(2)	87.7(2)	95.4(2)	123.3(6)	122.2(6)	114.5(6)	3(2)	2(2)	1(2)
70 (Sessel)	89.28(3)	86.47(6)	95.12(6)	124.1(2)	124.6(2)	110.7(2)	7.7(4)	5.8(4)	–5.5(4)
58 (IrCl ₂) [*]	87.60(4)	87.0(2)	94.9(2)	121.8(4)	122.2(3)	116.0(3)	5.5(5)	–0.2(6)	1.2(6)
58' (IrBr ₂) [*]	88.52(3)	87.6(2)	95.7(2)	120.6(5)	121.7(5)	117.6(5)	6.8(8)	–1.3(9)	3.6(9)
58'' (IrI ₂)	90.37(2)	88.8(2)	91.8(2)	121.0(6)	122.5(6)	116.5(6)	2.0(9)	–2(1)	–2(2)
59 (IrCl ₂) ^{*#+}	85.05(5)	85.9(1)	92.1(2)	121.8(3)	122.0(3)	116.1(3)	8.7(5)	–0.4(8)	1.32(8)
59' (IrBr ₂) ⁺	88.53(3)	86.5(2)	93.8(2)	122.4(5)	121.9(5)	115.7(5)	–7.4(8)	2.7(9)	2.9(9)
59'' (IrI ₂) ⁺	89.37(2)	87.3(2)	94.3(2)	122.1(4)	121.8(4)	116.1(4)	–10.5(7)	0.8(8)	2.8(8)
60 (RhCl ₂) [*]	89.72(3)	87.91(6)	96.38(6)	121.2(2)	122.4(2)	116.3(2)	4.0(3)	–1.0(4)	0.5(3)
61 (RhCl ₂) [*]	88.60(6)	85.5(3)	92.8(3)	121(2)	125(2)	114(2)	–13.0(2)	3(2)	6(2)

Bei mehreren gleichartigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit jeweils nur die Werte einer Einheit aufgenommen.

+ Spaltenüberschriften nach Atomnummerierung der Metallkomplexe mit Inversionszentrum (69, 69', 69'', 70), bei Verbindungen mit abweichender Nummerierung werden entsprechend vergleichbare Bindungslängen und -winkel angegeben.

* Daten aus Quelle^[231]

sphäre (*three-legged pianostool*) besteht jeweils aus einem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-, zwei terminalen Halogenido- und dem σ -N-kordinierenden Nitroso-Liganden **20**. Die M-X-Bindungslängen sind meist nahezu identisch zu denen der terminalen Halogenido-Liganden in den Edukten **32** (2.387(4) Å)^[201], **32'** (2.519(5) Å)^[266], **32''** (2.694(1) Å)^[266] und **33** (2.397(2) Å)^[202] oder haben sich nur geringfügig erhöht. Die Winkel zwischen den Halogenido-Liganden und dem Nitroso-N weichen nur leicht von 90° ab und bestätigen so die lediglich geringe Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssphäre. Dabei ist N-M-X1 („Nitroso-O-Seite“) immer um mehrere Grad kleiner als für den Halogenido-Liganden X2, der auf der „sauerstofffernen Seite“ liegt (N-M-X2). Die einkernigen Vergleichsverbindungen

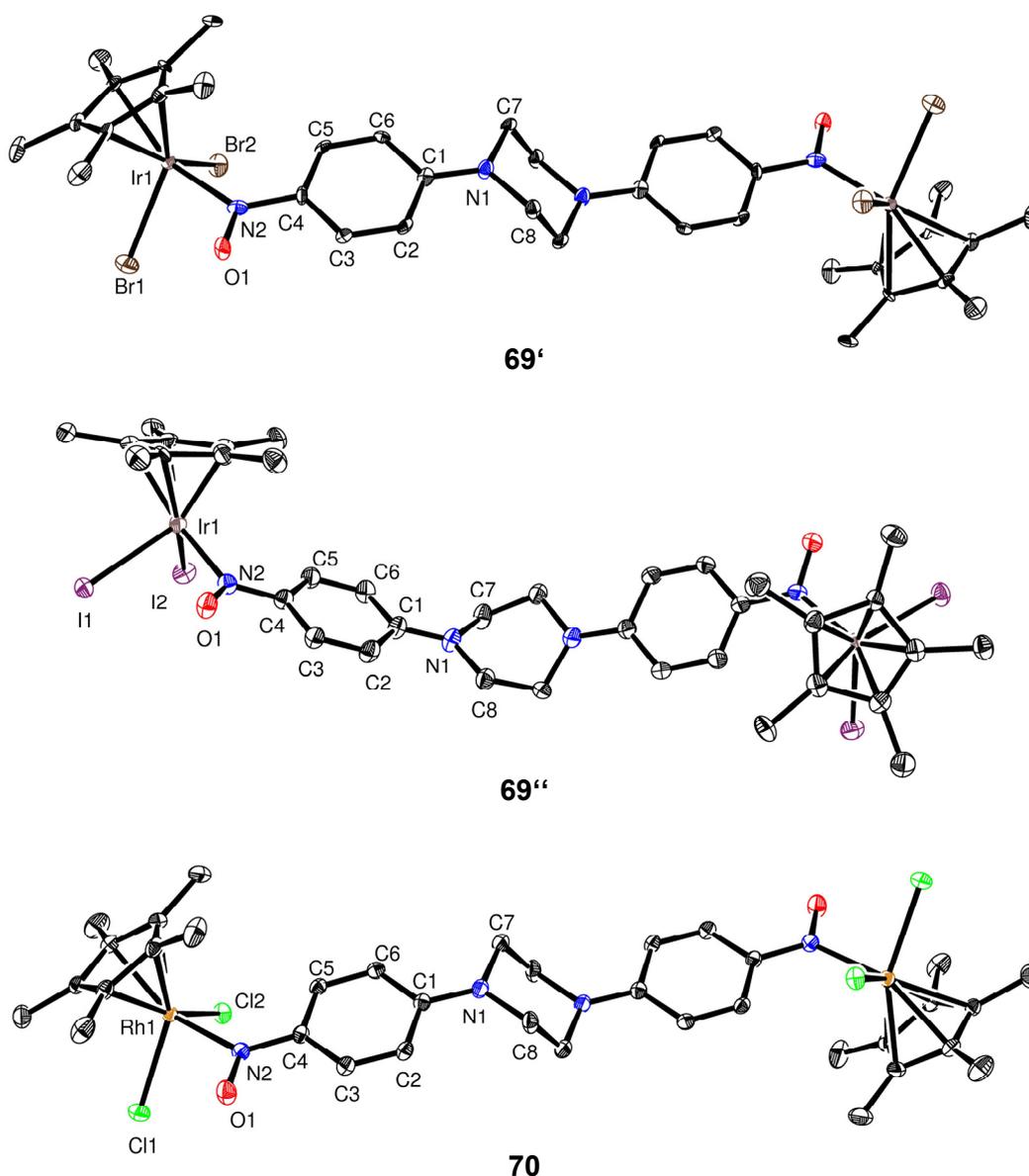


Abbildung 2.49: Molekülstrukturen von **69'**, **69''** und **70** im Kristall.

Tabelle 2.47: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] zwischen den Ebenen des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und des Aromaten des NO-Liganden in **69–70**.

Verbindung	Abstand	Abstand	Winkel	Winkel	Abstand	Winkel
	Ebene C ₅ Me ₅ Metallzentrum	Ebene C ₅ Me ₅ (1) Ebene C ₅ Me ₅ (2)	Ebene C ₅ Me ₅ (1) Ebene C ₅ Me ₅ (2)	Ebene C ₅ Me ₅ Ebene NO-Lig.	Ebene(1) NO-Lig. Ebene(2) NO-Lig.	Ebene(1) NO-Lig. Ebene(2) NO-Lig.
69 (Sessel)	1.786	12.622	–	38.15	1.711	–
69 (Wanne)*	1.790	–	23.62	16.75	–	62.43
	1.789	–	23.62	27.78	–	62.43
69' (Sessel)	1.797	13.025	–	40.82	1.655	–
69'' (Wanne)	1.824	–	84.29	28.22	–	55.00
70 (Sessel)	1.786	12.611	–	37.61	1.681	–

* Bei mehreren gleichartigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit jeweils nur die Werte einer Einheit aufgenommen.

58–61 weisen diesbezüglich analoge Messwerte auf. Der Abstand der Ringebene des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden zum jeweiligen Metallzentrum (Tabelle 2.47) ist nach der Koordination leicht erhöht im Vergleich zu den dimeren Edukten (**32**: 1.7563(4) Å^[201], **32'**: (1.771(2) Å)^[266], **32''**: 1.8013(3) Å^[266] und **33**: 1.7558(3) Å^[202]). Die Verkippung dieser Ebene gegen die des aromatischen Systems des Nitroso-Liganden liegt zwischen 16.75 und 40.82° und zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der Art des Metallzentrums oder der Halogenido-Liganden (Tabelle 2.47). Mit 84.29° zeigt Komplexe **69''** allerdings einen auffällig hohen Wert für den Winkel, den die Ebenen der beiden η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden einschließen. Eine derart starke Verdrillung des Komplexes wird bei keiner anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen beobachtet. Die Ir-N Bindungen der einkernigen (**58–59**) sowie der zweikernigen Komplexe (**69–69''**) weisen eine nahezu identische Länge auf und liegen damit etwas über den Werten für die Ir(III)-N(O)-Bindung in den Chelat-Komplexen **35** (2.005(4) Å) und **54a–c** (2.039(6) Å–2.049(6) Å). Eine zumindest annähernd vergleichbare Ir(III)-N(O)-Bindung wurde in einem erst vor kurzem von DOCTOROVICH *et al.* publizierten Komplex gefunden, der 1-Chloro-2-nitroso-1,2-dihydrodicyclopentadien als Liganden enthält, und ebenfalls eine kleinere Ir-N-Bindungslänge aufweist (1.948(6) Å).^[267] Der Vergleich von **70** mit **36** und **55a** ergibt ein ähnliches Resultat; auch hier werden bei den Chelat-Komplexen geringfügig kürzere Rh-N(O) Bindungen beobachtet. Beispiele für röntgenographisch untersuchte Rh(III)-Komplexe mit σ -N-gebundenen C-Nitroso-Liganden waren in der Literatur nicht zu finden. Die einzige ähnliche, strukturell charakterisierte Verbindung enthält ein Rh(I)-Zentrum,

an das 1-Bromo-4-Nitrosobenzol σ -N-koordiniert ist.^[268] Diese weist mit 1.968(8) Å ebenfalls eine kürzere Rh-N-Bindung auf als **70** oder auch **60** und **61**. Die M-N-Bindungslängen der Verbindungen **69–69'** liegen damit insgesamt auf dem Niveau der bereits diskutierten Ir(III)- bzw. Rh(III)-Komplexe mit zweizähligen sp^2 -N-Donor-Liganden.^[203-207]

Die strukturellen Veränderungen des verbrückenden Liganden **20** während der Koordination an die Metallzentren sind weit weniger ausgeprägt als bei den bisher untersuchten Chelat-Systemen. Signifikante Tendenzen in den gesammelten Daten (Tabelle 2.46) sind auch wegen der unterschiedlichen Konformationen des Piperazins nur schwer auszumachen. Für die N-O-Bindung lässt sich nur marginal eine Abhängigkeit feststellen. Die Bindungen, die durch den quinoiden Anteil der Molekülstruktur auch schon in **20** kürzer als erwartet ausfallen (N(O)-C, N1-C1, C2-C3, C5-C6), zeigen in den Komplexen eine uneinheitliche Entwicklung, wobei kürzere Bindungslängen überwiegen. N1-C7 und N1-C8 weisen nach der Koordination minimal längere Bindungen auf. Dies spricht ebenfalls für eine geringfügige Stärkung des quinoiden Anteils des 6-gliedrigen Rings in **69–70**. Unterstützt wird diese Interpretation durch den Vergleich der berechneten Winkelsummen für Piperazin-N. Diese liegen im freien Liganden **20** (in der Wannens-Konformation) zwar schon bei 359.7 und 360.0°, in der Sessels-Konformation aber lediglich bei 353.8°. In den Komplexen **69–70** liegen immer Werte zwischen 359.1 und 360.0° vor unabhängig davon, in welcher Konformation der Piperazin-Ring vorliegt. Die Nitroso-Gruppe liegt meist mit nur geringer Abweichung innerhalb der Ringebeine des Liganden. Die Torsion der Piperazin-C-Atome aus dieser Ebene ist in den Komplexen dagegen eher geringer.

Die im Kristallgitter mit einer Ausnahme (**69** aus CHCl₃) beobachtete fast exakt parallele Anordnung der molekularen Einheiten wird durch Wechselwirkungen der Halogenido-Liganden und des Nitroso-Sauerstoffs mit meist mehreren unterschiedlichen Protonen aus benachbarten Molekülen stabilisiert. In den Komplexen **69–70** ist keine Interaktion der π -Systeme festzustellen. Dies wird wahrscheinlich durch die zwischen den molekularen Einheiten eingelagerten Lösungsmittelmoleküle verhindert.

Ein interessanter Aspekt der Kristallisation hängt mit der Konformation des Piperazin-Rings zusammen. Wurde DMF als Lösungsmittel verwendet, resultiert für die erhaltenen Molekülstrukturen immer die Sessels-Form (**69**, **69'**, **70**). Die Kristallisation aus Dichlormethan (**69'**) oder Chloroform (**69**) dagegen führte stets zur Wannens-Konformation des Piperazin-Rings. Dies deutet auf ein Gleichgewicht der beiden Konformationen in Lösung und auf das Vorliegen beider Konformationen im Festkörper hin.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen **69–70** stellen die ersten bekannten Komplexe dar, in denen 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) als Brückenligand auftritt. Die zweifache Metallkoordination konnte durch die röntgenographischen Untersuchungen zweifelsfrei belegt werden. Dies steht im Gegensatz zu der einzigen literaturbekannten komplexchemischen Umsetzung von **20** mit Dimethylzinn(II)chlorid von CAMERON *et al.*^[167] Für das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe unterschiedlicher spektroskopischer Methoden die Koordination lediglich einer der beiden NO-Gruppen an ein Sn(II)-Zentrum postuliert, wobei allerdings keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

2.3.5.2. Spektroskopische Charakterisierung von **69–69''** und **70**

Die Komplexe **69–69''** und **70** wurden jeweils mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse untersucht.

Da die Verbindungen in ungesättigter Lösung zerfallen, ist die Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht möglich, für die ¹³C-NMR-Spektren wurde auf Festkörpermessungen zurückgegriffen, deren Ergebnisse in Tabelle 2.48 zusammengefasst sind. Abbildung 2.50 stellt zwei für diese Verbindungen typische ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren (**69** und **69''**) dem des freien Liganden **20** gegenüber. Vergleicht man die Spektren untereinander, fällt die zum Teil unterschiedliche Anzahl der Signale für äquivalente Atome auf. Ein Beispiel dafür sind die C-Atome des Piperazin-Rings; bei **20** werden vier Signale beobachtet, während beim Chlorido-Komplex **69** noch zwei Signale und beim Iodido-Komplex sogar nur eines detektiert werden. Dies lässt sich auf das Vorliegen der

Tabelle 2.48: ¹³C-Festkörper-NMR Daten [ppm] von **69–69''** und **70** sowie **20** (zum Vergleich) bei Raumtemperatur.

¹³ C-NMR [ppm]							
Vbdg.	C ₄ C (NO)	C ₁ C (N-Pip.)	C ₃ CH (<i>anti</i> -O)	C ₂ + C ₅ + C ₆ CH (Aromat)	C ₇ + C ₈ CH ₂ (Pip.)	C _q -(C ₅ Me ₅)	Me-(C ₅ Me ₅)
20	163.8, 162.2	154.6	142.5	112.7, 112.2 110.1, 110.0	46.3, 45.0 43.9, 38.6	–	–
69	167.2, 165.4	155.6, 153.9	140.5	122.7, 113.0, 111.0	48.1, 45.2	88.6	8.9
69'	168.2, 165.0 164.9	156.8, 154.8 154.8	140.6, 137.4	121.0 120.4, 112.3 110.8, 110.5	46.5, 46.3, 44.8	89.3, 88.8	9.7
69''	166.2	155.2	140.8	123.8, 111.3	45.5	90.3	12.5
70	163.0, 162.3	156.4, 153.5	139.3, 137.6	122.6, 114.8, 110.4, 107.9	48.0, 44.6, 43.5	98.8, 94.3	10.4

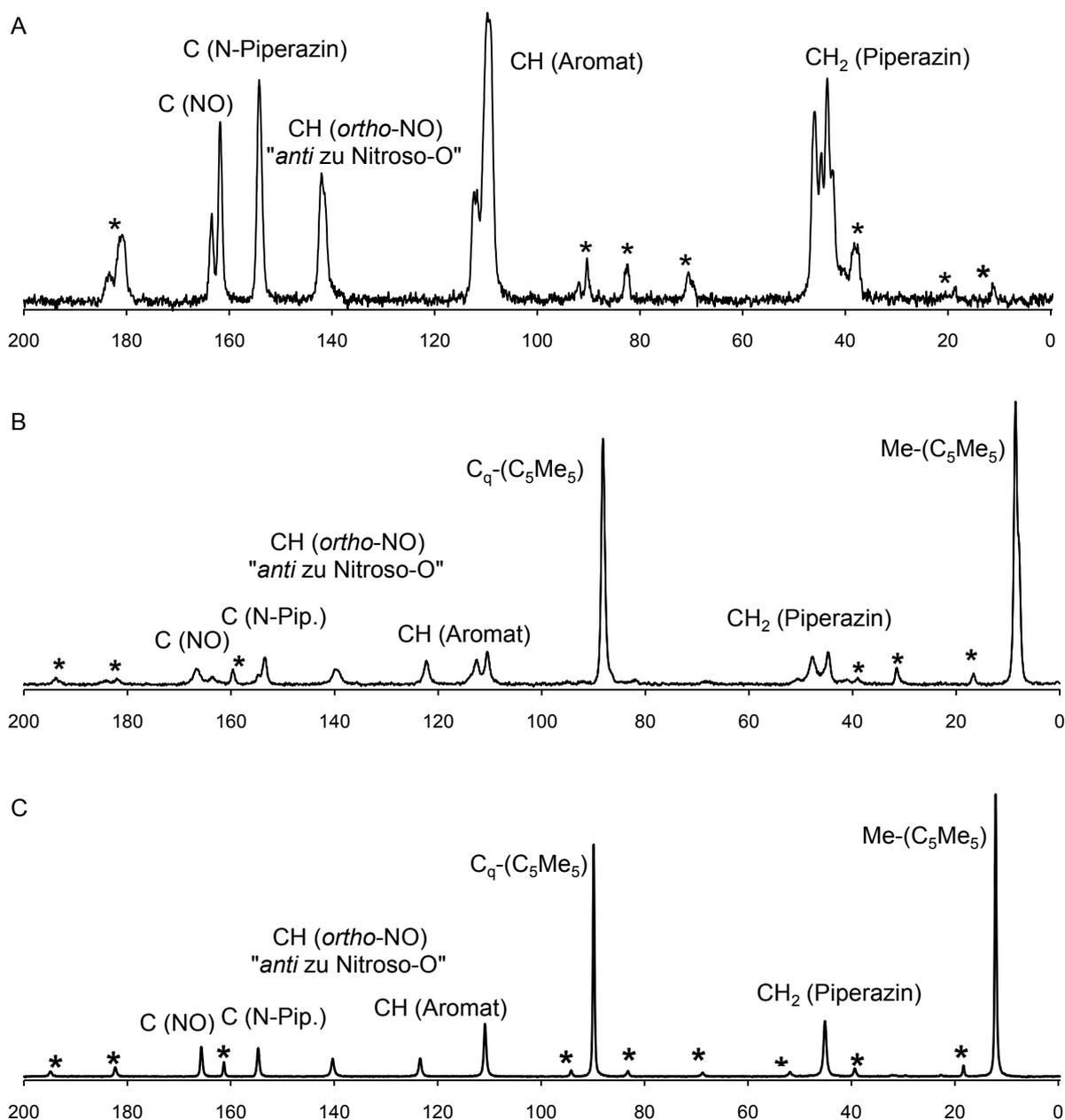


Abbildung 2.50: Ausgewählter Bereich der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren von **69** (B) und **69'** (C) sowie **20** (A) (zum Vergleich) bei Raumtemperatur. (Rotationsseitenbanden mit * gekennzeichnet)

Verbindungen in unterschiedlicher Art bzw. Anzahl an Konformationen zurückführen. Eine Untersuchung in Lösung würde zur Aufhebung dieses Effekts führen, wie es am Beispiel des freien Liganden **20** in Abbildung 2.47 dargestellt ist. Durch die Koordination an das Metallzentrum wird bei **69–69'** für die Signale von C₁ und C₄ jeweils eine Verschiebung zu tiefem Feld festgestellt. **70** zeigt mit je zwei Signalen für diese C-Atome uneinheitliches Verhalten. Ebenso weist eines der C-Atome im aromatischen Teil aus der Signalgruppe um

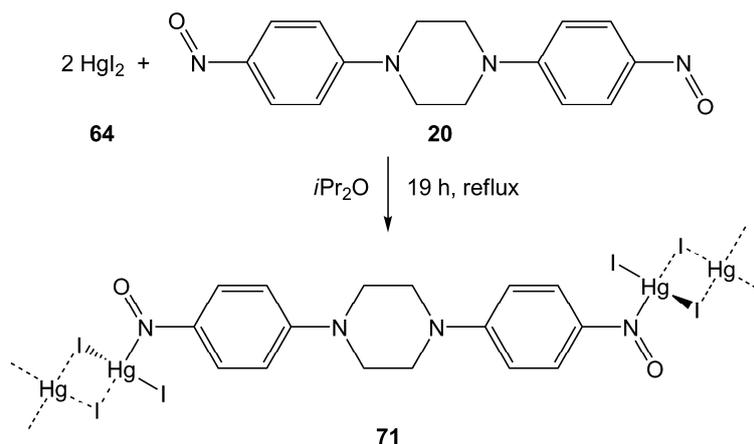
110 ppm (**20**) in **69–70** eine um etwa 10 ppm starke Hochfeldverschiebung auf. Eine exakte Zuordnung des Signals auf ein bestimmtes C-Atom ist ohne weitere Untersuchungen allerdings nicht möglich. Für C₃, den Kohlenstoff in *ortho*-Position zur Nitroso-Gruppe (in *anti*-Stellung zum Sauerstoff), wird dagegen in allen Komplexen eine leichte koordinationsinduzierte Verlagerung des Signals zu hohem Feld detektiert. Vergleicht man die Spektren der Komplexe **69–70** untereinander, wird für die C-Atome des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden eine Tieffeld-Verschiebung in Abhängigkeit von den Halogenido-Liganden von **69** nach **69''** festgestellt.

In den IR-Spektren der Komplexe **69–69''** und **70** in KBr werden im Bereich zwischen 3095 und 2860 cm⁻¹ mehrere ν (C-H)-Streckschwingungen schwacher Intensität detektiert. Im sog. *Fingerprint*-Bereich mit Wellenzahlen ab 1597 cm⁻¹ wird die ν (N=O)-Streckschwingung im Vergleich zum Edukt **20** (1358 cm⁻¹) bei nur unwesentlich niedrigerer Frequenz zwischen 1351 und 1347 cm⁻¹ lokalisiert. Diese minimale Verlagerung zu kleineren Wellenzahlen liegt in der erwarteten Größenordnung für σ -N-Koordination von C-Nitroso-Verbindungen.^[35, 208]

Die Massenspektren der Komplexe **69–69''** im FAB⁺-Modus zeigen den Molekülpeak und die sukzessive Abspaltung der Halogenido-Liganden jeweils nur mit geringer Intensität, bei den hier vorliegend sehr hohen Molekülmassen zwischen 900 und 1500 g/mol ist dies allerdings nicht ungewöhnlich. Bei **70** fehlt der Molekülpeak vollständig, es ist nur das charakteristische Fragmentierungsmuster zu detektieren. Trotz der geringen Intensitäten sind für alle Peaks, bis hin zum Molekülpeak von **69''** (m/z = 1459.0), klar identifizierbare Isotopenmuster vorhanden. Die CHN-Elementaranalytik zeigt jeweils eine gute Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung.

2.3.6. Umsetzung von **20** mit HgI_2 (**64**) zu **71**

Zur Darstellung von Komplex **71** gemäß Schema 2.18 wird der Ligand **20** mit zwei Äquivalenten HgI_2 (**64**) in Isopropylether 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wird der entstandene Niederschlag mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mit Isopropylether gewaschen. Die Trocknung des Reaktionsproduktes erfolgt über Nacht im Ölpumpenvakuum.



Schema 2.18: Umsetzung von **20** mit HgI_2 (**64**) zum polymeren **71**.

Man erhält **71** als dunkelgrünes, luftstabiles Pulver, das sich gut unter Freisetzung des Liganden in polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO löst und unlöslich in unpolaren Solvenzien wie *n*-Pentan ist.

2.3.6.1. Molekülstruktur von **71**

Komplex **71** kristallisiert als orange Plättchen in einer orthorhombischen Elementarzelle der Raumgruppe *Pbcn*. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung der Verbindung. Die Molekülstruktur von **71** im Kristall ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.49 zusammengefasst.

Bei der Umsetzung von Verbindung **20** mit HgI_2 (**64**) war die geplante Intention die Synthese einer vernetzten Verbindung. Bei zum Komplex **65** analoger Anordnung der Hg(II) -Zentren zu 1D-Ketten sollte der koordinierte Nitroso-Ligand **20** als Brücke zwischen den Kettensträngen fungieren. Die Kristallstrukturanalyse von **71** ergab allerdings ein davon

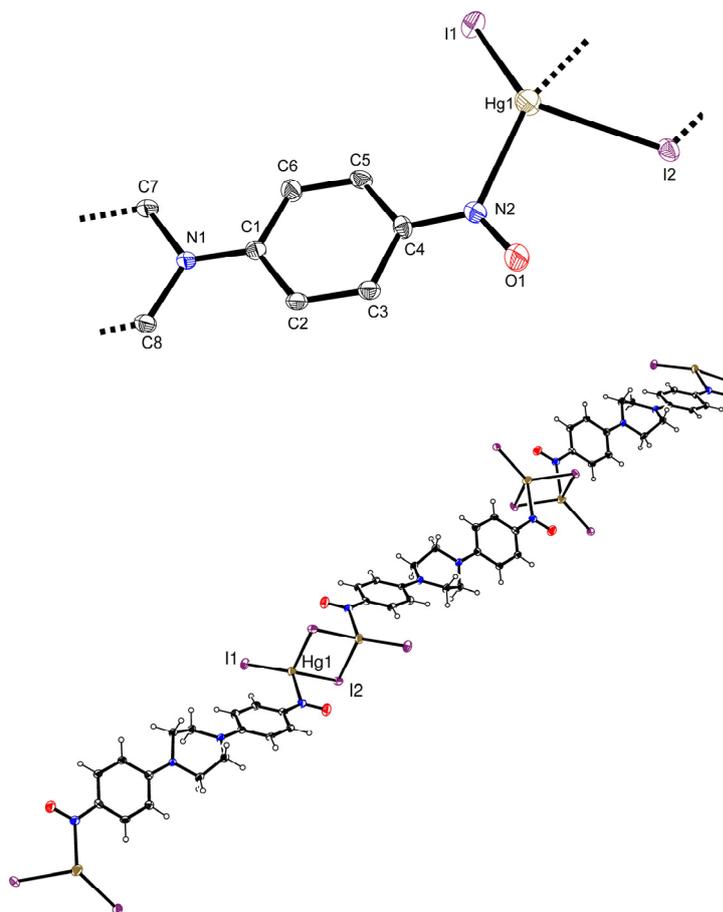


Abbildung 2.51: Molekülstruktur von **71** im Kristall. (oben: asymmetrische Einheit, unten: Kettenstruktur im Kristall).

abweichendes Ergebnis (Abbildung 2.51), bei dem die 1D-Hg-Ketten durch den eingelagerten Nitroso-Liganden unterbrochen werden. Die Hg(II)-Zentren weisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, wobei die Koordinationssphäre jeweils aus dem σ -N koordinierten Nitroso-

Tabelle 2.49: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **71**.

Bindungslängen [Å]				Winkel [°]				Torsionswinkel [°]	
Hg-N2	2.411(5)	N1-C8	1.451(8)	N2-Hg-I1	125.3(2)	O1-N2-C4	117.6(5)	I2-Hg-N2-O1	-21.8(5)
Hg-I1	2.6388(5)	N2-C4	1.378(8)	N2-Hg-I2	96.1(2)	O1-N2-Hg	117.1(4)	I2-Hg-N2-C4	167.1(5)
Hg-I2#1	2.9147(5)	C1-C6	1.431(9)	I1-Hg-I2#1	115.25(2)	C4-N2-Hg	124.7(4)	Hg-N2-C4-C5	-10.9(8)
Hg-I2	2.7807(5)	C1-C2	1.437(9)	N2-Hg-I2#1	89.3(2)	N2-C4-C5	117.2(6)	O1-N2-C4-C5	178.1(6)
I2-Hg#1	2.9147(5)	C2-C3	1.350(9)	I1-Hg-I2	124.97(2)	N2-C4-C3	123.6(6)	O1-N2-C4-C3	-0.6(9)
O1-N2	1.262(7)	C3-C4	1.424(9)	I2-Hg-I2#1	97.63(2)			C7-N1-C1-C6	4.3(9)
N1-C1	1.349(8)	C4-C5	1.399(9)	Hg-I2-Hg#1	82.37(2)			C8-N1-C1-C2	3.9(9)
N1-C7	1.475(8)	C5-C6	1.358(9)						

Symmetrieschlüssel: #1 $-x+2, -y, -z+1$

Liganden, einem endständigen sowie zwei verbrückenden Iodido-Liganden besteht. Im Gegensatz zu **65** werden in **71** die Halogenido-Brücken allerdings zum selben benachbarten Hg-Atom aufgebaut. Wie für diese Art von Kettenstrukturen üblich liegen auch in **71** unterschiedliche Bindungslängen zu den μ_2 -Iodido-Brücken vor, wobei allerdings beide Brückenbindungen (Hg-I2 und Hg-I2#1; Tabelle 2.49) merklich länger sind als die zum terminalen I-Atom (Hg-I1; Tabelle 2.49). Auch für diesen Typ der Hg-basierten Polymerbildung sind nur wenige Beispiele strukturell charakterisiert.^[269-271] Die Hg-N-Bindungslänge in **71** (2.411(5) Å) ist nahezu identisch zu der in **65** (2.415(5) Å) und liegt im gleichen Verhältnis zu den dort diskutierten kürzeren^[258, 259, 263] bzw. längeren^[260] Hg-N-Bindungen. Der Hg-Hg Abstand in **71** ist mit 3.752 Å zwar geringer als der in **65** (4.224 Å), für einen Bindungsaufbau aber immer noch zu groß. Der Abstand der Iodido-Brücken liegt bei 4.287 Å. Diese vier an der Brücke beteiligten Atome spannen zusammen eine Ebene auf, die im Winkel von 79.48° zur Ebene des direkt koordinierten Nitroso-Aromaten liegt. Zwischen den jeweiligen Ebenen zweier benachbarter Iodido-Brücken wird ein Winkel von 22.83° gemessen. Durch die σ -N-Koordination des in **71** in Wannen-Konformation vorliegenden Ligandensystems weist die N=O-Bindung mit 1.262(7) Å eine Verlängerung auf, die in der Größenordnung von der in **65** liegt. Für die Bindungen N1-C1 und N2-C4 ist dagegen eine Verkürzung im Vergleich zum freien Liganden eingetreten, was auch hier auf eine koordinationsinduzierte Steigerung des quinoiden Anteils des Aromaten hindeutet. Die Nitroso-Funktion liegt mit dem O1-N2-C4-C3-Torsionswinkel von 0.6° fast exakt in der Ebene des Aromaten.

Um die Kettenstruktur von **71** zu bilden ist eine starke Verzerrung der tetraedrischen Hg-Koordinationsphäre nötig. Dies wird durch die Winkel um die Hg-Zentren, die zum Teil erheblich von 109° abweichen (Tabelle 2.49), zweifelsfrei belegt. Im Gegensatz zu **65** ist in **71** keine exakt parallele Ausrichtung der Molekülstränge realisiert. Die Anordnung der Ketten im Raum erfolgt in Schichten, deren Einzelstränge sich überkreuzen. Dabei ist bei den sich im Abstand von 3.42–3.44 Å gegenseitig überlagernden aromatischen Systemen unterschiedlicher Ketten „C-H \cdots π -Anziehung“ festzustellen. Zusätzlich treten zwischen den Strängen schwache Wechselwirkungen der Nitroso-Sauerstoff-Atome und der Halogenido-Brücke mit Protonen benachbarter Aromaten oder Piperazin-Ringe auf.

2.3.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von 71

Wie schon für die polymere Quecksilber-Verbindung **65** standen auch für **71** nur eingeschränkte Möglichkeiten zur spektroskopischen Charakterisierung zur Verfügung.

Die Untersuchung mit Hilfe von Kernresonanzspektroskopie in Lösung (DMSO) ergab wegen Zerfallserscheinungen des Polymers ausschließlich die für den unkoordinierten Liganden **20** erwarteten Spektren. Auf die Messung von Festkörper-Kernresonanzspektren wurde gerätebedingt verzichtet.

Das IR-Spektrum von **71** in KBr zeigt zwischen 3058 und 2851 cm^{-1} mehrere $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen schwacher Intensität. Der sog. *Fingerprint*-Bereich beginnt bei Wellenzahlen kleiner als 1598 cm^{-1} . Die $\nu(\text{N=O})$ -Absorption wird bei 1347 cm^{-1} und damit bei einer geringfügig niedrigeren Wellenzahl als im freien Liganden (1358 cm^{-1}) detektiert. Die beobachtete vollständige Verschiebung der $\nu(\text{N=O})$ -Bande belegt die Metallkoordination von beiden Nitroso-Gruppen. Die festgestellte Frequenzerniedrigung liegt im erwarteten Bereich für die bei der röntgenographischen Untersuchung nachgewiesene, mäßige Verlängerung der N=O-Bindung in **71** im Vergleich zu **20**.

Das Massenspektrum von **71** im DEI-Modus weist lediglich die Molekülpeaks und Fragmentierungsmuster der beiden Edukte auf und kann nicht als Nachweis einer erfolgreichen Umsetzung gewertet werden.

Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes von **71** ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Auf eine CHN-Elementaranalyse musste gerätebedingt verzichtet werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Vorbemerkung

3.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Reaktionen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Reagenzien bzw. Produkten sowie Aufreinigungen und Aufarbeitungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Verwendung von Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon (4.8 bzw. 5.0, Fa. Linde) oder Stickstoff (5.0, Fa. Air Liquide), welches zur Entfernung von Wasserspuren durch eine Säule Molekularsieb (5 Å) (vor Verwendung bei 330 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt) sowie durch eine mit SICAPENT® (Fa. Merck) gefüllte Säule geleitet wurde. Alle Umsetzungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, in Schlenkrohren mit Magnetührstäbchen und Schliffkappe bzw. Schliffstopfen. Das Ausheizen der Schlenk-Gefäße erfolgte mit Hilfe eines Heißluftföns. Evakuieren und Fluten mit Schutzgas wurde mit einer Glasvakuumlinie mit Drehschieberpumpe (RZ-6 Fa. Vacuubrand, Ölpumpenvakuum (ÖPV) 1×10^{-3} mbar) und Schlauchverbindungsstücken durchgeführt. Zur Trennung von heterogenen Stoffgemischen wurde entweder eine Zentrifuge (Cryofuge 6000i, Fa. Heraeus Instruments, 1000–1200 U/min, 20–30 min) eingesetzt und das überstehende Lösungsmittel abpipettiert oder das Reaktionsgemisch durch eine Schlenkfritte (G3 oder G4) filtriert. Die zum Transfer der Reagenzien und Lösungsmittel benutzten Spritzen, Kanülen und Pipetten wurden zuvor mehrmals mit Argon bzw. Stickstoff gespült. Alle Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und wurden nicht optimiert.

3.1.2. Analytik

3.1.2.1. Chromatographie

Zur analytische Dünnschichtchromatographie wurden vorgefertigte DC-Platten der Firma Merck (SiO₂, 60, F₂₅₄) eingesetzt. Deren Auswertung erfolgte durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (NU-8, Fa. Konrad Benda) bei Wellenlängen von 254 nm bzw. 366 nm und Beobachtung der auftretenden Fluoreszenzauslöschungen.

Die säulenchromatographische Trennung von Produktgemischen wurde mit Hilfe von Kieselgel 60 der Firmen Merck (Korngröße 0.040–0.063 mm, 230–400 mesh ASTM) oder 60 A der Firma Acros Organics (Korngröße 0.034–0.070 mm) durchgeführt.

3.1.2.2. Cytotoxizität

Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Malgorzata CZYZ *et al.* im Department of Molecular Biology of Cancer an der Medical University of Lodz, Polen durchgeführt und werden hier aus der gemeinsamen Publikation^[194] in Kurzfassung wiedergegeben.

• *Bestimmung der Proliferation und der Anzahl lebender Leukämie-Zellen*

Die Untersuchung der Leukämie-Zellen erfolgte mit Hilfe eines Trypanblau Farbausschluss Assays (trypan dye exclusion assay / Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA). Dazu wurden K562 Zellen mit einer Dichte von $4 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ ausgebracht und 22 Stunden später mit den Re(I)-Komplexen bzw. Liganden in der angegebenen Konzentration vermischt. Parallel wurde eine Kontrollprobe mit unbehandelten Zellen kultiviert. Proliferationsraten und die Bestimmung der Anzahl an lebenden Zellen wurde wie beschreiben durchgeführt.^[272] Die Exposition wurde bis zu drei Tage durchgeführt, wobei täglich Proben entnommen und einer Trypanblau-Färbung zur Bestimmung der Anzahl lebender und toter Zellen unterzogen wurden. Für die Proliferationsbestimmung wurden nur lebende Zellen gezählt die Trypanblau nicht aufnahmen. Der Vergleich erfolgte mit Messwerten für die unbehandelte Kontrollprobe und wurde als Prozentsatz relativ zur Kontrolle angegeben. Zur Bestimmung der Anzahl der lebenden Zellen, wurden die gezählt die keine Trypanblau Färbung zeigten und als Prozentsatz im Verhältnis zur Gesamtzahl der Zellen (lebend und tot) für die jeweiligen Versuchsbedingungen angegeben.

• *Bestimmung der Proliferation der Melanom Zellen*

Die Zellproliferation wurde mit Hilfe eines MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid) Assays kolorimetrisch bestimmt. Dazu wurden den Zellen 6 Stunden Zeit gegeben, sich auf einer 24-Well-Zellkulturplatte mit einem Nährmedium, das 10 % fötales Kälberserum (*fetal bovine serum* / FBS) enthält, festzusetzen. Anschließend wurden sie zwei Tage mit den zu testenden Verbindungen in der angegebenen Konzentration behandelt (Kulturmedium 0.5 % FBS). Das MTT Reagenz (Thiazolylblau-tetrazoliumbromid; Sigma-Aldrich; 0.84 mg / mL in PBS (*phosphate buffer saline*)) wurde hinzugefügt und 3

Stunden bei 37 °C in der Zellkultur belassen, bevor 800 µL DMSO zugegeben wurden. Die Reduktion der Tetrazolium-Komponente zum in DMSO löslichen Formazan wurde mit Hilfe eines Spectrophotometers bei 540 nm beobachtet. Der Mittelwert der absoluten Absorption der Testzellen wurde durch den Mittelwert der absoluten Absorption der mit DMSO behandelten Kontrollzellen geteilt und als relative Anzahl anhaftender, lebender Zellen interpretiert. Die angegebenen Ergebnisse sind der Mittelwert von mindestens drei unabhängigen Versuchen. Für die zeitabhängige Messreihe bei der Konzentration von 1.4 µM wurde die Anzahl an anhaftenden, lebenden Melanom-Zellen jeden Tag durch einen MTT Assay bestimmt.

- *Fluoreszenzmikroskopie – Acridinorange/Ethidiumbromid-Doppelfärbung*

Der Zelltod wurde anhand morphologischer Gesichtspunkte mit Hilfe der Fluoreszenz-Farbstoffe Acridinorange (AO) und Ethidiumbromid (EB) untersucht. Die Melanom-Zellen wurden zwei Tage und die Leukämie-Zellen drei Tage jeweils mit und ohne Test-Verbindung kultiviert. Anschließend wurden die Zellen (1×10^5) durch Zentrifugieren gesammelt und in 20 µL einer Mischung aus AO und EB (1:1) (Sigma Chemical Co.) erneut gelöst. Danach wurden die Proben mit einem Ultraviolett-Fluoreszenz-Mikroskop (Olympus BX 41) geprüft. Für jedes Experiment wurden mehr als 300 Zellen untersucht und der Prozentsatz an früher bzw. später Apoptose bzw. Nekrose berechnet. Die Zellen mit hellem, grünem Chromatin und geordneter Struktur wurden als lebend gezählt. Zellen mit grünem, kondensiertem oder fragmentiertem Chromatin wurden der frühen Apoptose zugeordnet. Zellen im späten Stadium der Apoptose zeigten orange gefärbtes, kondensiertes oder fragmentiertes Chromatin. Nekrotische Zellen wiesen helles, orange gefärbtes Chromatin, aber dennoch eine geordnete Struktur auf.

- *Fluoreszenzmikroskopie – DAPI-Färbung*

Die Apoptose der Zellen wurde mit Hilfe von DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol)-Färbung untersucht. Leukämiezellen des Typs K562 wurden drei Tage ohne und mit Test-Substanz in der angegebenen Konzentration kultiviert. 5×10^5 Zellen wurden durch Zentrifugieren gesammelt, mit PBS gewaschen und über Nacht mit 70 % Ethanol bei -20 °C fixiert. Nach erneutem Waschen mit PBS wurden die Zellen 10 Minuten mit 20 µL DAPI (0.5 µg / mL, Molecular Probes, Eugene, Oregon, USA) im Dunkeln bei Raumtemperatur inkubiert. Abschließend wurden die Proben mit einem Ultraviolett-Fluoreszenz-Mikroskop (Olympus BX 41) untersucht. Apoptotische Zellen wurden qualitativ anhand des kondensierten Chromatins und des fragmentierten Zellkerns identifiziert.

3.1.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Messungen an Einkristallen wurden auf einem Nonius Kappa CCD mit FR591-Drehanode sowie einem Oxford Diffraction XCalibur mit Sapphire CCD-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die zu bestimmenden Einkristalle wurden an einem polarisationsoptischen Mikroskop geprüft, mit LITHELEN®-Schliff fett oder bei luftempfindlichen Proben mit Perfluorpolyetheröl an einem Glasstab fixiert und bei -73 °C (Kühlung im Stickstoffstrom) vermessen. Die Strukturösungen wurden mittels direkter Methoden (SHELXS-97)^[273] durchgeführt und mit Differenz-Fourier Rechnung mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert (SHELXL-97).^[273] Die Überprüfung der Raumgruppe, sowie numerische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm PLATON^[274] durchgeführt. Zur Berücksichtigung stark fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle wurde PLATON/SQUEEZE^[275] eingesetzt. Die Abbildung der Molekülstrukturen erfolgte, soweit nicht anders angegeben, mit dem Programm ORTEP-3 Version 2 mit Schwingungsellipsoiden von 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[276] Torsionswinkel, Abstände und Winkel zweier Ebenen sowie Abstände von Schwerpunkten wurden mit Hilfe des Programms Mercury 2.3 aus den entsprechenden CIF-Dateien berechnet.^[277] Die ergänzenden kristallographischen Daten einiger Verbindungen (Anhang Röntgenstrukturanalyse – CCDC Nummern) sind in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt und können dort kostenfrei unter http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif abgerufen werden.

3.1.2.4. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch die zentrale Analytik des Departments Chemie und Biochemie durchgeführt. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Stickstoffgehalts erfolgte an einem elementar vario EL bzw. an einem elementar vario MICRO CUBE. Die Bestimmung des Quecksilbergehalts wurde mittels ICP-OES-Spektroskopie auf einem Varian Vista RL Gerät durchgeführt.

3.1.2.5. *Fluoreszenz-Spektroskopie*

Die Messung der Emissions-Spektren (in CH₂Cl₂) wurde von einem Mitarbeiter des Arbeitskreises BRÄUCHLE an einem FS900 Fluoreszenz-Spektrometer (Edinburgh Analytical Instruments) bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.1.2.6. *Infrarotspektroskopie*

Infrarotspektren wurden auf einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR-Spektrometer im Bereich zwischen 4000–400 cm⁻¹ aufgenommen. Flüssige Proben wurden in einer Messzelle mit NaCl-Fenstern, feste Proben als KBr-Presslinge gemessen. Zur Herstellung der Presslinge wurde ausgeheiztes KBr (330 °C, 10⁻³ mbar) mit der zu analysierenden Probe in einem Achat-Mörser verrieben und anschließend in einer hydraulischen Pressvorrichtung (Fa. Perkin Elmer) mit 10 kN zu einem Pressling verdichtet. Die Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$) der Absorptionsbanden werden in cm⁻¹ angegeben. Die Intensität der jeweiligen Transmission ist durch die Abkürzung vs (sehr stark), s (stark), m (mittel) oder w (schwach) beschrieben. Breite Banden sind durch die Abkürzung br (breit) gekennzeichnet.

3.1.2.7. *Kernresonanzspektroskopie*

Kernresonanzspektren in Lösung wurden auf den Geräten Jeol eclipse 270, Jeol eclipse 400, Jeol EX 400 und Jeol JNMR-GX500 unter Verwendung von Standardglasröhrchen (Ø 5 mm) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als externen Standard ($\delta = 0$). Die Resonanzfrequenzen der jeweiligen NMR-Spektrometer sind in Klammern angegeben.

- ¹H-NMR: 270.17 MHz (eclipse 270) / 399.78 MHz (eclipse 400) / 400.18 MHz (EX 400) / 500.16 MHz (GX500)
- ¹³C-NMR: 67.93 MHz (eclipse 270) / 100.53 MHz (eclipse 400) / 100.63 MHz (EX 400) / 125.77 MHz (GX500)

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der gesamten Arbeit jeweils nur die auf ganze Zahlen gerundete Messfrequenz angegeben. Alle nicht explizit mit einer Messtemperatur gekennzeichneten NMR-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als interner

Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie dient der Literaturwert des Signals der vollständig nicht deuterierten Verunreinigung des verwendeten deuterierten Lösungsmittels (^1H) bzw. dessen Kohlenstoffatoms (^{13}C). Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen werden in Hertz angegeben. Die Angabe der Signalmultiplizität erfolgt durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett) und m (Multipllett). Verbreiterte Signale sind mit br (broad bzw. breit) gekennzeichnet. Die Auswertung und Darstellung der NMR Spektren erfolgte mit dem Programm Jeol DELTA. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel mit den entsprechenden Referenzverschiebungen sind in der folgenden Tabelle 3.1 angegeben:

Tabelle 3.1: Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.

	d -Chloroform [CDCl ₃]	d_2 -Dichlormethan [CD ₂ Cl ₂]	d_6 -Aceton [(CD ₃) ₂ CO]	d_6 -DMSO [(CD ₃) ₂ SO]
^1H -NMR [ppm]	7.26	5.32	2.05	2.50
^{13}C -NMR [ppm]	77.16	53.52	29.84 / 206.26	39.52

Festkörper-Kernresonanzspektren (Verschiebungsstandard extern kalibriert) wurden an einem Bruker Avance DSX 500 mit einer Feldstärke von 11.75 T aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einem 2.5 mm Doppelresonanz-MAS-Probenkopf in Standard ZrO₂ Rotoren und einer Proben-Rotationsfrequenz von 9 kHz / ^{13}C (^1H) Kreuzpolarisation: Kontaktzeit 5ms.

3.1.2.8. Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf einem Gerät der Firma Jeol (Typ: MStation JMS 700) aufgenommen. Die angegebenen Fragmentmassen beziehen sich jeweils auf das Isotop mit der größten Häufigkeit. Messungen im Modus *direkte Elektronenstoß-Ionisation* (DEI) erfolgten mittels Direktinsertion bei einer Ionisationsenergie von 70 eV, im Messmodus *fast atom bombardment* (FAB⁺) wurde eine *m*-Nitrobenzylalkohol (NBA) Matrix eingesetzt.

3.1.2.9. UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem Varian Cary 50 Spektrometer im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und der UV *cut off*-Wellenlänge des entsprechenden Lösungsmittels

aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 1 mm Standardquarzglasküvetten. Im experimentellen Teil dieser Arbeit sind das Lösungsmittel, die Wellenlänge λ der Absorptionsmaxima [nm] sowie der molare Extinktionskoeffizient ϵ [L/mol cm] angegeben. Absorptionen die als Schulter einer stärkeren Bande auftreten sind mit sh (Schulter) gekennzeichnet. Sehr breite Absorptionsbereiche entsprechende mit br (= breit).

3.1.3. Verwendete Lösungsmittel

Alle für die Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den folgenden üblichen Standardverfahren getrocknet, destilliert und in Schlenkgefäßen unter Argon aufbewahrt.

- *Aceton*

Destilliertes Aceton wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, anschließend in einer mit 3 Å Molsieb gefüllten Schutzgassäule dynamisch getrocknet und über 3 Å Molsieb gelagert.

- *Dichlormethan*

Destilliertes Dichlormethan wurde über 4 Å Molsieb vorgetrocknet, anschließend in einer Umlaufapparatur über Calciumhydrid destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

- *Diethylether*

Destillierter Diethylether wurde über 4 Å Molsieb vorgetrocknet, in einer Umlaufapparatur über Natrium destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

- *n-Pentan*

Destilliertes *n*-Pentan wurde über 3 Å Molsieb vorgetrocknet, anschließend in einer Umlaufapparatur über LiAlH_4 destilliert und über 3 Å Molsieb gelagert.

- *n-Heptan*

Destilliertes *n*-Heptan wurde über 4 Å Molsieb vorgetrocknet, anschließend in einer Umlaufapparatur über LiAlH_4 destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

- *Tetrahydrofuran*

Destilliertes THF wurde über 4 Å Molsieb vorgetrocknet, anschließend in einer Umlaufapparatur über Natrium destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

3.1.4. Ausgangsverbindungen

3.1.4.1. Liganden

Das Hydrochlorid von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) und dessen Vorstufe 1,4-Diphenyl-piperazin (**68**) wurden nach einer Literatursynthese von *Pratt* und *Young* hergestellt.^[265] Da weder in dieser Vorschrift noch in einem der wenigen anderen Artikel^[278-280], die über die Synthese oder den Einsatz von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin berichten, vollständige analytische Daten veröffentlicht wurden, wurde die Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen.

3.1.4.2. Übergangsmetall-Komplexe

Folgende Übergangsmetallkomplexe wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

$[\text{ReCl}(\text{CO})_5]^{[281]}$ (**26**), $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]^{[281]}$ (**27**), $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2^{[282]}$ (**32**), $[\text{IrBr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2^{[283]}$ (**32'**), $[\text{IrI}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2^{[283, 284]}$ (**32''**), $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2^{[282]}$ (**33**), $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2^{[285]}$ (**34**), $[\text{PdCl}_2(\text{en})]^{[286]}$ (**42**), $[\text{PtCl}_2(\text{en})]^{[287]}$ (**44**).

Die Verbindungen $[\text{ReI}(\text{CO})_5]$ (**28**), $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]_2$ (**38**) und $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (**40**) stammten aus Beständen des Arbeitskreises.

Alle anderen nicht näher beschriebenen Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

3.2.1. Ligandensynthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Eine Lösung von *t*-BuOK (24 mmol, 2.69 g) in 8 mL DMF wird in einem Schlenkrohr unter Argon vorgelegt und mit einer Trockeneis-Aceton-Kältemischung gekühlt. Zuerst wird langsam unter Rühren eine vorgekühlte Lösung Anilinedukt (**24a–m**) (8 mmol) in 4 mL DMF zugegeben, dann eine Lösung Nitroedukt (**23a, m**) (8 mmol) in 4 mL DMF zugetropft. Nach 5–10 Minuten wird ein Gemisch von konz. Essigsäure (6 mL) und DMF (6 mL) zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser, je einmal mit gesättigter Natriumchlorid- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, und abschließend noch einmal mit Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. (Lösungsmittelgemisch: Dichlormethan – *n*-Pentan).

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Zu einer Lösung des Aminedukts (**50a–c**) (0.1 mol) in 20 mL dest. Wasser wird langsam 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) (20 mmol, 3.46 g) gegeben und das Gemisch unter Rühren unter den angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Es ist sofort eine dunkelgrüne Färbung zu beobachten und nach wenigen Minuten die Ausbildung eines grünen Niederschlags. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, das Reaktionsprodukt am nächsten Tag abgenutscht und mit dest. Wasser gewaschen. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Lösen in 2 molarer Salzsäure und Abfiltrieren des nicht umgesetzten, unlöslichen Edukts (1-Nitroso-2-naphthol). Der Ligand wird durch Zugabe von verdünntem Ammoniak ausgefällt, abgenutscht und mit dest. Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation in Methanol wird das analysenreine Produkt bei 45 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.2.2. Komplexsynthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Re(CO)₅X (X = Cl (**26**), Br (**27**), I (**28**)) wird in 20 mL trockenem THF gelöst und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Der Austausch von zwei Carbonylgruppen durch zwei THF Moleküle (**26'**, **27'**, **28'**) wird IR-spektroskopisch auf Vollständigkeit überprüft. Die schwach gelbe Rhenium-Carbonyl-Lösung wird zu einer Lösung eines Äquivalents Ligand (**25a–m** bzw. **51a–c**) in 10 mL trockenem THF gegeben. Rühren bei Raumtemperatur führt zu einer Farbänderung von rotbraun zu dunkel violett. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann nach unterschiedlichen Reaktionszeiten erneut mittels Flüssig-IR-Spektroskopie bestätigt werden. Das Reaktionsgemisch wird auf 2–3 mL eingeeengt, mit 35 mL trockenem Heptan versetzt und anschließend weiter eingeeengt, bis sich ein dunkelgrüner bzw. dunkelvioletter Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird mit einer Schlenkfritte abgetrennt, mehrmals mit je 5 mL trockenem Heptan gewaschen und über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Zu [IrCl₂(η^5 -C₅Me₅)]₂ (**32**) bzw. [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅)]₂ (**33**) werden unter Argon zwei Äquivalente Ligand (**51a–c**) gegeben. Das Gemisch wird in 20 mL trockenem THF suspendiert und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Nach kurzer Zeit gehen die Edukte vollständig in Lösung. Nach Abschluss der Umsetzung wird die Reaktionslösung auf 8–10 mL eingeeengt, der entstehende dunkle Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt und vier Mal mit je 10 mL trockenem *n*-Pentan gewaschen. Die Trocknung erfolgt über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum.

Alternative Aufarbeitung: (54c)

Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf 8 mL werden 2 mL trockenes *n*-Pentan zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und mit *n*-Pentan gespült, ist allerdings hauptsächlich ein Nebenprodukt. Erst der neu entstehende Niederschlag aus dem Filtrat enthält das gewünschte Produkt **54c**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

Zu $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ (**34**) werden unter Argon 2.0 bzw. 2.1 Äquivalente Ligand **51a** gegeben. Das Gemisch wird in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 gelöst und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und drei Mal jeweils eine Stunde mit 20 mL trockenem *n*-Pentan ausgerührt. Die Trocknung des Reaktionsprodukts erfolgt über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Zu den Eduktkomplexen $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) bzw. $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]$ (**38**) oder $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (**40**) wird unter Argon Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) gegeben. Das Gemisch wird in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 gelöst und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung auf 2–3 mL eingeeengt und mit 20 mL trockenem *n*-Pentan versetzt. Das ausgefällte Produkt wird mit Hilfe einer Schutzgasfritte abgetrennt, mehrmals mit je 5 mL trockenem *n*-Pentan gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.

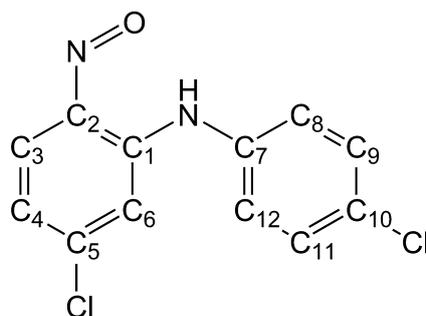
Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Zu einer gesättigten Lösung Ligand (**20**) in trockenem CH_2Cl_2 wird eine gesättigte Lösung der Eduktkomplexe $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**32**), Br (**32'**), I (**32''**); $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**33**)) in trockenem CH_2Cl_2 gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Es ist sofort eine rote Färbung zu beobachten. Nach Abschluss der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf etwa 5 mL eingeeengt. Anschließend werden 10 mL trockenes *n*-Pentan zugegeben und der grüne Niederschlag mit Hilfe einer Schutzgasfritte abgetrennt. Das Reaktionsprodukt wird einmal vorsichtig mit 2 mL trockenem CH_2Cl_2 , mehrmals mit je 5 mL trockenem *n*-Pentan gewaschen. Die Trocknung erfolgt über Nacht im Ölpumpenvakuum.

3.3. Darstellung und Umsetzungen von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen

3.3.1. Darstellung der 2-Nitroso-*N*-arylaniline 25a–m

3.3.1.1. 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

1.02 g (8.00 mmol) 4-Chloranilin (**24a**)

M: (C₁₂H₈Cl₂N₂O) 267.111 g/mol

Ausbeute: 1.01 g (3.78 mmol, 47 %) dunkelbraunes Pulver

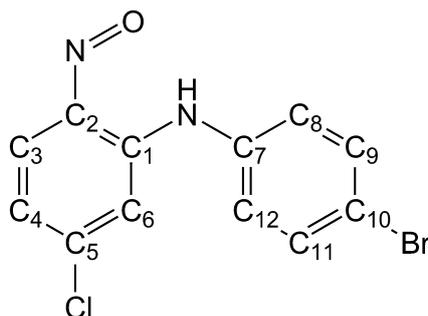
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H₄), 7.05 (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₆), 7.18–7.23 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.39–7.44 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.65 (br s, 1H, H₃), 11.81 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 114.3 (C₆), 119.3 (C₄), 126.3 (C₈ + C₁₂), 130.2 (C₉ + C₁₁), 132.5 (C₁₀), 135.2 (C₇), 141.2 (br, C₁ + C₃), 145.0 (C₅), 155.2 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2925 (w), 2854 (w), 1612 (m), 1592 (s), 1560 (s), 1504 ν (N=O) (m), 1489 (m), 1462 (m), 1338 (m), 1262 (s), 1154 (vs), 1106 (vs), 1092 (vs), 1012 (m), 942 (m), 809 (s), 798 (vs), 560 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 253 (13300), 278 (17100), 312 (14900), 461 (8200).

MS (DEI): m/z (%) = 266.2 (13) [M⁺], 249.2 (100) [M⁺ -H -O], 235.2 (29) [M⁺ -H -NO], 231.2 (16) [M⁺ -Cl], 214.2 (4) [M⁺ -H -O -Cl], 201.2 (28) [M⁺ -Cl -NO], 166.2 (16) [M⁺ -2Cl -NO].

Elementaranalyse [C₁₂H₈Cl₂N₂O]**Ber. (%)**: C 53.96 H 3.02 N 10.49.**Gef. (%)**: C 53.88 H 3.13 N 10.38.**3.3.1.2. N-(4-Bromophenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (25b)****Durchführung:** Allgemeine Arbeitsvorschrift 1**Ansatz:** 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)1.38 g (8.00 mmol) 4-Bromanilin (**24b**)**M:** (C₁₂H₈BrClN₂O) 311.562 g/mol**Ausbeute:** 0.182 g (0.584 mmol, 7 %) dunkelbraunes Pulver**¹H-NMR:** (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.99 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 7.06 (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₆), 7.11–7.18 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.53–7.60 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.66 (br s, 1H, H₃), 11.76 (br s, 1H, NH).**¹³C-NMR:** (68 MHz, CDCl₃): δ = 114.3 (C₆), 119.3 (C₄), 120.2 (C₁₀), 126.6 (C₈ + C₁₂), 133.2 (C₉ + C₁₁), 135.8 (C₇), 139.2 (br, C₁ + C₃), 145.1 (C₅), 155.2 (C₂).**IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2925 (w), 2853 (w), 1611 (m), 1586 (s), 1557 (s), 1501 ν (N=O) (m), 1485 (m), 1461 (m), 1439 (m), 1338 (m), 1263 (m), 1151 (vs), 1102 (vs), 1079 (s), 1009 (m), 941 (m), 849 (m), 809 (s), 797 (m), 553 (m).**UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 253 (15400), 279 (21100), 312 (18900), 464 (10300).

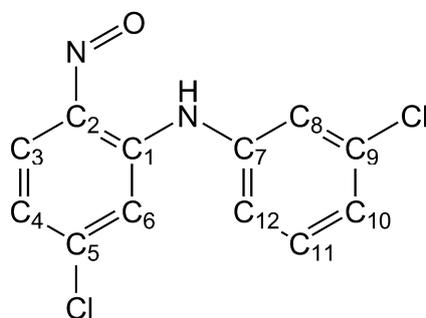
MS (DEI): m/z (%) = 312.2 (8) [M^+], 295.1 (100) [$M^+ -H -O$], 281.1 (9) [$M^+ -H -NO$], 231.2 (26) [$M^+ -Br$], 214.3 (15) [$M^+ -H -O -Br$], 201.3 (50) [$M^+ -H -NO -Br$], 166.3 (61) [$M^+ -H -NO -Br -Cl$].

Elementaranalyse [$C_{12}H_8BrClN_2O$]

Ber. (%): C 46.26 H 2.59 N 8.99.

Gef. (%): C 46.14 H 2.59 N 8.90.

3.3.1.3. 5-Chloro-N-(3-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25c)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

1.02 g (8.00 mmol) 3-Chloranilin (**24c**)

M: ($C_{12}H_8Cl_2N_2O$) 267.111 g/mol

Ausbeute: 0.173 g (0.649 mmol, 8 %) braunes Pulver

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.01 (dd, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1H, H_4), 7.10 (d, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1H, H_6), 7.15–7.19 (m, 1H, H_{12}), 7.25–7.30 (m, 2H, $H_8 + H_{10}$), 7.35–7.40 (m, 1H, H_{11}), 8.65 (br s, 1H, H_3), 11.73 (br s, 1H, NH).

1H -NMR: (400 MHz, CD_2Cl_2 , -60 °C): δ = 7.03 (dd, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1H, H_4), 7.08 (d, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 1H, H_6), 7.16 (br d, $^3J_{H,H} = 8.3$ Hz, 1H, H_{12}), 7.23–7.29 (m, 2H, $H_8 + H_{10}$), 7.37 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.9$ Hz, 1H, H_{11}), 8.83 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 1H, H_3), 12.07 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 114.3$ (C_6), 119.5 (C_4), 123.0 (C_{12}), 125.0 (C_8), 127.0 (C_{10}), 131.0 (C_{11}), 135.7 (C_9), 138.1 (C_7), 140.4 (br, $\text{C}_1 + \text{C}_3$), 145.0 (C_5), 155.2 (C_2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 113.5$ (C_6), 118.8 (C_4), 122.9 (C_{12}), 124.4 (C_8), 126.3 (C_{10}), 130.5 (C_{11}), 131.3 (C_1), 134.3 (C_7), 136.8 (C_9), 142.2 (C_3), 144.1 (C_5), 154.3 (C_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3077$ (w), 2915 (w), 2851 (w), 1609 (s), 1593 (vs), 1564 (s), 1505 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (m), 1477 (s), 1448 (m), 1349 (m), 1337 (m), 1261 (m), 1156 (vs), 1106 (vs), 1092 (vs), 1073 (vs), 997 (w), 953 (s), 880 (m), 857 (m), 799 (m), 779 (s), 681 (m), 654 (w), 537 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 251 (19400), 277 (27500), 313 (23800), 460 (13400).

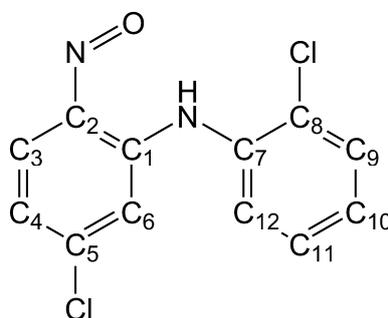
MS (DEI): m/z (%) = 265.1 (11) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 249.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{O}$], 235.2 (27) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO}$], 231.2 (15) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 214.2 (3) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{O} - \text{Cl}$], 201.2 (28) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{NO}$], 166.2 (17) [$\text{M}^+ - \text{NO} - 2\text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 53.96 H 3.02 N 10.49.

Gef. (%): C 53.97 H 2.81 N 10.44.

3.3.1.4. 5-Chloro-N-(2-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25d)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

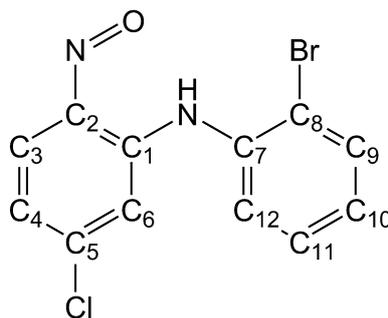
Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

1.02 g (8.00 mmol) 2-Chloranilin (**24d**)

- M:** ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) 267.111 g/mol
- Ausbeute:** 0.812 g (3.04 mmol, 38 %) dunkelbraunes Pulver
- $^1\text{H-NMR}$:** (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.02$ (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H₄), 7.02 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H₆), 7.24 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H₁₀), 7.34 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H₁₁), 7.46 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.3$ Hz, 1H, H₁₂), 7.52 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.4$ Hz, 1H, H₉), 8.64 (br s, 1H, H₃), 11.60 (br s, 1H, NH).
- $^1\text{H-NMR}$:** (400 MHz, CD_2Cl_2 , -60 °C): $\delta = 7.02$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H₆), 7.06 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H₄), 7.25 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H₁₀), 7.34 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H₁₁), 7.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H₁₂), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H₉), 8.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 1H, H₃), 12.03 (br s, 1H, NH).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 114.5$ (C₆), 119.5 (C₄), 126.2 (C₁₂), 127.7 (C₁₀), 127.9 (C₁₁), 129.4 (C₈), 130.9 (C₉), 134.4 (C₇), 138.9 (br, C₁ + C₃), 144.8 (C₅), 155.4 (C₂).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (100 MHz, CD_2Cl_2 , -60 °C): $\delta = 113.6$ (C₆), 118.9 (C₄), 125.8 (C₁₂), 127.4 (C₁₀), 127.5 (C₁₁), 128.1 (C₈), 130.0 (C₉), 130.8 (C₁), 133.1 (C₇), 142.2 (C₃), 144.0 (C₅), 154.6 (C₂).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu} = 3086$ (w), 2963 (w), 2923 (w), 1605 (s), 1589 (s), 1581 (s), 1565 (vs), 1506 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (m), 1476 (m), 1349 (m), 1339 (m), 1158 (s), 1105 (vs), 1079 (s), 946 (s), 804 (m), 750 (vs), 549 (m).
- UV/Vis:** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 253 (12000), 275 (15500), 312 (13400), 457 (7200).
- MS (DEI):** m/z (%) = 266.1 (6) [M^+], 249.1 (26) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{O}$], 235.1 (14) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO}$], 231.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 216.2 (10) [$\text{M}^+ - \text{O} - \text{Cl}$], 201.2 (13) [$\text{M}^+ - \text{NO} - \text{Cl}$], 166.2 (14) [$\text{M}^+ - \text{NO} - 2\text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$]

Ber. (%) :	C 53.96	H 3.02	N 10.49.
Gef. (%) :	C 53.93	H 2.90	N 10.36.

3.3.1.5. *N*-(2-Bromophenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (**25e**)

Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (½ Ansatz)

Ansatz: 0.630 g (4.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

0.688 g (4.00 mmol) 2-Bromanilin (**24e**)

M: (C₁₂H₈BrClN₂O) 311.562 g/mol

Ausbeute: 0.401 g (1.29 mmol, 32 %) hellbraunes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.99–7.04 (m, 2H, H₆ + H₄), 7.17 (ddd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H₁₀), 7.39 (ddd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H₁₁), 7.45 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H₁₂), 7.70 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H₉), 8.65 (br s, 1H, H₃), 11.58 (br s, 1H, NH).

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂, –60 °C): δ = 7.00 (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₆), 7.06 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₄), 7.18 (ddd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H₁₀), 7.38 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, H₁₁), 7.44 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H₁₂), 7.69 (d, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 1H, H₉), 8.88 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H, H₃), 12.02 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 114.5 (C₆), 119.5 (C₄), 119.7 (C₈), 126.4 (C₁₂), 128.1 (C₁₀), 128.6 (C₁₁), 134.1 (C₉), 135.9 (C₇), 139.3 (br, C₁ + C₃), 144.8 (C₅), 155.3 (C₂).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂, –60 °C): δ = 113.5 (C₆), 118.6 (C₈), 118.9 (C₄), 126.0 (C₁₂), 127.7 (C₁₀), 128.1 (C₁₁), 130.8 (C₁), 133.1 (C₉), 134.5 (C₇), 142.2 (C₃), 144.0 (C₅), 154.5 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3083 (w), 3059 (w), 3014 (w), 1608 (s), 1585 (s), 1578 (s), 1563 (vs), 1509 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1473 (s), 1465 (s), 1446 (m), 1350 (m), 1340 (s), 1266 (m), 1201 (m), 1156 (s), 1102 (vs), 1078 (s), 1028 (m), 946 (s), 828 (m), 802 (m), 750 (vs), 625 (m), 547 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 275 (15100), 312 (13300), 455 (7100).

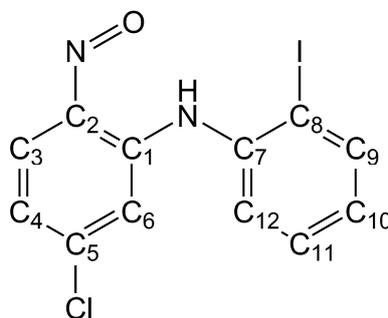
MS (DEI): m/z (%) = 312.1 (2) $[\text{M}^+]$, 295.1 (19) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{O}]$, 281.1 (4) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO}]$, 231.2 (100) $[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 215.2 (7) $[\text{M}^+ - \text{O} - \text{Br}]$, 201.2 (11) $[\text{M}^+ - \text{NO} - \text{Br}]$, 166.2 (22) $[\text{M}^+ - \text{NO} - \text{Br} - \text{Cl}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrClIN}_2\text{O}]$

Ber. (%): C 46.26 H 2.59 N 8.99.

Gef. (%): C 46.27 H 2.55 N 9.01.

3.3.1.6. 5-Chloro-N-(2-iodophenyl)-2-nitrosoanilin (25f)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 ($\frac{1}{4}$ Ansatz)

Ansatz: 0.315 g (2.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

0.438 g (2.00 mmol) 2-Iodanilin (**24f**)

M: ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClIN}_2\text{O}$) 358.562 g/mol

Ausbeute: 0.429 g (1.12 mmol, 60 %) dunkelbraunes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CDCl_3): δ = 6.89 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_6), 7.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_4), 7.04 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{10}), 7.36–7.47 (m, 2H, $\text{H}_{11} + \text{H}_{12}$), 7.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H_9), 8.65 (br s, 1H, H_3), 11.54 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR: (68 MHz, CDCl_3): $\delta = 96.4$ (C_8), 114.5 (C_6), 119.4 (C_4), 126.5 (C_{12}), 128.6 (C_{10}), 129.6 (C_{11}), 139.0 (C_7), 140.5 (C_9), 144.8 (C_5), 155.2 (C_2).*

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3058$ (w), 2923 (w), 2896 (w), 2853 (w), 1608 (vs), 1571 (s), 1558 (vs), 1501 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1465 (m), 1456 (m), 1440 (m), 1350 (m), 1337 (s), 1265 (m), 1200 (m), 1154 (s), 1095 (vs), 1075 (s), 1019 (m), 943 (m), 937 (m), 824 (m), 778 (m), 747 (vs), 621 (m), 542 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 276 (13000), 311 (12300), 461 (6000).

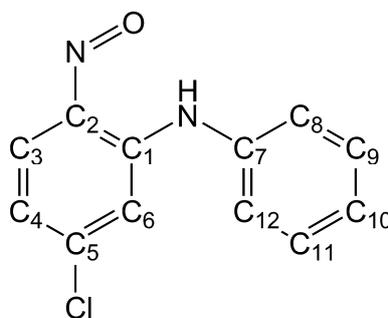
MS (DEI): m/z (%) = 358.2 (2) [M^+], 341.2 (19) [$\text{M}^+ -\text{H} -\text{O}$], 231.3 (100) [$\text{M}^+ -\text{I}$], 214.3 (8) [$\text{M}^+ -\text{H} -\text{O} -\text{I}$], 201.3 (7) [$\text{M}^+ -\text{NO} -\text{I}$], 166.2 (23) [$\text{M}^+ -\text{NO} -\text{I} -\text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClIN}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 40.20 H 2.25 N 7.81.

Gef. (%): C 40.41 H 2.19 N 7.68.

3.3.1.7. 5-Chloro-2-nitroso-N-phenylanilin (25g)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

0.745 g (8.00 mmol) Anilin (**24g**)

M: ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClIN}_2\text{O}$) 232.666 g/mol

* Das bei Raumtemperatur breite Signal für C1 und C3 ist in diesem Spektrum von anderen Signalen überlagert und nicht eindeutig zuzuweisen.

Ausbeute: 0.775 g (3.33 mmol, 42 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₄), 7.11 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₆), 7.23–7.28 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.28–7.34 (m, 1H, H₁₀), 7.40–7.49 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.66 (br s, 1H, H₃), 12.02 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 114.5 (C₆), 119.0 (C₄), 125.1 (C₈ + C₁₂), 127.0 (C₁₀), 130.0 (C₉ + C₁₁), 136.5 (C₇), 141.4 (br, C₁ + C₃), 144.9 (C₅), 155.2 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 3021 (w), 2924 (w), 1608 (m), 1587 (s), 1559 (vs), 1498 ν (N=O) (s), 1457 (m), 1354 (m), 1333 (m), 1160 (m), 1153 (m), 1098 (vs), 1081 (m), 1073 (m), 941 (m), 796 (m), 534 (s).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 250 (12000), 274 (12400), 312 (12400), 464 (6800).

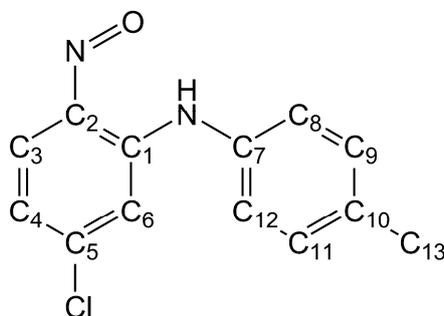
MS (DEI): m/z (%) = 231.3 (9) [M⁺ -H], 215.3 (100) [M⁺ -H -O], 201.3 (25) [M⁺ -H -NO], 167.3 (23) [M⁺ -H -NO -Cl].

Elementaranalyse [C₁₂H₉ClN₂O]

Ber. (%): C 61.95 H 3.90 N 12.04.

Gef. (%): C 62.06 H 3.88 N 11.82.

3.3.1.8. 5-Chloro-2-nitroso-N-p-tolylanilin (25h)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

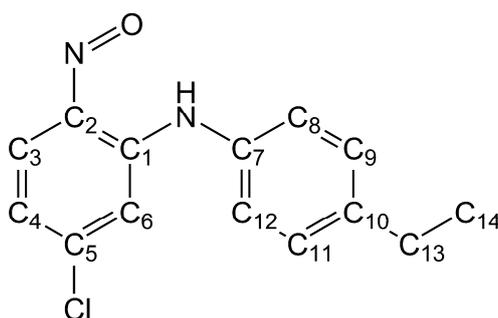
0.857 g (8.00 mmol) 4-Methylanilin (**24h**)

- M:** (C₁₃H₁₁ClN₂O) 246.692 g/mol
- Ausbeute:** 0.873 g (3.54 mmol, 44 %) dunkelgrünes Pulver
- ¹H-NMR:** (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.39 (s, 3H, CH₃), 6.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 7.05 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₆), 7.10–7.16 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.21–7.27 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.65 (br s, 1H, H₃), 12.06 (br s, 1H, NH).
- ¹³C-NMR:** (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.2 (C₁₃), 114.6 (C₆), 118.7 (C₄), 125.1 (C₈ + C₁₂), 130.6 (C₉ + C₁₁), 133.7 (C₇), 137.1 (C₁₀), 141.7 (br, C₁ + C₃), 144.8 (C₅), 155.2 (C₂).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 3034 (w), 2913 (w), 1605 (m), 1554 (s), 1509 ν (N=O) (s), 1488 (s), 1436 (m), 1350 (m), 1333 (s), 1143 (s), 1100 (vs), 1075 (s), 1018 (m), 945 (m), 938 (m), 813 (m), 800 (s), 509 (m).
- UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 249 (12900), 269 (12100), 312 (12700), 467 (6900).
- MS (DEI):** m/z (%) = 245.3 (6) [M⁺ -H], 229.3 (100) [M⁺ -H -O], 214.3 (19) [M⁺ -H -NO], 180.3 (17) [M⁺ -H -NO -Cl], 166.3 (5) [M⁺ -H -NO -Cl -Me].

Elementaranalyse [C₁₃H₁₁Cl₂NO]

Ber. (%) :	C 63.29	H 4.49	N 11.36.
Gef. (%) :	C 63.39	H 4.27	N 11.32.

3.3.1.9. 5-Chloro-N-(4-ethylphenyl)-2-nitrosoanilin (25i)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)
0.969 g (8.00 mmol) 4-Ethylanilin (**24i**)

M: (C₁₄H₁₃ClN₂O) 260.719 g/mol

Ausbeute: 0.903 g (3.46 mmol, 43 %) dunkelgrünes Pulver

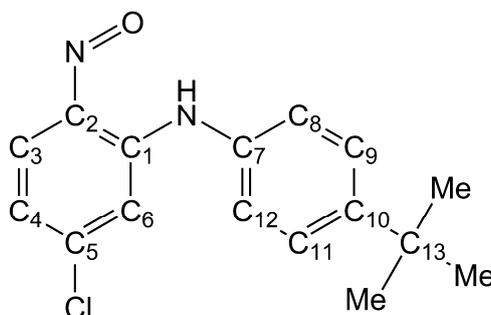
¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 2.69 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 6.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 7.08 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₆), 7.13–7.19 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.24–7.30 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.65 (br s, 1H, H₃), 12.07 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.6 (C₁₃), 28.6 (C₁₄), 114.6 (C₆), 118.7 (C₄), 125.2 (C₈ + C₁₂), 129.4 (C₉ + C₁₁), 133.9 (C₇), 141.7 (br, C₁ + C₃), 143.4 (C₁₀), 144.8 (C₅), 155.2 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 3062 (w), 3034 (w), 2967 (w), 2931 (w), 2873 (w), 1600 (s), 1552 (vs), 1510 ν (N=O) (vs), 1487 (vs), 1455 (m), 1430 (m), 1352 (s), 1328 (s), 1265 (m), 1206 (m), 1141 (s), 1099 (vs), 1071 (s), 1018 (m), 937 (s), 845 (m), 813 (s), 618 (m), 586 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 257 (29500), 278 (18800), 311 (16900), 466 (9200).

MS (DEI): m/z (%) = 259.3 (6) [M⁺ -H], 243.3 (100) [M⁺ -H -O], 231.3 (30) [M⁺ -Et], 228.3 (11) [M⁺ -H -NO], 214.3 (31) [M⁺ -H -NO -Me], 201.3 (6) [M⁺ -NO -Et], 180.3 (10) [M⁺ -NO -Me -Cl].

Elementaranalyse [C₁₄H₁₃ClN₂O]**Ber. (%)**: C 64.49 H 5.03 N 10.74.**Gef. (%)**: C 64.41 H 4.91 N 10.68.**3.3.1.10. N-(4-tert-Butylphenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (25j)****Durchführung:** Allgemeine Arbeitsvorschrift 1**Ansatz:** 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)1.19 g (8.00 mmol) 4-*tert*-Butylanilin (**24j**)**M:** (C₁₆H₁₇ClN₂O) 288.772 g/mol**Ausbeute:** 1.12 g (3.88 mmol, 48 %) dunkelbraunes Pulver**¹H-NMR:** (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 9H, *i*Pr-CH₃), 6.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 7.12 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₆), 7.15–7.21 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.42–7.48 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.66 (br s, 1H, H₃), 12.09 (br s, 1H, NH).**¹³C-NMR:** (100 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (*i*Pr-CH₃), 34.8 (C₁₃), 114.7 (C₆), 118.7 (C₄), 124.7 (C₈ + C₁₂), 126.9 (C₉ + C₁₁), 133.6 (C₇), 141.7 (br, C₁ + C₃), 144.8 (C₅), 150.3 (C₁₀), 155.2 (C₂).**IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3260 (m), 3082 (w), 3053 (w), 2963 (m), 2898 (w), 2863 (w), 1599 (vs), 1566 (s), 1552 (s), 1512 ν (N=O) (s), 1488 (s), 1456 (s), 1440 (m), 1390 (s), 1360 (m), 1335 (s), 1276 (m), 1197 (s), 1159 (vs), 1102 (vs), 1067 (vs), 1016 (m), 938 (m), 926 (s), 854 (m), 815 (s), 788 (s), 568 (s).**UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 257 (16400), 270 (14600), 311 (14600), 469 (7200).

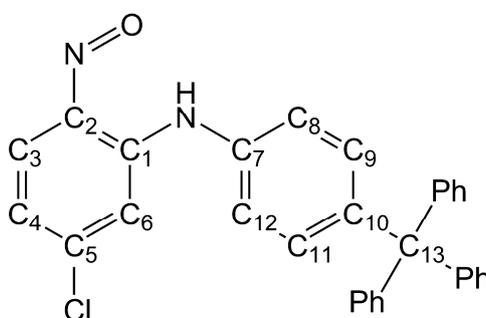
MS (DEI): m/z (%) = 287.3 (4) [$M^+ -H$], 271.3 (100) [$M^+ -H -O$], 256.3 (12) [$M^+ -H -O -Me$], 242.3 (14) [$M^+ -H -NO -Me$], 231.3 (45) [$M^+ -iPr$], 228.3 (19) [$M^+ -NO -2Me$], 215.3 (13) [$M^+ -NO -3Me$], 167.3 (10) [$M^+ -NO -iPr -Cl$].

Elementaranalyse [$C_{16}H_{17}ClN_2O$]

Ber. (%): C 66.55 H 5.93 N 9.70.

Gef. (%): C 66.32 H 5.86 N 9.62.

3.3.1.11. 5-Chloro-2-nitroso-N-(4-tritylphenyl)anilin (25k)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

2.68 g (8.00 mmol) 4-Tritylanilin (**24k**)

M: ($C_{31}H_{23}ClN_2O$) 474.980 g/mol

Ausbeute: 0.909 g (1.91 mmol, 24 %) hellgrünes Pulver

1H -NMR: (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.96 (dd, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 1H, H₄), 7.12–7.18 (m, 2H, CH), 7.18–7.24 (m, 10H, CH), 7.25–7.35 (m, 8H, CH), 8.64 (br s, 1H, H₃), 12.02 (br s, 1H, NH).

^{13}C -NMR: (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 64.9 (C₁₃), 114.6 (C₆), 119.0 (C₄), 123.5 (C₈ + C₁₂), 126.3 (C₉ + C₁₁), 127.8 (CH-Ph), 131.2 (CH-Ph), 132.7 (CH-Ph), 134.3 (C₇), 141.4 (br, C₁ + C₃), 144.8 (C₅), 145.7 (C₁₀), 146.5 (C_q-Ph), 155.2 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 3054 (w), 3029 (w), 2918 (w), 2851 (w), 1613 (s), 1594 (s), 1558 (vs), 1508 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1489 (vs), 1459 (m), 1440 (m), 1354 (m), 1334 (m), 1264 (w), 1149 (s), 1101 (vs), 1074 (s), 1016 (w), 943 (m), 752 (m), 703 (vs), 554 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 253 (16400), 280 (20000), 311 (17000), 470 (10000).

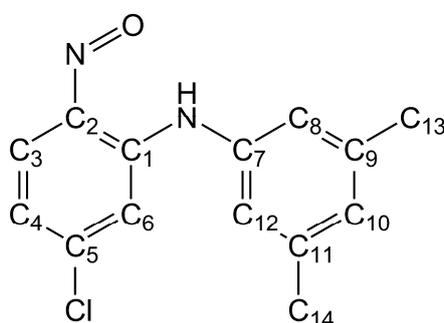
MS (DEI): m/z (%) = 474.3 (3) $[\text{M}^+]$, 457.3 (100) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{O}]$, 379.2 (12) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{O} -\text{Ph}]$, 366.3 (8) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{NO} -\text{Ph}]$, 330.3 (5) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{NO} -\text{Ph} -\text{Cl}]$, 290.2 (12) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{NO} -2\text{Ph}]$, 254.3 (11) $[\text{M}^+ -\text{H} -\text{NO} -2\text{Ph} -\text{Cl}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}]$

Ber. (%): C 78.39 H 4.88 N 5.90.

Gef. (%): C 78.00 H 4.74 N 5.73.

3.3.1.12. 5-Chloro-N-(3,5-dimethylphenyl)-2-nitrosoanilin (**25l**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.26 g (8.00 mmol) 1-Chlor-4-nitrobenzol (**23a**)

0.969 g (8.00 mmol) 3,5-Dimethylanilin (**24l**)

M: ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$) 260.719 g/mol

Ausbeute: 0.291 g (1.12 mmol, 14 %) dunkelgrünes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 6H, CH_3), 6.85–6.88 (m, 2H, $\text{H}_8 + \text{H}_{12}$), 6.93 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_4), 6.93–6.96 (m, 1H, H_{10}), 7.09 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H_6), 8.64 (br s, 1H, H_3), 12.02 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (Me), 114.8 (C_6), 118.7 (C_4), 122.8 ($\text{C}_8 + \text{C}_{12}$), 128.8 ($_{10}$), 136.2 (C_7), 139.9 ($\text{C}_9 + \text{C}_{11}$), 141.9 (br, $\text{C}_1 + \text{C}_3$), 144.7 (C_5), 155.1 (C_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3047$ (w), 3013 (w), 2921 (m), 2854 (w), 1608 (s), 1590 (s), 1563 (vs), 1493 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1459 (s), 1353 (s), 1338 (s), 1263 (m), 1203 (m), 1148 (vs), 1104 (vs), 1079 (s), 1027 (m), 958 (m), 924 (s), 847 (s), 798 (s), 721 (m), 707 (m), 662 (m), 627 (m), 563 (m), 530 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 251 (14200), 261 (14400), 272 (13200), 311 (13800), 466 (7600).

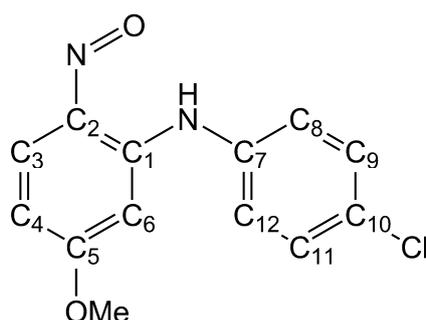
MS (DEI): m/z (%) = 260.3 (11) [M^+], 245.3 (100) [$\text{M}^+ + \text{H} - \text{O}$], 229.3 (18) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO}$], 214.3 (18) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO} - \text{Me}$], 194.3 (10) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO} - \text{Cl}$], 180.3 (9) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{NO} - \text{Cl} - \text{Me}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 64.49 H 5.03 N 10.74.

Gef. (%): C 64.55 H 5.08 N 10.65.

3.3.1.13. *N*-(4-Chlorophenyl)-5-methoxy-2-nitrosoanilin (**25m**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Ansatz: 1.23 g / 0.998 mL (8.00 mmol) 1-Methoxy-4-nitrobenzol (**23m**)

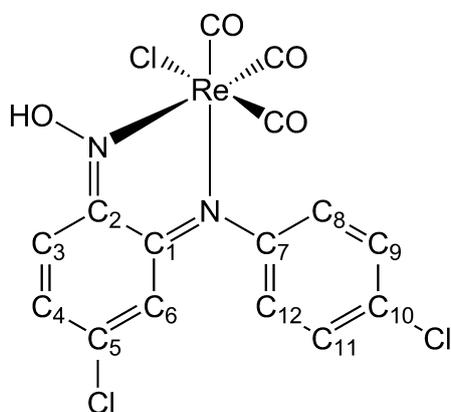
1.02 g (8.00 mmol) 4-Chloranilin (**24a**)

M: ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$) 262.692 g/mol

- Ausbeute:** 0.204 g (0.777 mmol, 10 %) dunkelgrünes Pulver
- ¹H-NMR:** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 (s, 3H, CH₃), 6.34 (s, 1H, H₆), 6.62 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H, H₄), 7.18–7.25 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.36–7.42 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 8.59 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, H₃), 12.78 (br s, 1H, NH).
- ¹³C-NMR:** (100 MHz, CDCl₃): δ = 56.1 (CH₃), 93.9 (C₆), 109.5 (C₄), 126.3 (C₈ + C₁₂), 130.0 (C₉ + C₁₁), 132.0 (C₁₀), 135.8 (C₇), 136.9 (C₁), 143.2 (C₃), 153.9 (C₂), 167.4 (C₅).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3093 (w), 3071 (w), 3018 (w), 2977 (w), 2932 (w), 2830 (w), 1625 (vs), 1588 (s), 1569 (vs), 1510 ν (N=O) (s), 1491 (s), 1466 (s), 1428 (m), 1371 (m), 1345 (m), 1263 (s), 1241 (s), 1210 (m), 1187 (vs), 1142 (s), 1099 (vs), 1090 (vs), 1016 (s), 979 (m), 819 (vs), 689 (m), 664 (m), 624 (m), 583 (s), 503 (m).
- UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 278 (18900), 333 (22000), 441 (9500).
- MS (DEI):** m/z (%) = 262.2 (40) [M⁺], 245.3 (100) [M⁺ -H -O], 231.2 (21) [M⁺ -H -NO], 227.3 (15) [M⁺ -Cl], 216.2 (14) [M⁺ -H -NO -Me], 202.2 (11) [M⁺ -NO -OMe], 182.2 (15) [M⁺ -NO -Cl -Me].
- Elementaranalyse** [C₁₃H₁₁ClN₂O₂]
- | | | | |
|-------------------|---------|--------|----------|
| Ber. (%) : | C 59.44 | H 4.22 | N 10.66. |
| Gef. (%) : | C 59.53 | H 4.11 | N 10.49. |

3.3.2. Umsetzung von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (26)

3.3.2.1. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 135 mg (0.373 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (26)
99.6 mg (0.373 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a)
Reaktionszeit: 20 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$) 572.801 g/mol

Ausbeute: 196 mg (0.342 mmol, 92 %) dunkelgrünes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CDCl_3): δ = 6.70 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₆), 6.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H₄), 6.99–7.10 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.32–7.42 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₃), 7.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 9.43 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): δ = 117.4 (C₆), 118.2 (C₃), 123.6 (C₈ oder C₁₂), 124.7 (C₈ oder C₁₂), 130.1 (C₉ oder C₁₁), 130.4 (C₉ oder C₁₁), 131.1 (C₄), 134.4 (C₁₀), 143.6 (C₅), 147.8 (C₇), 155.3 (C₂), 163.7 (C₁), 176.8 (CO), 193.7 (CO), 194.5 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2029 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1952 $\nu(\text{CO})$ (m), 1918 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2033 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1954 $\nu(\text{CO})$ (m), 1926 $\nu(\text{CO})$ (m)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3098 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3084 (w), 3056 (w), 2033 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1950 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1930 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1604 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1553 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1483 (m), 1421 (m), 1398 (w), 1303 (m), 1189 (m), 1161 (w), 1093 (w), 1054 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1045 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1013 (w), 931 (w), 829 (w), 803 (w), 586 (w) 543 (w), 518 (w), 444 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 321 (4500), 471 (4500), 548 (9700).

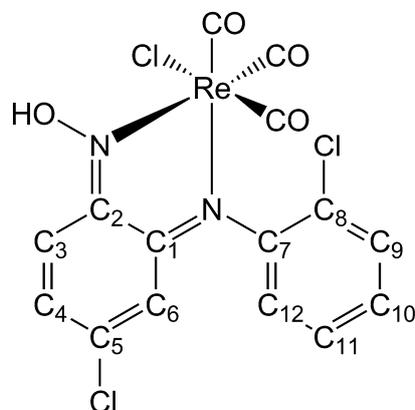
MS (FAB⁺): m/z (%) = 572.0 (76) $[\text{M}^+]$, 544.1 (50) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 537.1 (100) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 488.1 (78) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 453.1 (78) $[\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}]$

Ber. (%): C 31.45 H 1.41 N 4.89.

Gef. (%): C 31.28 H 1.39 N 4.72.

3.3.2.2. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-2-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29d)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 136 mg (0.376 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
100 mg (0.376 mmol) 5-Chloro-*N*-(2-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25d**)
Reaktionszeit: 28 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$) 572.801 g/mol

Ausbeute: 194 mg (0.339 mmol, 90 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.57 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.91 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 7.39 (ddd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₁₀), 7.48 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H₁₁), 7.53 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₁₂), 7.54 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 7.60 (ddd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₉), 9.05 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 117.6 (C₆), 117.7 (C₃), 125.2 (C₁₂), 126.1 (C₈), 128.3 (C₁₁), 129.4 (C₁₀), 130.5 (C₉), 131.1 (C₄), 143.9 (C₅), 146.0 (C₇), 154.7 (C₂), 164.5 (C₁), 177.2 (CO), 194.2 (CO), 195.1 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2029 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1924 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2033 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1932 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3110 ν (O–H) (br, w), 3070 (w), 3056 (w), 2031 ν (CO) (vs), 1960 ν (CO) (vs), 1936 ν (CO) (vs), 1605 ν (C=N) (m), 1548 ν (C=N) (w), 1469 (m), 1421 (m), 1401 (w), 1297 (m), 1191 (w), 1161 (w), 1055 ν (N–O) (m), 1046 ν (N–O) (m), 935 (w), 800 (w), 763 (w), 740 (w) 623 (w), 588 (w), 547 (w), 456 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 322 (6400), 438 (4500), 470 (4800), 555 (12600).

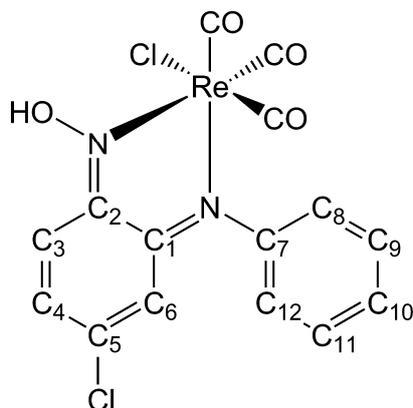
MS (FAB⁺): m/z (%) = 571.9 (75) [M⁺], 544.0 (32) [M⁺ –CO], 537.1 (100) [M⁺ –Cl], 509.1 (13) [M⁺ –Cl –CO], 488.0 (26) [M⁺ –3CO], 481.1 (10) [M⁺ –Cl –2CO], 453.1 (54) [M⁺ –Cl –3CO], 452.1 (54) [M⁺ –Cl –3CO –H].

Elementaranalyse [C₁₅H₈Cl₃N₂O₄Re]

Ber. (%): C 31.45 H 1.41 N 4.89.

Gef. (%): C 31.52 H 1.51 N 4.81.

3.3.2.3. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-phenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29g)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 147 mg (0.406 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
94.5 mg (0.406 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-phenylanilin (**25g**)
Reaktionszeit: 22 h

M: (C₁₅H₉Cl₂N₂O₄Re) 538.356 g/mol

Ausbeute: 192 mg (0.357 mmol, 88 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.75 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1H, H₆), 6.89 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.10–7.16 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.34–7.40 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.43 (dddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, H₁₀), 7.50 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1H, H₃), 7.56 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 8.94 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 117.8 (C₆), 117.9 (C₃), 122.2 (C₈ oder C₁₂), 123.1 (C₈ oder C₁₂), 128.4 (C₁₀), 129.8 (C₉), 129.8 (C₁₁), 131.1 (C₄), 143.1 (C₅), 149.5 (C₇), 155.5 (C₂), 163.4 (C₁), 177.6 (CO), 194.6 (CO), 195.6 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2029 ν (CO) (vs), 1951 ν (CO) (m), 1917 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (s), 1925 ν (CO) (s).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3116 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3054 (w), 3032 (w), 2935 (w), 2032 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1950 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1938 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1606 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1590 (w), 1548 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1451 (w), 1421 (m), 1398 (w), 1294 (s), 1187 (m), 1056 $\nu(\text{N-O})$ (s), 1047 $\nu(\text{N-O})$ (s), 940 (w), 856 (w), 802 (m), 703 (m), 626 (w), 587 (w) 544 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 321 (4900), 470 (4800), 544 (11200).

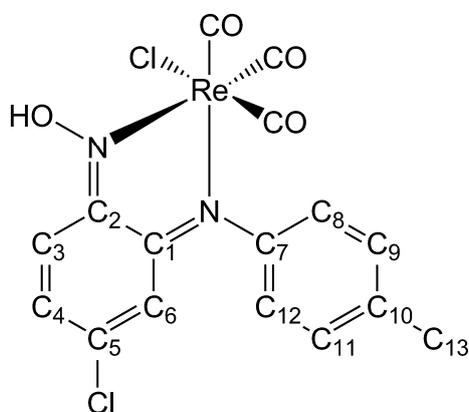
MS (FAB⁺): m/z (%) = 538.0 (72) [M^+], 510.0 (45) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 503.0 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 454.0 (72) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 419.0 (68) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - 3\text{CO}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 33.46 H 1.69 N 5.20.

Gef. (%): C 33.69 H 1.76 N 5.02.

3.3.2.4. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-*p*-tolyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29h)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 133 mg (0.368 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)

90.8 mg (0.368 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-*p*-tolylanilin (**25h**)

Reaktionszeit: 22 h

M: ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$) 552.383 g/mol

Ausbeute: 170 mg (0.308 mmol, 84 %) dunkelgrünes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, 3H, CH_3), 6.75 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H_6), 6.84 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H_4), 6.93–7.05 (m, 1H, H_8 oder H_{12}), 7.29–7.35 (m, 3H, $\text{H}_9 + \text{H}_{11} + \text{H}_8$ oder H_{12}), 7.49 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H_3), 9.09 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (CH_3), 117.9 (C_6), 118.0 (C_3), 122.0 (C_8 oder C_{12}), 123.2 (C_8 oder C_{12}), 130.3 (C_9 oder C_{11}), 130.6 (C_9 oder C_{11}), 131.3 (C_4), 138.8 (C_{10}), 142.7 (C_5), 147.1 (C_7), 155.3 (C_2), 163.2 (C_1), 177.2 (CO), 193.9 (CO), 195.0 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu} = 2028$ $\nu(\text{CO})$ (vs), 1950 $\nu(\text{CO})$ (m), 1916 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2031$ $\nu(\text{CO})$ (vs), 1951 $\nu(\text{CO})$ (s), 1924 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3049$ $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3025 (w), 2992 (w), 2927 (w), 2032 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1955 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1937 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1605 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1599 (m), 1548 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1501 (m), 1421 (m), 1397 (m), 1296 (s), 1189 (m), 1161 (m), 1054 $\nu(\text{N-O})$ (s), 1048 $\nu(\text{N-O})$ (s), 1017 (w), 931 (w), 803 (m), 588 (w), 543 (w), 456 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 320$ (4500), 474 (5200), 541 (10500).

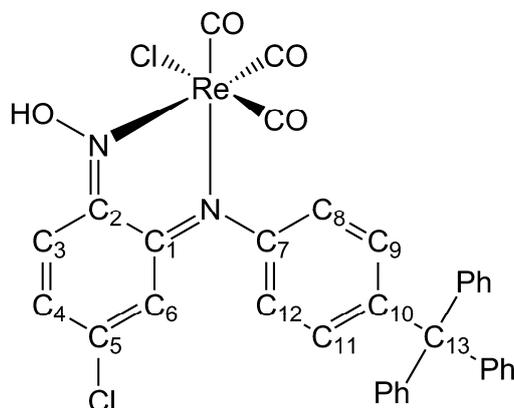
MS (FAB⁺): m/z (%) = 552.1 (71) [M^+], 524.1 (49) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 517.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 568.1.0 (84) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 433.1 (78) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - 3\text{CO}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 34.79 H 2.01 N 5.07.

Gef. (%): C 35.05 H 2.12 N 5.15.

3.3.2.5. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-tritylphenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29k)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 99.6 mg (0.275 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
 131 mg (0.275 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-(4-tritylphenyl)anilin (**25k**)
 Reaktionszeit: 18 h

M: (C₃₄H₂₃Cl₂N₂O₄Re) 780.670 g/mol

Ausbeute: 205 mg (0.263 mmol, 96 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.85 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H₆), 6.87 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.01–7.11 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.15–7.33 (m, 16H, CH-Ph + H₈ oder H₁₂), 7.38 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 7.50 (dd, ³J_{H,H} = 9.7 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H₃), 10.07 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 65.0 (C₁₃), 117.7 (C₆), 117.9 (C₃), 121.6 (br, C₈ + C₁₂), 126.3 (CH-Ph), 127.8 (CH-Ph), 131.2 (C₉ + C₁₁), 131.2 (CH-Ph), 132.5 (C₄), 142.9 (C₅), 146.5 (C_q-Ph), 147.3 (C₇), 147.3 (C₁₀), 155.3 (C₂), 163.0 (C₁), 177.7 (CO), 194.4 (CO), 195.6 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2028 ν (CO) (vs), 1950 ν (CO) (m), 1916 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2031 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (m), 1922 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3085 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3056 (w), 3029 (w), 2984 (w), 1597 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1565 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1491 (m), 1442 (w), 1417 (w), 1325 (m), 1312 (m), 1236 (w), 1197 (w), 1178 (w), 1156 (w), 1072 (w), 1045 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1018 (w), 937 (w), 876 (w), 826 (w), 802 (w), 766 (w), 752 (w), 742 (w), 700 (m), 634 (m), 624 (w), 592 (w), 553 (w), 517 (w), 451 (w), 419 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 319 (6400), 481 (6900), 544 (12300).

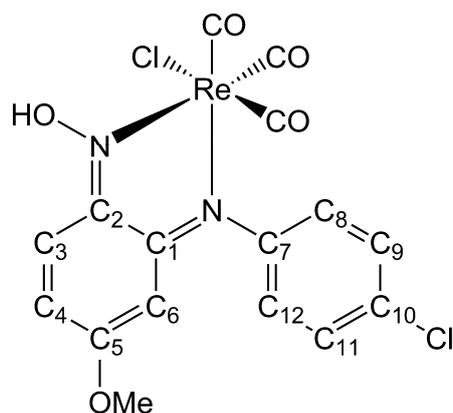
MS (FAB⁺): m/z (%) = 779.8 (58) [M^+], 751.9 (23) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 744.9 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 695.9 (49) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 661.0 (24) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}$], 643.0 (28) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl} - \text{OH} - \text{H}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 52.31 H 2.97 N 3.59.

Gef. (%): C 52.63 H 3.04 N 3.62.

3.3.2.6. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(4-methoxy-*o*-quinon-(*N*-4-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (29m)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 115 mg (0.318 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
83.5 mg (0.318 mmol) *N*-(4-Chlorophenyl)-5-methoxy-2-nitrosoanilin (**25m**)
Reaktionszeit: 19.5 h

M: ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$) 568.382 g/mol

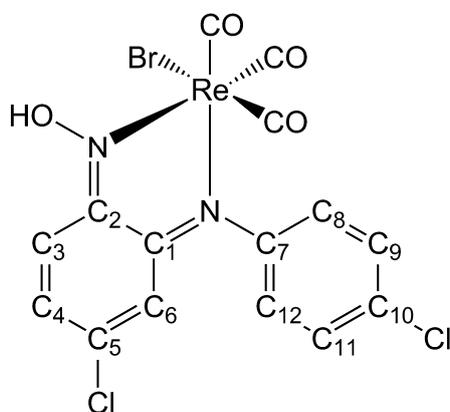
- Ausbeute:** 144 mg (0.253 mmol, 80 %) dunkelgrünes Pulver
- ¹H-NMR:** (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.68 (s, 3H, CH₃), 5.69 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H₆), 6.66 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H₄), 7.04 (br d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.38 (br d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.42 (d, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, 1H, H₃), 7.48 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 8.76 (br s, 1H, NOH).
- ¹³C-NMR:** (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 56.7 (CH₃), 94.0 (C₆), 118.5 (C₃), 123.6 (C₈ oder C₁₂), 124.7 (C₈ oder C₁₂), 128.9 (C₄), 129.9 (C₉ oder C₁₁), 130.1 (C₉ oder C₁₁), 133.2 (C₁₀), 148.0 (C₇), 155.4 (C₂), 165.6 (C₁), 166.1 (C₅), 179.8 (CO), 195.2 (CO), 195.6 (CO).
- IR:** (THF) $\tilde{\nu}$ = 2025 ν (CO) (vs), 1941 ν (CO) (m), 1908 ν (CO) (m).
- IR:** (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2029 ν (CO) (vs), 1943 ν (CO) (m), 1915 ν (CO) (m).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3105 ν (O–H) (br w), 3067 (w), 2981 (w), 2029 ν (CO) (vs), 1944 ν (CO) (vs), 1925 ν (CO) (vs), 1618 ν (C=N) (s), 1552 ν (C=N) (w), 1484 (m), 1450 (m), 1421 (s), 1321 (m), 1265 (m), 1231 (s), 1196 (w), 1146 (m), 1090 (w), 1050 ν (N–O) (m), 1013 (m), 1000 (w), 835 (w), 820 (m), 751 (w), 645 (w), 631 (w), 614 (w), 597 (w), 556 (w), 525 (m), 495 (w), 457 (w).
- UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 311 (6800), 513 (10300).
- MS (FAB⁺):** m/z (%) = 567.8 (69) [M⁺], 539.9 (40) [M⁺ – CO], 532.9 (100) [M⁺ – Cl], 483.9 (46) [M⁺ – 3CO], 448.9 (35) [M⁺ – 3CO – Cl].

Elementaranalyse [C₁₆H₁₁Cl₂N₂O₅Re]

Ber. (%) :	C 33.81	H 1.95	N 4.93.
Gef. (%) :	C 33.61	H 1.86	N 5.20.

3.3.3. Umsetzung von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (27)

3.3.3.1. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 128 mg (0.315 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (27)
84.1 mg (0.315 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (25a)
Reaktionszeit: 22 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$) 617.252 g/mol

Ausbeute: 169 mg (0.274 mmol, 87 %) dunkelgrünes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.74 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₆), 6.89 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H₄), 7.04 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.42 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 7.55 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₃), 8.94 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): δ = 117.3 (C₆), 117.7 (C₃), 123.5 (C₈ oder C₁₂), 125.0 (C₈ oder C₁₂), 130.1 (C₉ oder C₁₁), 130.4 (C₉ oder C₁₁), 130.9 (C₄), 134.4 (C₁₀), 143.1 (C₅), 147.9 (C₇), 154.8 (C₂), 163.0 (C₁), 176.3 (CO), 192.9 (CO), 194.2 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1954 $\nu(\text{CO})$ (m), 1921 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2034 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1955 $\nu(\text{CO})$ (m), 1928 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3194 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3101 (w), 3084 (w), 2037 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1953 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1940 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1930 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1604 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1544 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1483 (m), 1454 (m), 1423 (m), 1309 (m), 1264 (s), 1193 (m), 1153 (w), 1056 $\nu(\text{N-O})$ (s), 1047 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1014 (m), 932 (m), 824 (w), 798 (w), 585 (w) 516 (m), 443 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 358 (6200), 475 (5400), 549 (11000).

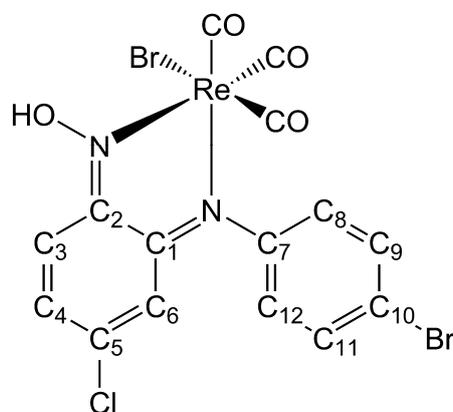
MS (FAB⁺): m/z (%) = 617.8 (86) [M^+], 589.8 (47) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 537.0 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 533.9 (81) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 453.0 (73) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Br}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 29.19 H 1.31 N 4.54.

Gef. (%): C 29.03 H 1.29 N 4.39.

3.3.3.2. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-bromophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30b)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 140 mg (0.345 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
107 mg (0.345 mmol) *N*-(4-Bromophenyl)-5-Chloro-2-nitrosoanilin (**25b**)
Reaktionszeit: 22.5 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Br}_2\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 661.703 g/mol

Ausbeute: 186 mg (0.281 mmol, 81 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.74 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.90 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 6.97 (br d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.36 (br d, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.54 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 7.67 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 8.40 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 117.3 (C₆), 117.6 (C₃), 122.4 (C₁₀), 123.8 (C₈ oder C₁₂), 125.3 (C₈ oder C₁₂), 131.0 (C₄), 133.1 (C₉ oder C₁₁), 133.4 (C₉ oder C₁₁), 143.0 (C₅), 148.4 (C₇), 154.6 (C₂), 162.9 (C₁), 176.2 (CO), 192.9 (CO), 194.0 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1954 ν (CO) (m), 1921 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2033 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1927 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3230 ν (O–H) (br, w), 3113 (w), 3083 (w), 3063 (w), 2030 ν (CO) (vs), 1983 ν (CO) (s), 1950 ν (CO) (vs), 1934 ν (CO) (vs), 1598 ν (C=N) (m), 1541 ν (C=N) (w), 1480 (m), 1451 (w), 1421 (m), 1304 (w), 1281 (m), 1190 (w), 1154 (w), 1054 ν (N–O) (m), 1012 (w), 932 (w), 819 (w), 806 (w), 620 (w), 583 (w) 516 (w), 453 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 358 (6700), 476 (5700), 550 (12000).

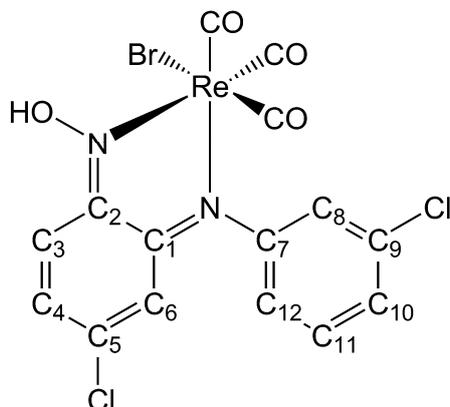
MS (FAB⁺): m/z (%) = 661.7 (100) [M⁺], 633.7 (42) [M⁺ – CO], 580.8 (100) [M⁺ – Br], 577.7 (73) [M⁺ – 3CO], 496.9 (57) [M⁺ – 3CO – Br].

Elementaranalyse [C₁₅H₈Br₂ClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 27.23 H 1.22 N 4.23.

Gef. (%): C 27.03 H 1.18 N 4.12.

3.3.3.3. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-3-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30c)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 139 mg (0.342 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
 91.4 mg (0.342 mmol) 5-Chloro-*N*-(3-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25c**)
 Reaktionszeit: 18.5h

M: (C₁₅H₈BrCl₂N₂O₄Re) 617.252 g/mol

Ausbeute: 167 mg (0.271 mmol, 79 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.77 (br s, 1H, H₆), 6.93 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.03 (br d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ½H, H₁₂), 7.12 (br s, ½H, H₈), 7.38 (br d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ½H, H₁₂), 7.43 (ddd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1H, H₁₀), 7.46 (br s, ½H, H₈), 7.51 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H₁₁), 7.55 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 8.74 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 117.4 (C₆), 117.4 (C₃), 120.7 + 121.9 + 122.3 + 123.4 (2 × C₈ + 2 × C₁₂), 131.1 + 131.2 (2 × C₁₁), 135.3 + 135.5 (2 × C₉), 128.6 (C₁₀), 131.0 (C₄), 143.2 (C₅), 150.4 (C₇), 154.6 (C₂), 163.1 (C₁), 176.5 (CO), 193.5 (CO), 194.4 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2031 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1922 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2034 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1928 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3124 ν (O–H) (br, w), 3085 (w), 3050 (w), 2929 (w), 2031 ν (CO) (vs), 1951 ν (CO) (vs), 1932 ν (CO) (vs), 1605 ν (C=N) (m), 1584 (m), 1548 ν (C=N) (w), 1467 (w), 1453 (w), 1421 (m), 1394 (w), 1286 (m), 1189 (w), 1161 (w), 1057 ν (N–O) (m), 1049 ν (N–O) (m), 942 (w), 924 (w), 855 (w), 801 (w), 792 (w), 677 (w), 592 (w) 516 (w), 465 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 360 (5600), 443 (3400), 474 (4100), 553 (11000).

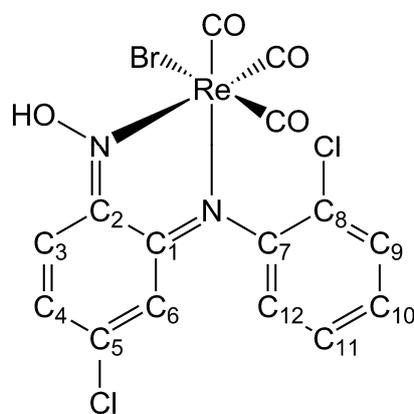
MS (FAB⁺): m/z (%) = 617.8 (97) [M⁺], 589.7 (40) [M⁺ –CO], 536.9 (100) [M⁺ –Br], 533.8 (61) [M⁺ –3CO], 452.9 (58) [M⁺ –3CO –Br].

Elementaranalyse [C₁₅H₈BrCl₂N₂O₄Re]

Ber. (%): C 29.19 H 1.31 N 4.54.

Gef. (%): C 29.24 H 1.45 N 4.52.

3.3.3.4. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-2-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*-rhenium(I)] (30d)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 118 mg (0.291 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
77.7 mg (0.291 mmol) 5-Chloro-*N*-(2-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25d**)
Reaktionszeit: 22 h

M: (C₁₅H₈BrCl₂N₂O₄Re) 617.252 g/mol

Ausbeute: 154 mg (0.249 mmol, 86 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.54 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.89 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.37 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₁₀), 7.46 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H₁₁), 7.58 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 7.58 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₉), 7.64 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₁₂), 9.50 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 117.3 (C₆), 117.6 (C₃), 125.7 (C₁₂), 126.1 (C₈), 128.4 (C₁₁), 129.5 (C₁₀), 130.6 (C₄), 130.6 (C₉), 143.2 (C₅), 146.2 (C₇), 154.3 (C₂), 163.8 (C₁), 176.3 (CO), 193.0 (CO), 194.2 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2031 ν (CO) (vs), 1954 ν (CO) (m), 1926 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2034 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1935 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3157 ν (O–H) (br, w), 3097 (w), 3086 (w), 2025 ν (CO) (vs), 1956 ν (CO) (vs), 1947 ν (CO) (vs), 1934 ν (CO) (vs), 1926 ν (CO) (vs), 1602 ν (C=N) (m), 1544 ν (C=N) (m), 1468 (m), 1453 (w), 1425 (m), 1391 (w), 1278 (s), 1198 (w), 1149 (w), 1060 ν (N–O) (s), 1047 ν (N–O) (m), 948 (w), 935 (w), 806 (m), 625 (w), 586 (w), 518 (w), 452 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 362 (6400), 441 (3800), 474 (4400), 557 (11200).

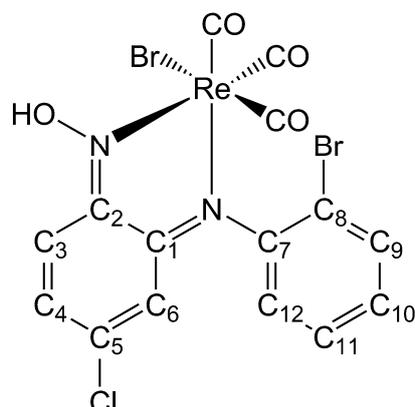
MS (FAB⁺): m/z (%) = 617.9 (92) [M⁺], 589.8 (33) [M⁺ – CO], 537.0 (100) [M⁺ – Br], 534.0 (21) [M⁺ – 3CO], 509.0 (13) [M⁺ – Br – CO], 496.0 (37) [M⁺ – 3CO – H – Cl], 481.0 (12) [M⁺ – Br – 2CO], 453.0 (58) [M⁺ – Br – 3CO], 452.0 (54) [M⁺ – Br – 3CO – H], 417.1 (16) [M⁺ – Br – 3CO – H – Cl].

Elementaranalyse [C₁₅H₈BrCl₂N₂O₄Re]

Ber. (%): C 29.19 H 1.31 N 4.54.

Gef. (%): C 29.26 H 1.45 N 4.55.

3.3.3.5. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-2-bromophenyl)-oximin-*N,N'*-rhenium(I)] (30e)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 132 mg (0.325 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
 101 mg (0.325 mmol) *N*-(2-Bromophenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (**25e**)
 Reaktionszeit: 24 h

M: (C₁₅H₈Br₂ClN₂O₄Re) 661.703 g/mol

Ausbeute: 186 mg (0.281 mmol, 86 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.54 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.89 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.29 (ddd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H₁₀), 7.51 (ddd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H₁₁), 7.58 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 7.68 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H₁₂), 7.74 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H₉), 9.07 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 115.6 (C₈), 117.5 (C₆), 117.5 (C₃), 125.7 (C₁₂), 129.1 (C₁₁), 129.7 (C₁₀), 130.6 (C₄), 133.7 (C₉), 143.1 (C₅), 147.7 (C₇), 154.3 (C₂), 163.7 (C₁), 176.6 (CO), 193.0 (CO), 194.1 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2031 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1927 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2034 ν (CO) (vs), 1956 ν (CO) (m), 1934 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3158 ν (O–H) (br, w), 3096 (w), 3085 (w), 3068 (w), 2024 ν (CO) (vs), 1956 ν (CO) (vs), 1948 ν (CO) (vs), 1933 ν (CO) (vs), 1926 ν (CO) (vs), 1601 ν (C=N) (m), 1544 ν (C=N) (m), 1464 (m), 1452 (m), 1424 (m), 1391 (m), 1278 (s), 1197 (m), 1149 (m), 1059 ν (N–O) (s), 1054 ν (N–O) (s), 948 (w), 935 (w), 860 (w), 806 (m), 625 (w), 586 (w), 516 (w), 449 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 360 (6400), 442 (3900), 474 (4600), 556 (12100).

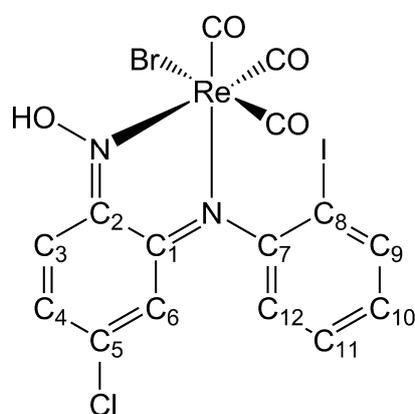
MS (FAB⁺): m/z (%) = 661.8 (100) [M⁺], 633.8 (23) [M⁺ –CO], 580.8 (91) [M⁺ –Br], 577.8 (20) [M⁺ –3CO], 524.9 (17) [M⁺ –Br –2CO], 495.9 (78) [M⁺ –3CO –H –Br].

Elementaranalyse [C₁₅H₈Br₂ClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 27.23 H 1.22 N 4.23.

Gef. (%): C 27.36 H 1.30 N 4.10.

3.3.3.6. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-2-iodophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30f)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 148 mg (0.364 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
131 mg (0.364 mmol) 5-Chloro-*N*-(2-iodophenyl)-2-nitrosoanilin (**25f**)
Reaktionszeit: 22 h

M: (C₁₅H₈BrClIN₂O₄Re) 708.704 g/mol

Ausbeute: 218 mg (0.308 mmol, 85 %) dunkelviolettes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.52$ (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H_6), 6.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H_4), 7.12 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_{10}), 7.53 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H_{11}), 7.59 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H_3), 7.71 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_{12}), 7.98 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H_9), 9.17 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 90.6$ (C_8), 117.5 (C_3), 117.8 (C_6), 125.2 (C_{12}), 129.8 (C_{11}), 130.0 (C_{10}), 130.6 (C_4), 140.0 (C_9), 142.9 (C_5), 151.1 (C_7), 154.5 (C_2), 163.6 (C_1), 177.1 (CO), 193.0 (CO), 194.2 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu} = 2032$ $\nu(\text{CO})$ (vs), 1957 $\nu(\text{CO})$ (m), 1927 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2034$ $\nu(\text{CO})$ (vs), 1956 $\nu(\text{CO})$ (m), 1933 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3172$ $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3096 (w), 3085 (w), 3066 (w), 2024 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1956 $\nu(\text{CO})$ (s), 1951 $\nu(\text{CO})$ (s), 1932 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1926 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1602 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1543 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1458 (w), 1451 (w), 1425 (w), 1391 (w), 1311 (w), 1279 (m), 1195 (w), 1150 (w), 1058 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1053 $\nu(\text{N-O})$ (m), 949 (w), 935 (w), 806 (w), 765 (w), 625 (w), 588 (w), 516 (w), 449 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 362$ (6300), 442 (4200), 475 (4800), 559 (12100).

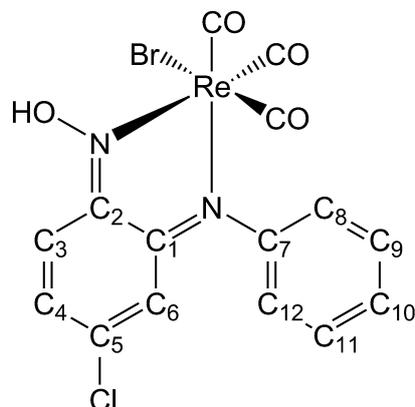
MS (FAB $^+$): m/z (%) = 707.7 (69) [M^+], 679.7 (19) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 628.8 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 623.8 (22) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 600.8 (13) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CO}$], 572.8 (20) [$\text{M}^+ - \text{Br} - 2\text{CO}$], 544.9 (48) [$\text{M}^+ - \text{Br} - 3\text{CO}$], 496.9 (47) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{I}$], 417.1 (25) [$\text{M}^+ - \text{Br} - 3\text{CO} - \text{I} - \text{H}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{BrClIN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 25.42 H 1.14 N 3.95.

Gef. (%): C 25.45 H 1.22 N 3.85.

3.3.3.7. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-phenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30g)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 141 mg (0.347 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
80.7 mg (0.347 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-phenylanilin (**25g**)
Reaktionszeit: 20 h

M: (C₁₅H₉BrClN₂O₄Re) 582.807 g/mol

Ausbeute: 178 mg (0.305 mmol, 88 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.75 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.88 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.08 (br d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.42 (dddd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H₁₀), 7.43–7.48 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.50–7.58 (m, 2H, H₉ + H₁₁), 7.53 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 8.53 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 117.6 (C₃), 117.6 (C₆), 122.0 (C₈ oder C₁₂), 123.4 (C₈ oder C₁₂), 128.6 (C₁₀), 129.8 (C₉ oder C₁₁), 130.1 (C₉ oder C₁₁), 131.0 (C₄), 142.5 (C₅), 149.6 (C₇), 154.8 (C₂), 162.7 (C₁), 176.4 (CO), 193.0 (CO), 194.4 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1920 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2033 ν (CO) (vs), 1954 ν (CO) (m), 1927 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3106 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3083 (w), 3037 (w), 2038 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1959 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1925 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1908 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1597 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1545 $\nu(\text{C=N})$ (m), 1451 (m), 1418 (w), 1392 (m), 1285 (s), 1184 (w), 1151 (w), 1051 $\nu(\text{N-O})$ (s), 1042 $\nu(\text{N-O})$ (m), 938 (w), 803 (m), 763 (w), 703 (m), 623 (w), 579 (w) 540 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 358 (5600), 473 (4700), 546 (9800).

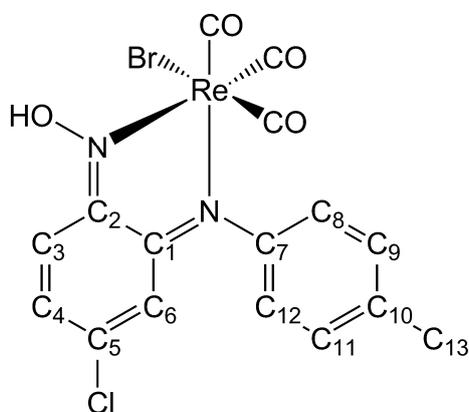
MS (FAB⁺): m/z (%) = 582.0 (87) [M^+], 554.0 (46) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 503.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 498.1 (74) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 419.2 (67) [$\text{M}^+ - \text{Br} - 3\text{CO}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 30.91 H 1.56 N 4.81.

Gef. (%): C 31.24 H 1.64 N 4.74.

3.3.3.8. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-*p*-tolyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30h)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 129 mg (0.318 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)

78.4 mg (0.318 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-*p*-tolylanilin (**25h**)

Reaktionszeit: 23 h

M: ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 596.833 g/mol

Ausbeute: 167 mg (0.280 mmol, 88 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3H, CH₃), 6.79 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.87 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 6.93–7.03 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.29–7.35 (m, 3H, H₉ + H₁₁ + H₈ oder H₁₂), 7.51 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 8.31 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.3 (CH₃), 117.5 (C₃), 117.7 (C₆), 121.9 (C₈ oder C₁₂), 123.4 (C₈ oder C₁₂), 130.3 (C₉ oder C₁₁), 130.6 (C₉ oder C₁₁), 131.1 (C₄), 138.8 (C₁₀), 142.2 (C₅), 147.2 (C₇), 154.8 (C₂), 162.5 (C₁), 176.6 (CO), 193.1 (CO), 194.5 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (m), 1919 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (s), 1926 ν (CO) (s).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3179 ν (O–H) (br, w), 3097 (w), 3089 (w), 3024 (w), 2919 (w), 2034 ν (CO) (vs), 1957 ν (CO) (vs), 1951 ν (CO) (vs), 1939 ν (CO) (vs), 1925 ν (CO) (vs), 1604 ν (C=N) (m), 1544 ν (C=N) (w), 1502 (m), 1454 (w), 1423 (m), 1267 (s), 1240 (m), 1193 (m), 1153 (m), 1055 ν (N–O) (s), 932 (w), 795 (m), 623 (w) 586 (w), 514 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 357 (5400), 481 (5500), 544 (9900).

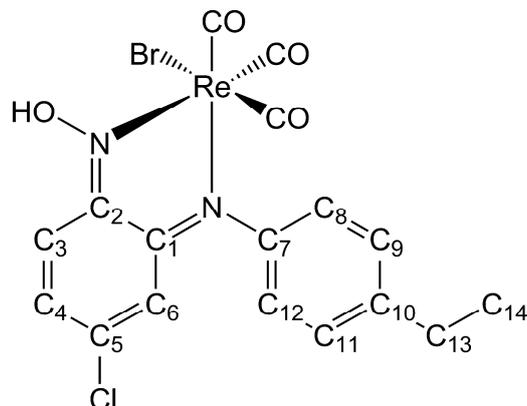
MS (FAB⁺): m/z (%) = 596.0 (83) [M⁺], 568.0 (44) [M⁺ –CO], 517.2 (100) [M⁺ –Br], 512.1.0 (84) [M⁺ –3CO], 433.1 (75) [M⁺ –Br –3CO].

Elementaranalyse [C₁₆H₁₁BrClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 32.20 H 1.86 N 4.69.

Gef. (%): C 32.53 H 1.89 N 4.57.

3.3.3.9. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-ethylphenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30i)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 88.1 mg (0.217 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
56.6 mg (0.217 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-ethylphenyl)-2-nitrosoanilin (**25i**)
Reaktionszeit: 24 h

M: (C₁₇H₁₃BrClN₂O₄Re) 610.860 g/mol

Ausbeute: 116 mg (0.190 mmol, 88 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 2.75 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 6.80 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.87 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 6.95–7.07 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.31–7.37 (m, 3H, H₉ + H₁₁ + H₈ oder H₁₂), 7.51 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 8.37 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 15.4 (CH₂), 28.7 (CH₃), 117.5 (C₃), 117.8 (C₆), 122.0 (C₈ oder C₁₂), 123.4 (C₈ oder C₁₂), 129.1 (C₉ oder C₁₁), 129.4 (C₉ oder C₁₁), 131.1 (C₄), 142.2 (C₅), 145.0 (C₁₀), 147.4 (C₇), 154.8 (C₂), 162.5 (C₁), 176.6 (CO), 193.1 (CO), 194.6 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (m), 1919 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1924 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3168 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3041 (w), 2969 (w), 2032 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1958 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1948 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1941 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1927 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1597 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1542 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1500 (w), 1455 (w), 1420 (w), 1391 (w), 1280 (m), 1194 (w), 1158 (w), 1053 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1039 $\nu(\text{N-O})$ (m), 932 (w), 834 (w), 804 (w), 621 (w), 584 (w) 513 (w), 445 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 358 (6400), 482 (6500), 543 (11800).

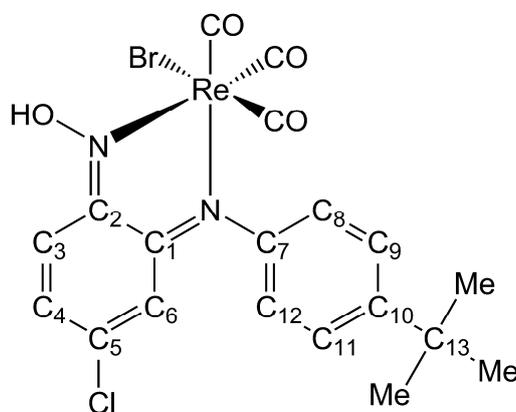
MS (FAB⁺): m/z (%) = 610.8 (92) [M^+], 582.0 (43) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 531.0 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 526.1 (90) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 447.2 (74) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Br}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 33.43 H 2.15 N 4.59.

Gef. (%): C 33.14 H 2.16 N 4.45.

3.3.3.10. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-*tert*-butylphenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30j)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 138 mg (0.340 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
98.2 mg (0.340 mmol) *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-chloro-2-nitrosoanilin (**25j**)
Reaktionszeit: 27 h

M: ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 638.913 g/mol

Ausbeute: 187 mg (0.293 mmol, 86 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.38 (s, 9H, CH₃), 6.83 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.88 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.02–7.12 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.27–7.37 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.50–7.56 (m, H₃ + H₉ + H₁₁), 10.04 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.1 (CH₃), 34.8 (C₁₃), 117.5 (C₃), 117.8 (C₆), 121.9 (C₈ oder C₁₂), 122.9 (C₈ oder C₁₂), 126.6 (C₉ + C₁₁), 131.0 (C₄), 142.2 (C₅), 147.2 (C₇), 151.8 (C₁₀), 155.1 (C₂), 162.6 (C₁), 177.3 (CO), 193.9 (CO), 194.8 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1919 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1925 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3160 ν (O–H) (br, w), 3089 (w), 3070 (w), 2967 (m), 2873 (w), 2029 ν (CO) (vs), 1944 ν (CO) (vs), 1924 ν (CO) (vs), 1910 ν (CO) (vs), 1595 ν (C=N) (m), 1546 ν (C=N) (w), 1497 (w), 1450 (w), 1404 (m), 1298 (m), 1240 (w), 1200 (m), 1159 (w), 1061 ν (N–O) (m), 1050 ν (N–O) (m), 936 (m), 878 (w), 854 (w), 810 (m), 627 (m), 587 (w) 554 (m), 512 (w), 457 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 355 (7000), 482 (7100), 543 (11500).

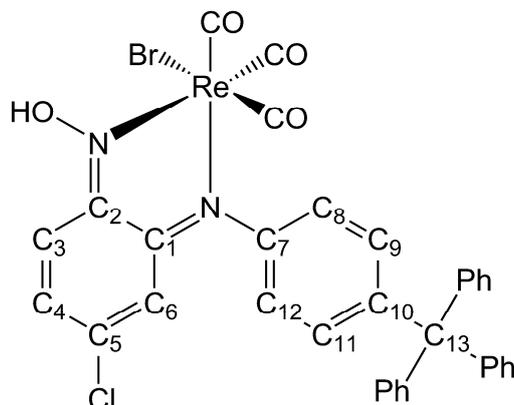
MS (FAB⁺): m/z (%) = 638.1 (71) [M⁺], 610.1 (37) [M⁺ –CO], 559.1 (100) [M⁺ –Br], 554.1 (76) [M⁺ –3CO], 475.2 (81) [M⁺ –3CO –Br].

Elementaranalyse [C₁₉H₁₇BrClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 35.72 H 2.68 N 4.38.

Gef. (%): C 35.63 H 2.94 N 4.23.

3.3.3.11. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-tritylphenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30k)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 125 mg (0.308 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
 146 mg (0.308 mmol) 5-Chloro-2-nitroso-*N*-(4-tritylphenyl)anilin (**25k**)
 Reaktionszeit: 22.5 h

M: (C₃₄H₂₃BrClN₂O₄Re) 825.121 g/mol

Ausbeute: 236 mg (0.286 mmol, 93 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.8 Hz, 1H, H₆), 6.91 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.00–7.08 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.21–7.33 (m, 16H, CH-Ph + H₈ oder H₁₂), 7.38 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H₉+H₁₁), 7.52 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.8 Hz, 1H, H₃), 8.86 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 64.9 (C₁₃), 117.5 (C₃), 117.6 (C₆), 121.6 (C₈ oder C₁₂), 122.1 (C₈ oder C₁₂), 126.3 (CH-Ph), 127.7 (CH-Ph), 131.1 (C₉ + C₁₁), 131.2 (CH-Ph), 132.5 (C₄), 142.5 (C₅), 146.4 (C_q-Ph), 147.4 (C₇), 147.4 (C₁₀), 154.9 (C₂), 162.5 (C₁), 176.9 (CO), 193.7 (CO), 194.9 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2029 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1920 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1953 ν (CO) (m), 1926 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3199 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3087 (w), 3057 (w), 3029 (w), 2056 (w), 2028 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1955 $\nu(\text{CO})$ (s), 1917 $\nu(\text{CO})$ (s), 1599 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1547 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1491 (w), 1441 (w), 1420 (w), 1308 (br w), 1238 (w), 1198 (m), 1178 (w), 1155 (w), 1048 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1018 (w), 937 (w), 851 (w), 824 (w), 803 (w), 764 (w), 750 (w), 700 (m), 634 (w), 586 (w) 515 (w), 454 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 358 (6500), 481 (6400), 546 (10800).

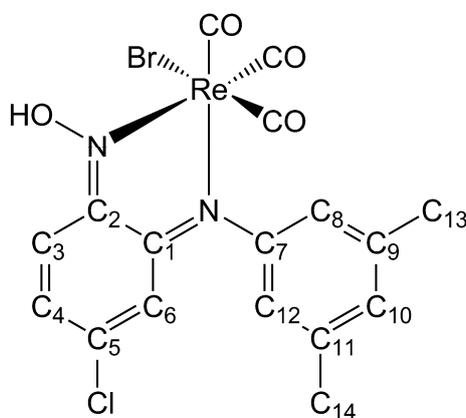
MS (FAB⁺): m/z (%) = 823.7 (75) [M^+], 795.8 (18) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 744.9 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 739.9 (49) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 661.9 (27) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Br}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 49.49 H 2.81 N 3.40.

Gef. (%): C 49.86 H 2.92 N 3.34.

3.3.3.12. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-3,5-dimethylphenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I) (30l)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 130 mg (0.320 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
83.4 mg (0.320 mmol) 5-Chloro-*N*-(3,5-dimethylphenyl)-2-nitrosoanilin (**25l**)
Reaktionszeit: 26.5 h

M: ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 610.860 g/mol

Ausbeute: 163 mg (0.267 mmol, 83 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.38–2.41 (m, 6H, CH₃), 6.65 (br s, 1H, H₈ oder H₁₂), 6.79 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.87 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.01–7.04 (m, 1H, H₁₀), 7.06 (br s, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.51 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 8.33 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.6 (CH₃), 117.4 (C₃), 117.9 (C₆), 119.5 (C₈ oder C₁₂), 120.9 (C₈ oder C₁₂), 130.3 (C₁₀), 131.1 (C₄), 139.6 (C₉ oder C₁₁), 140.1 (C₉ oder C₁₁), 142.0 (C₅), 149.6 (C₇), 154.8 (C₂), 162.4 (C₁), 176.7 (CO), 193.3 (CO), 194.7 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (m), 1919 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2032 ν (CO) (vs), 1952 ν (CO) (m), 1926 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3171 ν (O–H) (br, w), 3017 (w), 2961 (w), 2917 (w), 2039 ν (CO) (vs), 1972 ν (CO) (vs), 1946 ν (CO) (s), 1921 ν (CO) (vs), 1605 ν (C=N) (m), 1591 (m), 1543 ν (C=N) (m), 1461 (m), 1428 (w), 1389 (m), 1287 (m), 1273 (s), 1229 (w), 1156 (m), 1147 (w), 1054 ν (N–O) (s), 1049 ν (N–O) (s), 933 (w), 893 (w), 847 (w), 841 (w), 797 (m), 761 (w), 690 (w), 672 (w), 623 (w), 589 (w), 529 (w), 499 (w), 446 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 355 (6700), 477 (6100), 546 (10800).

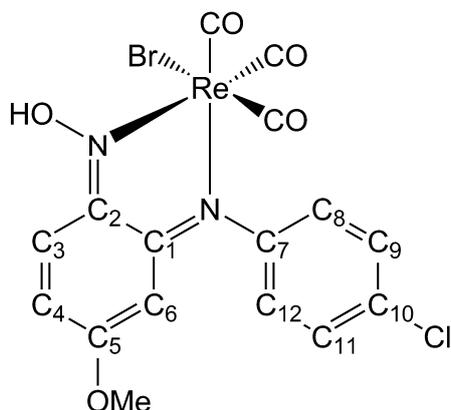
MS (FAB⁺): m/z (%) = 610.2 (76) [M⁺], 582.1 (47) [M⁺ – CO], 531.3 (100) [M⁺ – Br], 526.3 (95) [M⁺ – 3CO], 447.3 (74) [M⁺ – 3CO – Br].

Elementaranalyse [C₁₇H₁₃BrClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 33.43 H 2.15 N 4.59.

Gef. (%): C 33.38 H 2.20 N 4.57.

3.3.3.13. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(4-methoxy-*o*-quinon-(*N*-4-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (30m)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 127 mg (0.313 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
82.2 mg (0.313 mmol) *N*-(4-Chlorophenyl)-5-methoxy-2-nitrosoanilin (**25m**)
Reaktionszeit: 16 h

M: (C₁₆H₁₁BrClN₂O₅Re) 612.833 g/mol

Ausbeute: 168 mg (0.274 mmol, 88 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3H, CH₃), 5.72 (d, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H₆), 6.68 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, H₄), 7.04 (br d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.43–7.45 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.44 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₃), 7.48 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 8.27 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 56.6 (CH₃), 94.0 (C₆), 118.3 (C₃), 123.4 (C₈ oder C₁₂), 124.9 (C₈ oder C₁₂), 128.5 (C₄), 130.0 (C₉ oder C₁₁), 130.4 (C₉ oder C₁₁), 133.5 (C₁₀), 148.0 (C₇), 154.7 (C₂), 165.1 (C₁), 165.7 (C₅), 178.7 (CO), 193.9 (CO), 194.5 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2026 ν (CO) (vs), 1944 ν (CO) (m), 1911 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2030 ν (CO) (vs), 1945 ν (CO) (m), 1917 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3168 ν (O–H) (br, w), 3111 (w), 3058 (w), 2976 (w), 2028 ν (CO) (vs), 1944 ν (CO) (vs), 1926 ν (CO) (vs), 1617 ν (C=N) (s), 1549 ν (C=N) (w), 1483 (m), 1450 (m), 1420 (m), 1332 (w), 1299 (m), 1265 (m), 1232 (s), 1144 (m), 1090 (w), 1045 ν (N–O) (m), 1013 (w), 1001 (w), 832 (w), 819 (w), 644 (w), 628 (w), 596 (m), 524 (w), 496 (w), 455 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 341 (7700), 517 (12400), 579 (7200).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 611.7 (65) [M⁺], 583.7 (39) [M⁺ – CO], 532.9 (100) [M⁺ – Br], 527.9 (52) [M⁺ – 3CO], 448.9 (42) [M⁺ – 3CO – Br].

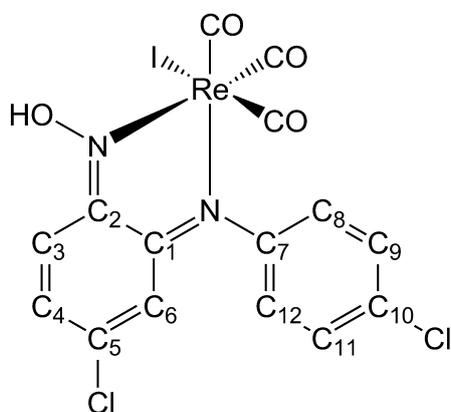
Elementaranalyse [C₁₆H₁₁BrClN₂O₅Re]

Ber. (%): C 31.36 H 1.81 N 4.57.

Gef. (%): C 31.60 H 1.85 N 4.45.

3.3.4. Umsetzung von 2-Nitroso-*N*-arylanilinen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ (**28**)

3.3.4.1. *fac*-[Tricarbonyl-iodido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-4-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (**31a**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 135 mg (0.298 mmol) Pentacarbonyl-iodido-rhenium(I) (**28**)
79.6 mg (0.298 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
Reaktionszeit: 90 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 664.253 g/mol

Ausbeute: 58.1 mg (0.087 mmol, 29 %) dunkelgraues Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.81 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₆), 6.95 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H₄), 7.09 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.48–7.51 (m, 1H, H₈ oder H₁₂), 7.52 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2H, H₉ + H₁₁), 7.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H₃), 8.62 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 117.0 (C₃), 117.1 (C₆), 123.6 (C₈ oder C₁₂), 125.7 (C₈ oder C₁₂), 130.0 (C₉ + C₁₁), 130.3 (C₄), 134.0 (C₁₀), 142.2 (C₅), 148.4 (C₇), 154.3 (C₂), 162.0 (C₁), 176.4 (CO), 192.7 (CO), 193.1 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2031 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1956 $\nu(\text{CO})$ (m), 1926 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2033 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1956 $\nu(\text{CO})$ (m), 1933 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3182 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3084 (w), 2954 (w), 2925 (w), 2027 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1950 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1926 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1599 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1542 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1507 (w), 1482 (m), 1446 (w), 1421 (w), 1401 (w), 1295 (m), 1240 (w), 1189 (w), 1152 (w), 1090 (w), 1053 $\nu(\text{N-O})$ (m), 1013 (w), 933 (w), 854 (w), 826 (w), 802 (w), 623 (w), 608 (w), 580 (w) 516 (m), 442 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 305 (8400), 421 (10400), 549 (7200).

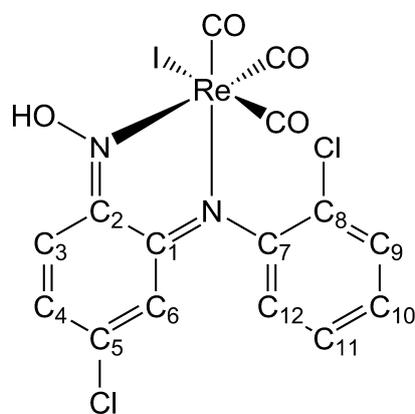
MS (FAB⁺): m/z (%) = 663.9 (100) [M^+], 635.8 (31) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 579.8 (67) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 537.0 (53) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 453.0 (69) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{I}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 27.12 H 1.21 N 4.22.

Gef. (%): C 27.22 H 1.51 N 4.21.

3.3.4.2. *fac*-[Tricarbonyl-iodido-(4-chloro-*o*-quinon-(*N*-2-chlorophenyl)-oximin-*N,N'*)-rhenium(I)] (31d)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 134 mg (0.296 mmol) Pentacarbonyl-iodido-rhenium(I) (**28**)
79.1 mg (0.296 mmol) 5-Chloro-*N*-(2-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25d**)
Reaktionszeit: 90 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{IN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 664.253 g/mol

Ausbeute: 126 mg (0.190 mmol, 64 %) schwarzes Pulver

¹H-NMR: (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₆), 6.93 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 7.37 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H₁₀), 7.45 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H₁₁), 7.57 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₉), 7.63 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H₃), 7.77 (ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₁₂).*

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 117.0 (C₃), 117.1 (C₆), 125.8 (C₈), 126.7 (C₁₂), 128.4 (C₁₁), 129.5 (C₁₀), 129.9 (C₄), 130.7 (C₉), 142.2 (C₅), 146.6 (C₇), 153.7 (C₂), 162.5 (C₁), 176.1 (CO), 192.1 (CO), 192.7 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2031 ν (CO) (vs), 1957 ν (CO) (m), 1933 ν (CO) (m).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2033 ν (CO) (vs), 1955 ν (CO) (m), 1941 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3183 ν (O–H) (br, w), 3070 (w), 3006 (w), 2955 (w), 2026 ν (CO) (vs), 1963 ν (CO) (vs), 1935 ν (CO) (vs), 1592 ν (C=N) (m), 1519 ν (C=N) (m), 1467 (m), 1442 (m), 1401 (m), 1363 (s), 1306 (m), 1259 (m), 1200 (m), 1157 (w), 1066 ν (N–O) (m), 1058 ν (N–O) (m), 1024 (s), 935 (m), 857 (m), 844 (w), 789 (m), 763 (m), 738 (m), 615 (m), 578 (m), 515 (w), 459 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 422 (9500), 563 (8500).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 664.0 (100) [M⁺], 636.0 (22) [M⁺ – CO], 580.0 (14) [M⁺ – 3CO], 544.1 (37) [M⁺ – 3CO – H – Cl], 537.1 (64) [M⁺ – I], 509.1 (11) [M⁺ – CO – I], 453.1 (84) [M⁺ – 3CO – I], 417.2 (24) [M⁺ – 3CO – I – H – Cl].

Elementaranalyse [C₁₅H₈Cl₂IN₂O₄Re]

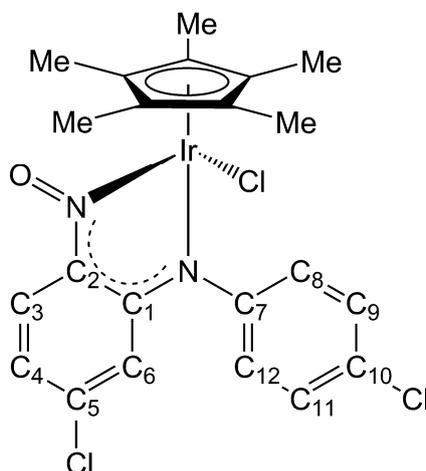
Ber. (%): C 27.12 H 1.21 N 4.22.

Gef. (%): C 27.22 H 1.33 N 4.25.

*breites Signal des Oxim-Protons (br s, 1H, NOH) in diesem Spektrum nicht zu identifizieren.

3.3.5. Umsetzung von 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) mit dimeren Übergangsmetallkomplexen

3.3.5.1. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)-iridium(III)] (**35**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 155 mg (0.195 mmol) $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**)
 52.1 mg (0.195 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
 Reaktionszeit: 20 h

M: $(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{IrN}_2\text{O})$ 628.999 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt, braunes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.43$ (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 6.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_4), 6.84 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, H_6), 7.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H_3), 7.44 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 4H, $\text{H}_8 + \text{H}_9 + \text{H}_{11} + \text{H}_{12}$).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2 , -60 °C): $\delta = 1.37$ (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 6.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_4), 6.85 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H_6), 7.07 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.4$ Hz, 1H, H_3), 7.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H_{8-12}), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{8-12}), 7.44 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H_{8-12}), 7.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, H_{8-12}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.1$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 92.1 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 115.8 (C_6), 118.9 (C_4), 119.7 (C_3), 126.7 ($\text{C}_9 + \text{C}_{11}$), 129.7 (br, $\text{C}_8 + \text{C}_{12}$), 131.6 (C_{10}), 145.2 (C_5), 147.3 (C_7), 157.5 (C_2), 163.8 (C_1).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.7$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 91.4 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 115.2 (C_6), 118.5 (C_4), 119.0 (C_3), 125.7 (C_9 oder C_{11}), 126.0 (C_9 oder C_{11}), 128.1 (C_8 oder C_{12}), 129.9 (C_{10}), 130.6 (C_8 oder C_{12}), 144.4 (C_5), 146.3 (C_7), 156.5 (C_2), 162.8 (C_1).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3085$ (w), 3071 (w), 2979 (w), 2914 (w), 1595 (m), 1532 (w), 1492 $\nu(\text{N=O})$ (s), 1452 (w), 1404 (w), 1362 $\nu(\text{C=N})$ (s), 1297 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1267 $\nu(\text{C-C})$ (s), 1220 (w), 1186 (w), 1087 (m), 1054 $\nu(\text{C-N})$ (m), 1030 (w), 1014 (w), 945 (w), 932 (m), 881 (m), 844 (w), 816 (w), 786 (w), 617 (w), 602 (w), 577 (w), 509 (w), 419 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 274$ (12600), 416 (5400), 473 (3900), 516 (2700).

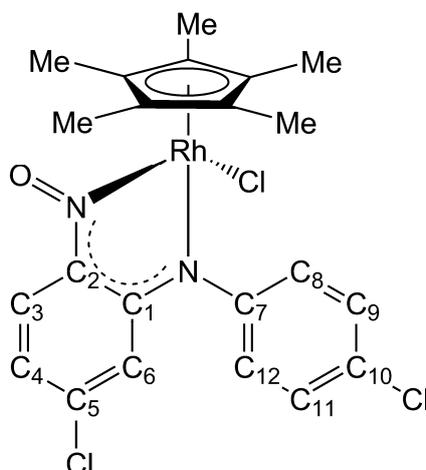
MS (FAB $^+$): m/z (%) = 628.1 (100) [M^+], 593.1 (75) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 563.1 (26) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{NO}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{IrN}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 42.01 H 3.53 N 4.45.

Gef. (%): C 41.28 H 3.38 N 4.12.

3.3.5.2. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)-rhodium(III)] (36)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 103 mg (0.167 mmol) $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**33**)
89.2 mg (0.334 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
Reaktionszeit: 21.5 h

M: ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{ORh}$) 539.687 g/mol

Ausbeute: 155 mg (0.287 mmol, 86 %) dunkelbraunes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.40$ (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 6.33 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_4), 6.75 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, H_6), 7.06 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, H_3), 7.45 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 4H, $\text{H}_8 + \text{H}_9 + \text{H}_{11} + \text{H}_{12}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.2$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 92.1 (d, $^1J_{\text{Rh,C}} = 6.7$ Hz, $\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 116.8 (C_6), 117.6 (C_3), 120.0 (C_4), 126.5 ($\text{C}_9 + \text{C}_{11}$), 129.5 (br, $\text{C}_8 + \text{C}_{12}$), 131.4 (C_{10}), 144.5 (C_5), 147.3 (C_7), 156.0 (d, $^2J_{\text{Rh,C}} = 3.4$ Hz, C_2), 162.0 (C_1).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3076$ (w), 3049 (w), 2964 (w), 2913 (w), 1595 (s), 1528 (m), 1492 $\nu(\text{N=O})$ (s), 1405 (m), 1397 (m), 1386 (m), 1369 $\nu(\text{C=N})$ (s), 1299 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1266 $\nu(\text{C-C})$ (s), 1218 (m), 1185 (m), 1083 (m), 1053 $\nu(\text{C-N})$ (m), 1028 (w), 1012 (w), 933 (m), 873 (w), 835 (w), 801 (w), 746 (w), 593 (w), 559 (w), 507 (w), 417 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 256 (25700), 349 (8400), 415 (4400), 501 (2700), 535 (2700).

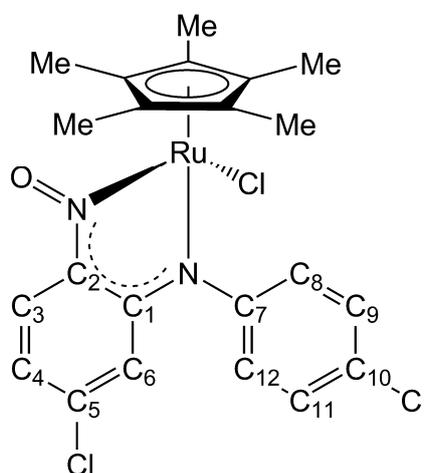
MS (FAB⁺): m/z (%) = 540.1 (45) [M⁺], 503.1 (100) [M⁺ - Cl].

Elementaranalyse [C₂₂H₂₂Cl₃N₂ORh]

Ber. (%): C 48.96 H 4.11 N 5.19.

Gef. (%): C 48.54 H 3.94 N 5.03.

3.3.5.3. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)-ruthenium(III)] (37)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 113 mg (0.184 mmol) [RuCl₂(η^5 -C₅Me₅)]₂ (**34**)
 98.2 mg (0.368 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
 Reaktionszeit: 20 h

M: (C₂₂H₂₂Cl₃N₂ORu) 537.852 g/mol

Ausbeute: 129 mg (0.240 mmol, 65 %) rotbraunes Pulver

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2963 (w), 2912 (w), 1588 (s), 1576 (s), 1542 (m), 1485 ν (N=O) (vs), 1444 (s), 1434 (s), 1383 (m), 1352 ν (C=N) (s), 1292 ν (C=N) (vs), 1258 ν (C-C) (m), 1180 (m), 1090 (s), 1062 ν (C-N) (s), 1023 (m), 1012 (m), 933 (s), 881 (m), 822 (m), 796 (m), 749 (w), 637 (w), 614 (w), 601 (w), 580 (w), 512 (w), 417 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 288 (20200), 448 (11200), 506 (7800).

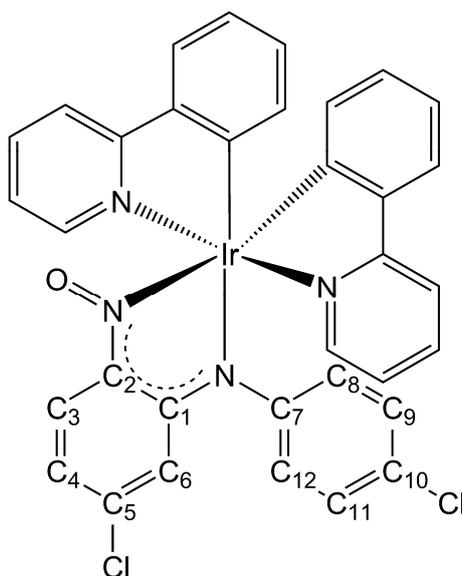
MS (FAB⁺): m/z (%) = 539.2 (40) [M⁺], 524.2 (100) [M⁺ - O + H], 502.2 (100) [M⁺ - Cl], 487.2 (50) [M⁺ - O - Cl + H].

Elementaranalyse [C₂₂H₂₂Cl₃N₂ORu]

Ber. (%): C 49.13 H 4.12 N 5.21.

Gef. (%): C 47.67 H 4.19 N 4.94.

3.3.5.4. *Cis-[bis(2-(2-pyridyl)phenylido- κ^2 C,N)((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-N,N')-iridium(III)] (39)*



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 123 mg (0.115 mmol) [(2-PyrPh)₂ClIr]₂ (**38**)
61.4 mg (0.230 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
Reaktionszeit: 19.5 h

M: (C₃₄H₂₃Cl₂IrN₄O) 768.696 g/mol

Ausbeute: 163 mg (0.212 mmol, 92 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.99 (ddd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.6 Hz, 1H, CH-PyrPh), 6.24 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, ⁵J_{H,H} =

0.6 Hz, 1H, CH-PyrPh), 6.38 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H₄), 6.68 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 6.74 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 6.77–6.86 (m, 5H, CH-PyrPh + H_{8–12}), 6.94 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 6.99 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, H₆), 7.04 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 7.10 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.5$ Hz, 1H, H₃), 7.13 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 7.27–7.31 (m, 1H, CH-PyrPh), 7.63–7.68 (m, 2H, CH-PyrPh), 7.72 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 7.79 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 7.88–7.92 (m, 1H, CH-PyrPh), 7.95 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, CH-PyrPh), 8.48 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, CH-PyrPh).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 116.8$ (C₆), 117.4 (C₄), 119.1 (CH), 119.5 (CH), 120.4 (C₃), 121.8 (CH), 121.8 (CH), 122.7 (CH), 122.9 (CH), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 125.6 (br, C₈ + C₁₂), 128.3 (C₉ + C₁₁), 129.1 (C₁₀), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 131.4 (CH), 131.7 (CH), 137.4 (CH), 137.4 (CH), 143.3 (C_q), 143.9 (C_q), 145.5 (C_q), 146.5 (C_q), 150.0 (CH), 150.9 (CH), 153.9 (C₅), 154.4 (C₇), 159.0 (C₂), 164.9 (C₁), 167.6 (C_q), 168.6 (C_q).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3102$ (w), 3043 (w), 3003 (w), 2955 (w), 1606 (s), 1595 (s), 1583 (s), 1562 (m), 1549 (m), 1518 (m), 1479 $\nu(\text{N=O})$ (vs), 1438 (m), 1422 (m), 1342 (w), 1279 $\nu(\text{C=N})$ (s), 1252 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1204 (m), 1159 (m), 1089 (m), 1052 (m), 1030 (m), 1011 (m), 939 (m), 928 (m), 863 (m), 823 (m), 790 (m), 756 (s), 732 (s), 667 (w), 630 (w), 592 (w), 575 (w), 407 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 260$ (47500), 298 (27900), 400 (10900), 544 (4800).

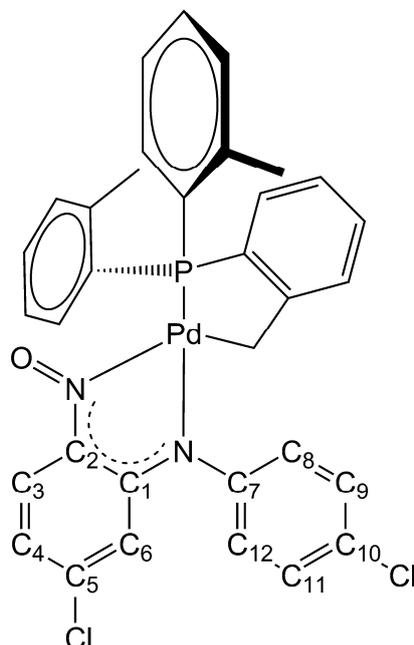
MS (DEI): m/z (%) = 766.2 (66) [M⁺], 501.3 (100) [M⁺ –Ligand].

Elementaranalyse [C₃₄H₂₃Cl₂IrN₄O]

Ber. (%): C 53.26 H 3.02 N 7.31.

Gef. (%): C 51.29 H 2.99 N 6.86.

3.3.5.5. [(*o*-Benzyl-bis(*o*-tolyl)phosphan- κ^2 C,P)-((5-chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)-palladium(II)] (41)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Ansatz: 117 mg (0.125 mmol) [Pd(μ_2 -OAc)P(*o*-benzyl)(*o*-tolyl)₂]₂ (**40**)
66.8 mg (0.250 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
Reaktionszeit: 14.5 h

M: (C₃₃H₂₇Cl₂N₂OPPd) 675.880 g/mol

Ausbeute: 119 mg (0.176 mmol, 70 %) blaues Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.44 (s, 8H, CH₂ + CH₃), 6.07 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, H₄), 6.54 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₆), 6.75 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ⁵*J*_{H,H} = 0.5 Hz, 1H, H₃), 6.90–7.12 (m, 7H, CH), 7.14–7.25 (m, 3H, CH), 7.28–7.35 (m, 2H, CH), 7.39–7.47 (m, 4H, CH).

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂, –60°C): δ = 2.10 (d, ²*J*_{H,H} = 16.3 Hz, 1H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.81 (d, ²*J*_{H,H} = 14.2 Hz, 1H, CH₂), 6.06 (dd, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, ⁴*J*_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 6.52 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H₆), 6.70 (d, ³*J*_{H,H} = 9.5 Hz, 1H, H₃), 6.74–6.82 (m, 1H, CH), 6.89–6.96 (m, 2H, CH), 6.96–7.02 (m, 2H, CH), 7.04–7.09 (m, 1H, CH), 7.09–7.15 (m, 1H, CH),

7.15–7.22 (m, 3H, CH), 7.23–7.28 (m, 1H, CH), 7.31–7.37 (m, 2H, CH),
7.38–7.44 (m, 2H, CH), 7.45–7.51 (m, 1H, CH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.7 (br d, $J_{P,C}$ = 7.2 Hz, CH₃), 30.1 (d, $J_{P,C}$ = 2.9 Hz, CH₂), 117.9 (CH), 118.2 (CH), 118.3 (CH), 125.6 (d, $J_{P,C}$ = 7.7 Hz, CH), 126.0 (C₈ oder C₁₂), 126.1 (C₈ oder C₁₂), 127.1 (CH), 128.5 (d, $J_{P,C}$ = 20.1 Hz, (CH), 129.5 (C₉ + C₁₁), 130.2 (C₁₀), 131.0 (br s, CH), 131.3 (d, $J_{P,C}$ = 2.4 Hz, CH), 131.5 (d, $J_{P,C}$ = 8.2 Hz, CH), 131.6 (br s, CH), 133.2 (br s, CH), 135.2 (d, $J_{P,C}$ = 53.8 Hz, C_q), 142.7 (d, $J_{P,C}$ = 13.4 Hz, C_q), 145.9 (C₅), 146.7 (C₇), 157.5 (d, $J_{P,C}$ = 30.7 Hz, C_q), 158.6 (C₂), 164.9 (C₁).*

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3052 (w), 3003 (w), 2956 (w), 2875 (w), 1596 (s), 1581 (m), 1518 (m), 1485 ν (N=O) (s), 1466 (m), 1441 (m), 1421 (m), 1363 (s), 1289 ν (C=N) (vs), 1267 ν (C=N) (vs), 1212 (s), 1185 (m), 1167 (w), 1089 (m), 1055 (s), 1013 (m), 933 (m), 846 (w), 792 (w), 765 (m), 756 (m), 712 (w), 586 (m), 560 (w), 508 (w), 461 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 266 (41300), 274 (39400), 358 (14900), 374 (14900), 390 (10300), 628 (3700), 684 (3300).

MS (DEI): m/z (%) = 676.2 (65) [M⁺], 659.2 (58) [M⁺ –O –H], 409.2 (100) [M⁺ –Ligand].

Elementaranalyse [C₃₃H₂₇Cl₂N₂OPPd]

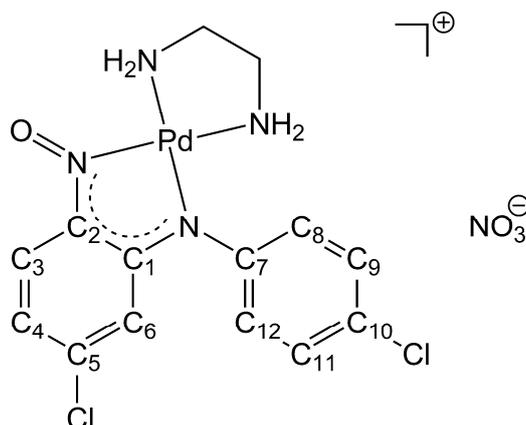
Ber. (%): C 58.64 H 4.03 N 4.14.

Gef. (%): C 55.10 H 3.75 N 4.68.

* Ein quartäres Signal der Tolyll-Liganden (C_q-CH₃) war aufgrund der Rotation der Liganden bei Raumtemperatur nicht zu identifizieren. Eine Tieftemperaturmessung blieb wegen der schlechten Löslichkeit des Komplexes ohne verwertbares Ergebnis.

3.3.6. Umsetzung von 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) mit [MCl₂(en)] (M = Pd (**42**), Pt (**44**))

3.3.6.1. [((Chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)(1,2-diaminoethan-*N,N'*)-palladium(II)]nitrat (**43**)



Durchführung: [PdCl₂(en)] (**42**) und zwei Äquivalente AgNO₃ werden in 15 mL dest. Wasser gelöst und drei Tage unter Lichtausschluss gerührt.^[288] Das ausgefallene AgCl wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt, die Reaktionslösung in einen neuen Kolben überführt und das Wasser *in vacuo* entfernt. Zum verbleibenden [Pd(NO₃)₂(en)] (**42'**) wird 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) gegeben, danach wird das Gemisch drei Tage in 12 mL DMF gerührt. Anschließend wird das DMF *in vacuo* entfernt, das Reaktionsprodukt dreimal 30 Minuten mit je 15 mL trockenem Aceton aufgerührt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 70.4 mg (0.297 mmol) [PdCl₂(en)] (**42**)
 100.9 mg (0.594 mmol) AgNO₃
 79.3 mg (0.297 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)

M: (C₁₄H₁₅Cl₂N₅O₄Pd) 494.626 g/mol

Ausbeute: 98.6 mg (0.199 mmol, 67 %) dunkelviolettes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 2.38–2.49 (m, 4H, CH₂)^{*}, 4.50 (br s, 2H, NH₂), 5.36 (br s, 2H, NH₂), 6.51 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 6.60 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1H, H₆), 7.03 (dd, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.5 Hz, 1H, H₃), 7.33–7.37 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.51–7.55 (m, 2H, H₉ + H₁₁).

¹³C-NMR: (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 44.9 (CH₂), 46.2 (CH₂), 116.1 (C₆), 119.1 (C₃), 121.8 (C₄), 126.2 (C₈ + C₁₂), 129.9 (C₉ + C₁₁), 131.1 (C₁₀), 144.9 (C₇), 146.6 (C₅), 154.3 (C₂), 165.6 (C₁).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3315 ν (N–H) (w), 3200 ν (N–H) (m), 3114 ν (N–H) (m), 3075 (w), 2966 (w), 2889 (w), 1597 (s), 1587 (m), 1526 (m), 1500 ν (N=O) (m), 1482 (m), 1411 (vs), 1384 (vs), 1358 (vs), 1312 (vs), 1282 (s), 1187 (m), 1116 (m), 1055 (s), 1016 (m), 946 (w), 932 (w), 879 (w), 840 (w), 825 (w), 799 (w), 702 (w), 602 (w), 539 (w), 506 (w), 416 (w).

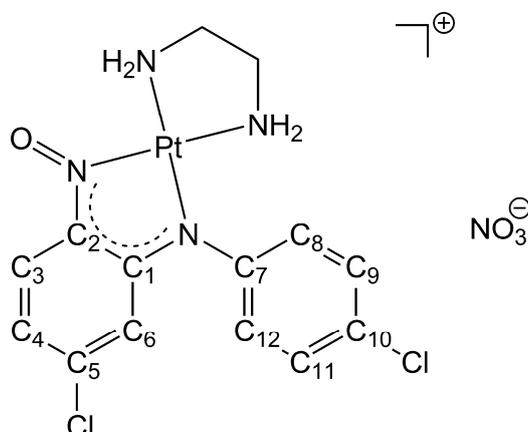
MS (FAB⁺): m/z (%) = 433.1 (100) [M⁺ –NO₃].

Elementaranalyse [C₁₄H₁₅Cl₂N₅O₄Pd]

Ber. (%): C 34.00 H 3.06 N 14.16.

Gef. (%): C 33.62 H 3.24 N 14.43.

3.3.6.2. [((Chloro-2-nitrosophenyl)(4-chlorophenyl)amido-*N,N'*)(1,2-diaminoethan-*N,N'*)-platin(II)]nitrat (45)



* teilweise durch DMSO-Signal überlagert

Durchführung: [PtCl₂(en)] (**44**) wird in 11 mL DMF gelöst, mit zwei Äquivalenten AgNO₃ versetzt und fünf Tage unter Lichtausschluss gerührt.^[287] Ausgefallenes AgCl wird durch Filtration abgetrennt und zur klaren Reaktionslösung wird 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) gegeben, die sich darauf sofort intensiv rot färbt. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und danach das DMF *in vacuo* entfernt. Anschließend wird der Rückstand dreimal mit je 10 mL trockenem Aceton ausgerührt und das Produkt über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

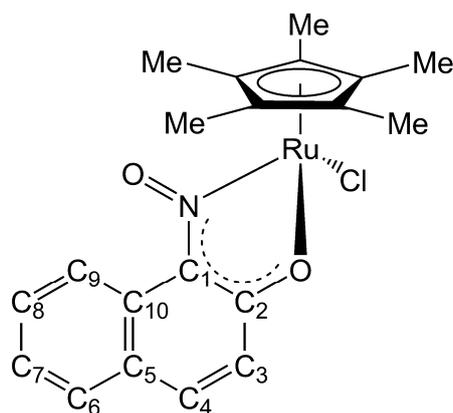
- Ansatz:** 78.3 mg (0.240 mmol) [PtCl₂(en)] (**44**)
 81.5 mg (0.480 mmol) AgNO₃
 64.1 mg (0.240 mmol) 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**)
- M:** (C₁₄H₁₅Cl₂N₅O₄Pt) 583.284 g/mol
- Ausbeute:** 83.6 mg (0.143 mmol, 60 %) dunkelgrünes Pulver
- ¹H-NMR:** (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 2.31–2.47 (m, 4H, CH₂), 5.60 (br s, 2H, NH₂), 6.36 (br s, 2H, NH₂), 6.61 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, 1H, H₄), 6.77 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₆), 7.13 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.4 Hz, 1H, H₃), 7.39–7.44 (m, 2H, H₈ + H₁₂), 7.54–7.59 (m, 2H, H₉ + H₁₁).
- ¹³C-NMR:** (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 45.6 (CH₂), 47.0 (CH₂), 114.4 (C₆), 119.3 (C₄), 120.9 (C₃), 126.6 (C₈ + C₁₂), 130.0 (C₉ + C₁₁), 131.3 (C₁₀), 145.2 (C₇), 147.6 (C₅), 151.9 (C₂), 166.8 (C₁).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3299 ν (N–H) (m), 3188 ν (N–H) (m), 3096 ν (N–H) (m), 2969 (m), 2889 (w), 1655 (m), 1597 (s), 1588 (m), 1561 (m), 1525 (m), 1497 ν (N=O) (s), 1457 (s), 1409 (vs), 1384 (vs), 1351 (vs), 1310 (vs), 1277 (vs), 1185 (m), 1145 (s), 1091 (s), 1055 (s), 1016 (m), 950 (m), 933 (m), 920 (m), 880 (m), 808 (m), 795 (m), 743 (m), 690 (m), 612 (w), 565 (w), 542 (w), 508 (w), 427 (m).
- MS (FAB⁺):** m/z (%) = 521.3 (100) [M⁺ –NO₃].

Elementaranalyse [C₁₄H₁₅Cl₂N₅O₄Pt]

Ber. (%) :	C 28.83	H 2.59	N 12.01.
Gef. (%) :	C 29.39	H 2.86	N 12.63.

3.4. Darstellung und Umsetzungen von 2-(Alkylamino)-1-nitroso-naphthalinen

3.4.1. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(1,2-naphthoquinon-1-oximato-*N,O*)-ruthenium(III)] (49)



Durchführung: $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**34**) wird unter Argon in 10 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt, mit einer Lösung von zwei Äquivalenten 1-Nitroso-2-naphthol (**46**) in 10 ml trockenem CH_2Cl_2 versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der rotbraune Rückstand zweimal mit je 20 mL trockenem Diethylether ausgerührt. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[232]

Ansatz: 124 mg (0.202 mmol) $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**34**)
70.0 mg (0.404 mmol) 1-Nitroso-2-naphthol (**46**)
Reaktionszeit: 5 h

M: $(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClNO}_2\text{Ru})$ 443.909 g/mol

Ausbeute: 141.7 mg (0.319 mmol, 79 %) rotbraunes Pulver

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3226$ (w), 3058 (w), 2963 (w), 2913 (w), 1657 (w), 1605 (m), 1588 (s), 1557 (w), 1502 $\nu(\text{N}=\text{O})$, 1480 (m), 1444 (s), 1427 (m), 1395 (s), 1371 (s), 1357 (vs), 1326 (m), 1305 (s), 1208 (s), 1153 (s), 1079 (m), 1021 (m), 920 (w), 877 (m), 828 (m), 761 (m), 741 (m), 667 (m), 628 (w), 540 (w), 490 (w), 468 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 299 (12400), 377 (6200), 464 (5900), 551 (3700).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 443.0 (49) [M⁺ -H], 408.1 (100) [M⁺ -H -Cl].

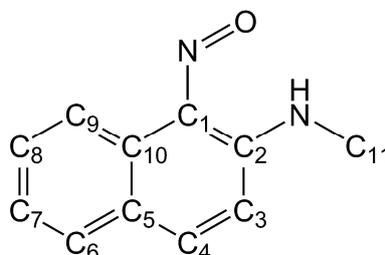
Elementaranalyse [C₂₀H₂₁ClNO₂Ru]

Ber. (%): C 54.11 H 4.77 N 3.16.

Gef. (%): C 50.08 H 4.56 N 2.86.

3.4.2. Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c

3.4.2.1. *N*-Methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Reaktionszeit: 0.5 h / Reaktionstemperatur: 40 °C

Ansatz: 3.11 g (100 mmol) Methylamin (**50a**)

3.46 g (20.0 mmol) 1-Nitroso-2-naphthol (**46**)

M: (C₁₁H₁₀N₂O) 186.210 g/mol

Ausbeute: 2.64 g (14.2 mmol, 71 %) dunkelgrüne Kristalle

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.06 (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 3H, CH₃), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H, H₃), 7.42–7.48 (m, 1H, H₇), 7.61–7.67 (m, 2H, H₆+H₈), 7.77 (d, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, 1H, H₄), 9.09 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H, H₉), 14.55 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 28.7 (C₁₁), 114.2 (C₃), 120.9 (C₉), 126.0 (C₇), 126.1 (C₅), 129.0 (C₆), 130.5 (C₈), 134.7 (C₁₀), 139.6 (C₂), 142.4 (C₄), 148.2 (C₁).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3032 (w), 3007 (w), 2924 (w), 2882 (w), 2822 (w), 1621 (vs), 1608 (s), 1571 (s), 1543 (s), 1512 (s), 1447 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (m), 1422 (m), 1388 (s), 1372 (m), 1339 (m), 1305 (m), 1226 (m), 1206 (s), 1179 (vs), 1136 (vs), 1075 (s), 1049 (s), 937 (s), 811 (vs), 754 (vs), 669 (m), 659 (m), 540 (m), 509 (s).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 262 (11300), 303 (5500), 312 (5100), 368 (6600), 448 (8200), 462 (8200).

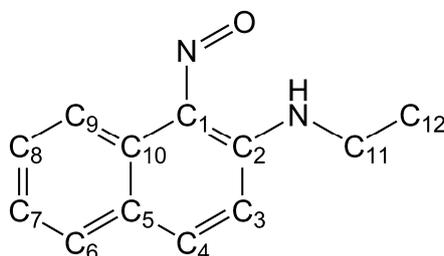
MS (DEI): m/z (%) = 186.3 (100) [M^+], 169.3 (83) [$\text{M}^+ -\text{H} -\text{O}$], 157.3 (34) [$\text{M}^+ -\text{N}-\text{Me}$], 141.3 (25) [$\text{M}^+ -\text{NO} -\text{Me}$], 127.3 (90) [$\text{M}^+ -\text{NO} -\text{N}-\text{Me}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 70.95 H 5.41 N 15.04.

Gef. (%): C 70.65 H 5.38 N 14.96.

3.4.2.2. N-Ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51b)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Reaktionszeit: 5.5 h / Reaktionstemperatur: 25 °C

Ansatz: 4.51 g (100 mmol) Ethylamin (**50b**)

3.46 g (20.0 mmol) 1-Nitroso-2-naphthol (**46**)

M: ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$) 200.237 g/mol

Ausbeute: 1.38 g (6.89 mmol, 34 %) dunkelgrüne Kristalle

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.39 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_3), 3.49 (dq, $^3J_{\text{H,H}}$ = 5.5 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 6.97 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 9.6 Hz, 1H, H_3), 7.42–7.48

(m, 1H, H₇), 7.61–7.67 (m, 1H, H₈), 7.64 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H₆), 7.77 (d, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, 1H, H₄), 9.09 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 1H, H₉), 14.63 (br s, 1H, NH).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.5 (C₁₂), 37.1 (C₁₁), 114.4 (C₃), 120.9 (C₉), 125.9 (C₇), 126.1 (C₅), 128.9 (C₆), 130.4 (C₈), 134.8 (C₁₀), 138.5 (C₂), 142.3 (C₄), 148.0 (C₁).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3036 (w), 2981 (m), 2974 (m), 2929 (w), 2873 (w), 1624 (vs), 1568 (vs), 1532 (s), 1515 (s), 1469 (m), 1448 ν (N=O) (s), 1383 (vs), 1341 (s), 1310 (s), 1260 (m), 1206 (s), 1171 (s), 1153 (s), 1113 (vs), 1043 (s), 987 (s), 884 (m), 804 (vs), 769 (vs), 736 (m), 656 (s), 546 (m), 510 (s).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 266 (12600), 303 (6400), 313 (5900), 368 (7100), 445 (8700), 462 (8600).

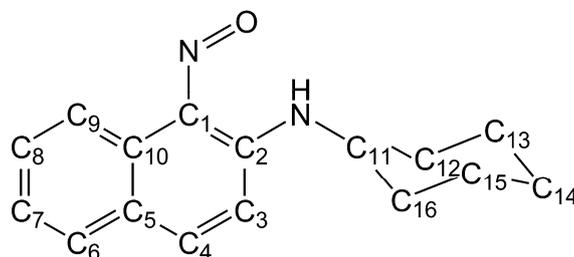
MS (DEI): m/z (%) = 200.3 (54) [M⁺], 183.3 (79) [M⁺ -H -O], 169.3 (24) [M⁺ -H -NO], 157.3 (28) [M⁺ -N-Et], 155.3 (21) [M⁺ -NO -Me], 140.3 () [M⁺ -H -NO -Et], 127.3 (34) [M⁺ -NO -N-Et].

Elementaranalyse [C₁₂H₁₂N₂O]

Ber. (%): C 71.98 H 6.04 N 13.99.

Gef. (%): C 72.09 H 5.88 N 13.86.

3.4.2.3. N-Cyclohexyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (51c)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Reaktionszeit: 1.0 h / Reaktionstemperatur: 10 °C

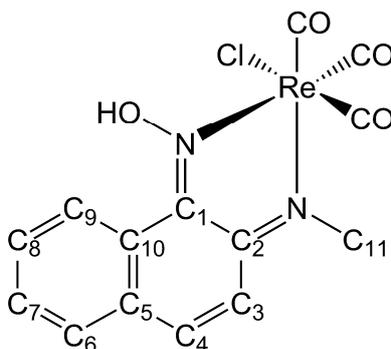
- Ansatz:** 9.92 g (100 mmol) Cyclohexylamin (**50c**)
3.46 g (20.0 mmol) 1-Nitroso-2-naphthol (**46**)
- M:** (C₁₆H₁₈N₂O) 254.327 g/mol
- Ausbeute:** 2.41 g (9.48 mmol, 47 %) dunkelgrüne Kristalle
- ¹H-NMR:** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30–1.55 (m, 5H, CH₂-*c*-Hex), 1.62–1.70 (m, 1H, CH₂-*c*-Hex), 1.80–1.89 (m, 2H, CH₂-*c*-Hex), 1.98–2.18 (m, 2H, CH₂-*c*-Hex), 3.37–3.81 (m, 1H, H₁₁), 7.01 (d, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, 1H, H₃), 7.42–7.47 (m, 1H, H₇), 7.60–7.65 (m, 1H, H₈), 7.63 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H₆), 7.74 (d, ³J_{H,H} = 9.6 Hz, 1H, H₄), 9.07 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, H₉), 14.95 (br s, 1H, NH).
- ¹³C-NMR:** (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.4 (CH₂-*c*-Hex), 25.4 (CH₂-*c*-Hex), 32.8 (CH₂-*c*-Hex), 50.9 (C₁₁), 114.9 (C₃), 120.9 (C₉), 125.9 (C₇), 126.0 (C₅), 128.8 (C₆), 130.3 (C₈), 134.9 (C₁₀), 137.9 (C₂), 142.0 (C₄), 147.9 (C₁).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2942 (s), 2930 (s), 2921 (s), 2851 (m), 1622 (vs), 1606 (s), 1566 (vs), 1530 (vs), 1507 (m), 1449 ν (N=O) (s), 1378 (s), 1342 (m), 1308 (s), 1265 (m), 1209 (s), 1188 (vs), 1180 (s), 1132 (vs), 1063 (s), 1047 (m), 943 (m), 888(m), 820 (vs), 770 (m), 755 (s), 673 (m), 660 (m), 583 (m), 539 (m), 521 (m), 512 (s).
- UV/Vis:** (CH₂Cl₂) λ_{\max} (ϵ) = 266 (10800), 303 (5100), 313 (4600), 369 (5900), 446 (7600), 460 (7400).
- MS (DEI):** m/z (%) = 254.3 (20) [M⁺], 237.3 (100) [M⁺ -H -O], 157.3 (7) [M⁺ -N-*c*-Hex], 155.3 (7) [M⁺ -O -*c*-Hex], 140.3 (5) [M⁺ -H -NO -*c*-Hex], 127.3 (6) [M⁺ -NO -N-*c*-Hex].

Elementaranalyse [C₁₆H₁₈N₂O]

Ber. (%) :	C 75.56	H 7.13	N 11.01.
Gef. (%) :	C 75.11	H 7.15	N 10.86.

3.4.3. Umsetzung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = Cl (26), Br (27))

3.4.3.1. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(2-(methylimino)naphthalin-1-on-oxim-N,N')-rhenium(I)] (52a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 110 mg (0.304 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
56.6 mg (0.304 mmol) *N*-Methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51a**)
Reaktionszeit: 15 h

M: ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 491.900 g/mol

Ausbeute: 145 mg (0.295 mmol, 97 %) braunes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 4.13 (br s, 3H, CH_3), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H_3), 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H_4), 7.65 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_8), 7.70 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, H_7), 7.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_6), 9.19–9.23 (m, 1H, H_9), 12.79 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 47.5 (C_{11}), 117.4 (C_3), 126.2 (C_{10}), 131.2 (C_6), 131.6 (C_8), 133.3 (C_9), 133.4 (C_5), 133.4 (C_7), 139.4 (C_4), 154.3 (C_1), 166.6 (C_2), 183.4 (CO), 197.1 (CO), 198.3 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2022 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1935 $\nu(\text{CO})$ (s), 1905 $\nu(\text{CO})$ (s).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2026 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1937 $\nu(\text{CO})$ (m), 1914 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3052 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3014 (w), 2941 (w), 2879 (w), 2024 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1955 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1923 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1900 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1612 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1598 (w), 1572 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1477 (w), 1377 (m), 1349 (m), 1304 (w), 1231 (m), 1140 (w), 1125 (w), 1058 $\nu(\text{N-O})$ (w), 1040 $\nu(\text{N-O})$ (w), 814 (m), 763 (w), 680 (w), 635 (w), 606 (w), 597 (w), 528 (m), 457 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 278 (23900), 490 (13300).

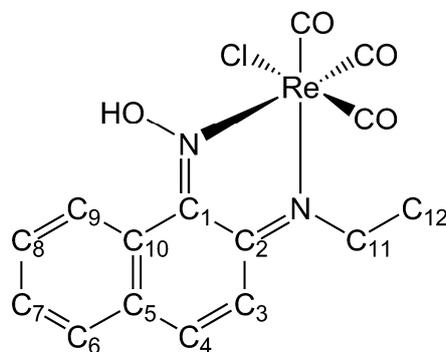
MS (FAB⁺): m/z (%) = 492.0 (68) [M^+], 464.1 (33) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 457.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 408.1 (39) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 373.1 (25) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 34.18 H 2.05 N 5.69.

Gef. (%): C 34.34 H 2.17 N 5.74.

3.4.3.2. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(2-(ethylimino)naphthalin-1-on-oxim-*N,N'*)-rhenium(I)] (52b)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 148 mg (0.409 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
81.9 mg (0.409 mmol) *N*-Ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51b**)
Reaktionszeit: 15 h

M: ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 505.927 g/mol

Ausbeute: 181 mg (0.358 mmol, 88 %) braunes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 4.40 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 1H, CH₂), 4.50 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, CH₂), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H₃), 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H₄), 7.65 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H₈), 7.70 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, H₇), 7.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H₆), 9.20–9.24 (m, 1H, H₉), 12.82 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 15.2 (C₁₂), 55.2 (C₁₁), 117.3 (C₃), 126.4 (C₁₀), 131.1 (C₆), 131.5 (C₈), 133.3 (C₉), 133.4 (C₅), 133.4 (C₇), 139.6 (C₄), 154.7 (C₁), 166.1 (C₂), 183.5 (CO), 196.8 (CO), 198.6 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2021 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1934 $\nu(\text{CO})$ (s), 1904 $\nu(\text{CO})$ (s).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2026 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1936 $\nu(\text{CO})$ (m), 1913 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3060 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 2990 (w), 2891 (w), 2024 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1925 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1899 $\nu(\text{CO})$ (s), 1615 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1600 (w), 1578 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1477 (w), 1454 (w), 1390 (m), 1355 (w), 1329 (w), 1307 (w), 1230 (m), 1164 (w), 1124 (w), 1092 (w), 1075 (w), 1053 $\nu(\text{N-O})$ (w), 978 (w), 957 (w), 880 (w), 682 (w), 639 (w), 613 (w), 594 (w), 528 (w), 455 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 278 (23000), 491 (12700).

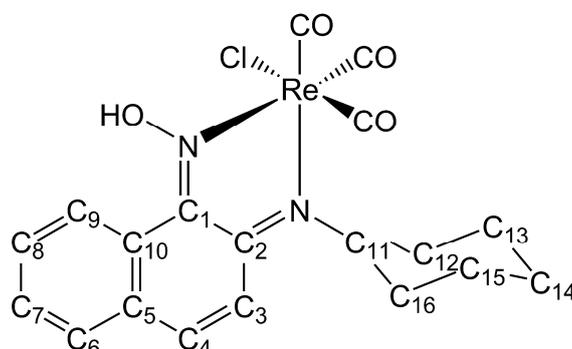
MS (FAB⁺): m/z (%) = 506.2 (59) [M⁺], 478.2 (34) [M⁺ - CO], 471.2 (100) [M⁺ - Cl], 422.2 (32) [M⁺ - 3CO], 385.2 (26) [M⁺ - 3CO - Cl].

Elementaranalyse [C₁₅H₁₂ClN₂O₄Re]

Ber. (%): C 35.61 H 2.39 N 5.54.

Gef. (%): C 35.92 H 2.37 N 5.42.

3.4.3.3. *fac*-[Tricarbonyl-chlorido-(2-(cyclohexylimino)naphthalin-1-on-oxim-*N,N'*)-rhenium(I)] (52c)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 151 mg (0.417 mmol) Pentacarbonyl-chlorido-rhenium(I) (**26**)
106 mg (0.417 mmol) *N*-Cyclohexyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51c**)
Reaktionszeit: 20 h

M: (C₁₉H₁₈ClN₂O₄Re) 560.017 g/mol

Ausbeute: 224 mg (0.400 mmol, 96 %) rotbraunes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 1.26–1.40 (m, 1H, *c*-Hex-CH₂), 1.52–1.66 (m, 2H, *c*-Hex-CH₂), 1.72–2.00 (m, 6H, *c*-Hex-CH₂), 2.23–2.35 (m, 1H, *c*-Hex-CH₂), 4.43–4.53 (m, 1H, H₁₁), 7.43 (d, ³J_{H,H} = 10.4 Hz, 1H, H₃), 7.49 (d, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, 1H, H₄), 7.61–7.73 (m, 3H, H₆ + H₇ + H₈), 9.19–9.24 (m, 1H, H₉), 12.77 (br s, 1H, NOH).

¹³C-NMR: (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 25.5 (*c*-Hex-CH₂), 25.7 (*c*-Hex-CH₂), 26.0 (*c*-Hex-CH₂), 33.8 (*c*-Hex-CH₂), 35.4 (*c*-Hex-CH₂), 65.9 (C₁₁), 118.4 (C₃), 126.5 (C₁₀), 130.9 (C₆), 131.5 (C₈), 133.3 (C₉), 133.4 (C₇), 133.5 (C₅), 139.9 (C₄), 155.9 (C₁), 166.7 (C₂), 184.3 (CO), 196.2 (CO), 200.0 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2020 ν (CO) (vs), 1933 ν (CO) (s), 1902 ν (CO) (s).

IR: (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}$ = 2025 ν (CO) (vs), 1934 ν (CO) (m), 1911 ν (CO) (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3049 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 2939 (m), 2919 (w), 2855 (w), 2024 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1930 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1907 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1620 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1596 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1574 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1473 (w), 1451 (m), 1387 (m), 1347 (w), 1305 (w), 1228 (w), 1162 (w), 1146 (w), 1120 (w), 1061 $\nu(\text{N-O})$ (w), 892 (w), 809 (m), 756 (m), 678 (w), 635 (w), 599 (w), 537 (w), 527 (w), 463 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 267 (20800), 483 (10700).

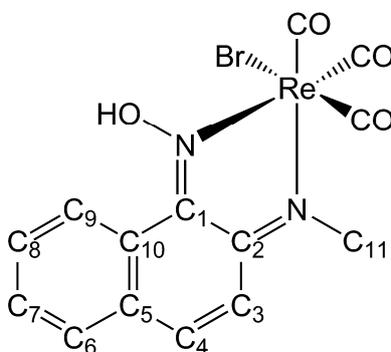
MS (FAB⁺): m/z (%) = 560.1 (68) [M^+], 532.3 (18) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 525.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 474.2 (21) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 439.2 (13) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 40.75 H 3.24 N 5.00.

Gef. (%): C 41.14 H 3.39 N 4.99.

3.4.3.4. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-(2-(methylimino)naphthalin-1-on-oxim-*N,N'*)-rhenium(I)] (53a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Ansatz: 150 mg (0.368 mmol) Bromido-pentacarbonyl-rhenium(I) (**27**)
68.5 mg (0.368 mmol) *N*-Methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51a**)
Reaktionszeit: 21 h

M: ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{Re}$) 536.351 g/mol

Ausbeute: 174 mg (0.324 mmol, 88 %) braunes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 4.16 (d, $^5J_{\text{H,H}} = 0.4$ Hz, 3H, CH_3), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H_3), 7.53 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz, 1H, H_4), 7.66 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 1H, H_8), 7.70 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_7), 7.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, H_6), 9.22–9.26 (m, 1H, H_9), 12.79 (br s, 1H, NOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ = 47.7 (C_{11}), 117.3 (C_3), 126.2 (C_{10}), 131.1 (C_6), 131.5 (C_8), 133.2 (C_9), 133.3 ($\text{C}_5 + \text{C}_7$), 139.2 (C_4), 154.3 (C_1), 166.4 (C_2), 182.8 (CO), 196.4 (CO), 197.7 (CO).

IR: (THF) $\tilde{\nu}$ = 2023 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1937 $\nu(\text{CO})$ (m), 1908 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu}$ = 2027 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1939 $\nu(\text{CO})$ (m), 1916 $\nu(\text{CO})$ (m).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3101 $\nu(\text{O-H})$ (br, w), 3055 (w), 2940 (w), 2873 (w), 2047 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1956 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1921 $\nu(\text{CO})$ (vs), 1613 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1596 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1569 $\nu(\text{C=N})$ (w), 1503 (w), 1475 (w), 1376 (s), 1351 (w), 1307 (w), 1232 (m), 1217 (w), 1168 (w), 1123 (w), 1036 $\nu(\text{N-O})$ (m), 955 (w), 892 (w), 812 (m), 770 (m), 729 (w), 679 (w), 629 (w), 604 (w), 585 (m), 530 (w), 458 (m).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 258 (22800), 492 (10400).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 536.1 (69) [M^+], 508.1 (29) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 457.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 452.1 (43) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 373.2 (27) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Br}$].

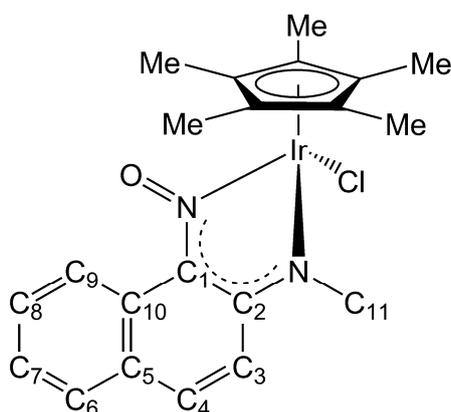
Elementaranalyse [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{Re}$]

Ber. (%): C 31.35 H 1.88 N 5.22.

Gef. (%): C 31.88 H 2.05 N 5.37.

3.4.4. Umsetzung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34))

3.4.4.1. $[\text{Chlorido-}\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-(N-methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido-N,N')\text{-iridium(III)}]$ (54a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 103 mg (0.129 mmol) $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**)
48.0 mg (0.258 mmol) *N*-Methyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51a**)
Reaktionszeit: 5 h

M: $(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClIrN}_2\text{O})$ 548.097 g/mol

Ausbeute: 104 mg (0.190 mmol, 74 %) dunkelgrünes Pulver

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.72 (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 3.78 (s, 3H, CH_3), 7.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, 1H, H_3), 7.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, 1H, H_4), 7.39 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H_7), 7.48 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_8), 7.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H_6), 9.53–9.57 (m, 1H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.5 ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 43.0 (C_{11}), 90.6 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 115.6 (C_3), 123.4 (C_9), 126.6 (C_7), 127.8 (C_{10}), 127.9 (C_5), 128.5 (C_6), 131.4 (C_8), 138.1 (C_4), 149.4 (C_1), 166.3 (C_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2980 (w), 2960 (w), 2914 (w), 2865 (w), 1607 (m), 1593 (w), 1550 (m), 1536 (w), 1474 (w), 1450 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1385 (m), 1375 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (m), 1343 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (vs), 1316 (m), 1254 (s), 1209 (s), 1198 (m), 1159 (s), 1117 (w), 1076 (w), 1028 (m), 814 (s), 778 (m), 766 (m), 752 (m), 683 (m), 614 (w), 528 (m), 484 (m), 431 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 274 (18900), 301 (18900), sh 317 (13900), 412 (7400), br 586 (900).

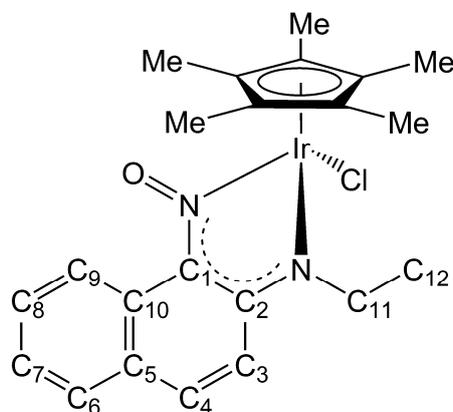
MS (FAB⁺): m/z (%) = 548.2 (100) [M^+], 531.2 (17) [$\text{M}^+ - \text{O} - \text{H}$], 513.3 (90) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClIrN}_2\text{O}$]

Ber. (%): C 46.02 H 4.41 N 5.11.

Gef. (%): C 45.70 H 4.38 N 5.10.

3.4.4.2. [*Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(N-ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amido-N,N')*-iridium(III)] (54b)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 124 mg (0.156 mmol) [$\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$] (**32**)
62.5 mg (0.312 mmol) *N*-Ethyl-1-nitrosonaphthalin-2-amin (**51b**)
Reaktionszeit: 5 h

M: ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_2\text{O}$) 562.125 g/mol

Ausbeute: 135 mg (0.240 mmol, 77 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, CH₃), 1.70 (s, 15H, CH₃-C₅Me₅), 4.01 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, CH₂), 4.49 (dq, $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, CH₂), 7.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, 1H, H₃), 7.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.7$ Hz, 1H, H₄), 7.38 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H₇), 7.44–7.50 (m, 2H, H₆ + H₈), 9.51–9.56 (m, 1H, H₉).

¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.4 (CH₃-C₅Me₅), 14.5 (C₁₂), 51.0 (C₁₁), 90.7 (C_q-C₅Me₅), 115.8 (C₃), 123.4 (C₉), 126.6 (C₇), 127.9 (C₁₀), 128.0 (C₅), 128.4 (C₆), 131.3 (C₈), 137.9 (C₄), 149.7 (C₁), 165.7 (C₂).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2978 (m), 2917 (s), 2835 (m), 2814 (m), 2776 (m), 1609 (m), 1566 (m), 1549 (w), 1533 (m), 1482 (m), 1468 (m), 1451 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (s), 1387 (s), 1366 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (vs), 1342 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (vs), 1268 (m), 1252 (m), 1212 (s), 1193 (m), 1072 (w), 1034 (m), 959 (w), 815 (s), 800 (m), 780 (w), 761 (m), 750 (m), 677 (w), 615 (w), 527 (m), 482 (m).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 274 (12700), 297 (10800), 318 (7900), 427 (4800), br 589 (800).

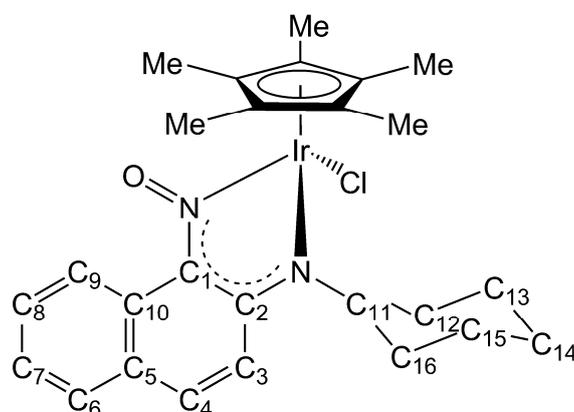
MS (FAB⁺): m/z (%) = 562.2 (100) [M⁺], 545.2 (16) [M⁺ -O -H], 527.3 (73) [M⁺ -Cl], 519.2 (12) [M⁺ -NEt].

Elementaranalyse [C₂₂H₂₆ClIrN₂O]

Ber. (%): C 47.01 H 4.66 N 4.98.

Gef. (%): C 46.66 H 4.55 N 5.48.

3.4.4.3. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(*N*-cyclohexyl-1-nitrosophthalin-2-amido-*N,N'*)-iridium(III)] (**54c**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 133 mg (0.167 mmol) $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**)
84.9 mg (0.334 mmol) *N*-Cyclohexyl-1-nitrosophthalin-2-amin (**51c**)
Reaktionszeit: 6 h

M: ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClIrN}_2\text{O}$) 616.216 g/mol

Ausbeute: 36 mg (0.058 mmol, 17 %) dunkelgrünes Pulver*

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.20\text{--}2.25$ (m, 10H, $\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 1.68 (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), (4.22–4.31 (m, 1H, H_{11}), 7.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, 1H, H_3), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9.8$ Hz, 1H, H_4), 7.35–7.40 (m, 1H, H_7), 7.42–7.47 (m, 2H, $\text{H}_6 + \text{H}_8$), 9.54–9.58 (m, 1H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.7$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 25.8 ($\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 26.3 ($\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 26.4 ($\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 31.3 ($\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 33.5 ($\text{CH}_2\text{-}c\text{-Hex}$), 91.0 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 119.1 (C_3), 123.5 (C_9), 126.5 (C_7), 127.8 (C_{10}), 128.2 (C_6), 128.3 (C_5), 131.2 (C_8), 136.6 (C_4), 150.5 (C_1), 165.1 (C_2).**

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3042$ (w), 2937 (s), 2859 (m), 1611 (s), 1551 (m), 1530 (s), 1473 (s), 1450 $\nu(\text{N=O})$ (vs), 1372 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1346 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1311 (m), 1254

* Die isolierte Ausbeute an reinem Produkt war nicht ausreichend für die Durchführung einer Elementaranalyse.

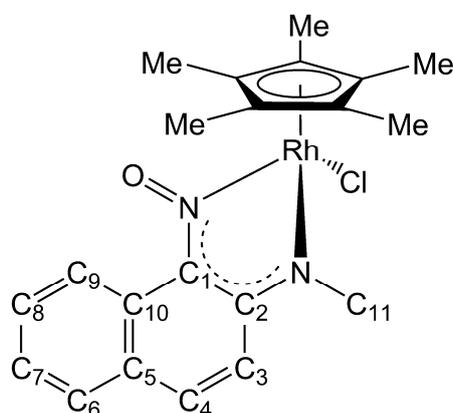
** Im erwarteten Bereich für C_{11} liegt das Signal von CD_2Cl_2 und überlagert den C_{11} -Peak vollständig.

(vs), 1215 (s), 1154 (m), 1112 (m), 1080 (m), 1032 (s), 953 (w), 891 (w), 820 (s), 779 (m), 759 (s), 637 (w), 568 (m), 525 (w), 486 (m), 461 (w).

UV/Vis: (CH₂Cl₂) λ_{max} (ϵ) = 272 (11600), 297 (9300), 317 (7200), 421 (4000), br 584 (800).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 616.3 (100) [M⁺], 581.3 (75) [M⁺ - Cl], 550.4 (34) [M⁺ - Cl - NO - H].

3.4.4.4. [Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-(*N*-methyl-1-nitrosophthalin-2-amido-*N,N'*)-rhodium(III)] (55a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Ansatz: 106 mg (0.171 mmol) [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅)₂] (33)
63.7 mg (0.342 mmol) *N*-Methyl-1-nitrosophthalin-2-amin (51a)
Reaktionszeit: 3 h

M: (C₂₁H₂₄ClN₂ORh) 458.787 g/mol

Ausbeute: 122 mg (0.266 mmol, 78 %) dunkelgrünes Pulver

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.69 (s, 15H, C₅Me₅), 3.78 (s, 3H, CH₃), 7.00 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 9.8 Hz, 1H, H₃), 7.26 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 9.8 Hz, 1H, H₄), 7.34 (ddd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 1.3 Hz, 1H, H₇), 7.44 (dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.6 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 1.4 Hz, 1H, H₆), 7.48 (ddd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 1.6 Hz, 1H, H₈), 9.39 (dddd, ³ $J_{\text{H,H}}$ = 8.2 Hz, ⁴ $J_{\text{H,H}}$ = 1.2 Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}}$ = 0.6 Hz, ⁵ $J_{\text{H,H}}$ = 0.6 Hz, 1H, H₉).

^{13}C -NMR: (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.6$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 42.2 (C_{11}), 97.3 (d, $^1J_{\text{Rh,C}} = 7.2$ Hz, $\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 115.9 (C_3), 124.0 (C_9), 126.6 (C_{10}), 127.0 (C_7), 128.2 (C_5), 128.2 (C_6), 131.4 (C_8), 137.4 (C_4), 148.7 (d, $^2J_{\text{Rh,C}} = 3.4$ Hz, C_1), 165.0 (C_2).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 3024 (w), 2980 (w), 2957 (w), 2914 (m), 2863 (w), 1616 (m), 1606 (m), 1550 (m), 1541 (s), 1473 (m), 1451 $\nu(\text{N=O})$ (s), 1386 (s), 1373 $\nu(\text{C=N})$ (s), 1346 $\nu(\text{C=N})$ (vs), 1314 (m), 1257 (s), 1210 (s), 1160 (s), 1113 (w), 1075 (w), 1034 (w), 1023 (w), 815 (s), 778 (m), 768 (m), 681 (w), 615 (w), 529 (m), 484 (w), 475 (w), 425 (w).

UV/Vis: (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = \text{sh } 273$ (19900), 321 (18800), 386 (6200), sh 411 (5600), br 581 (700).

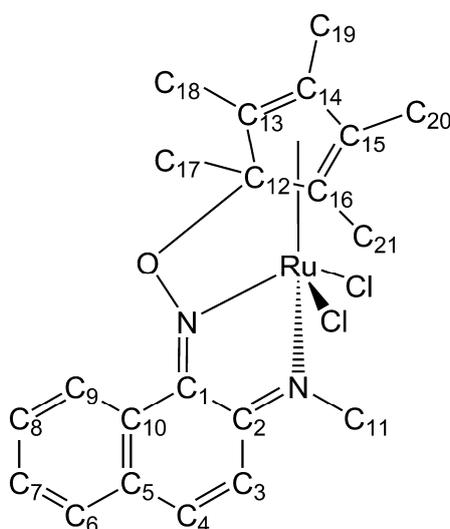
MS (FAB $^+$): m/z (%) = 458.1 (33) [M^+], 423.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 393.1 (14) [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{NO}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{ORh}$]

Ber. (%): C 54.98 H 5.27 N 6.11.

Gef. (%): C 52.98 H 5.17 N 6.13.

3.4.4.5. [Dichlorido-(N^1 -(η^4 -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)oxy- N^2 -methyl-1,2-naphthoquinondiimin- N,N')-ruthenium(II)] (56a)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

- Ansatz:** 132 mg (0.215 mmol) $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**34**)
 84.2 mg (0.452 mmol) *N*-Methyl-1-nitrosophthalin-2-amin (**51a**)
 Reaktionszeit: 21.5 h
- M:** $(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu})$ 492.404 g/mol
- Ausbeute:** 187 mg (0.380 mmol, 88 %) rotbraunes Pulver
- $^1\text{H-NMR}$:** (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.28$ (s, 3H, H_{17}), 1.42 (s, 6H, $\text{H}_{19} + \text{H}_{20}$), 2.23 (s, 6H, $\text{H}_{18} + \text{H}_{21}$), 3.98 (s, 3H, CH_3), 7.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H_3), 7.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, 1H, H_4), 7.59–7.70 (m, 3H, $\text{H}_6 + \text{H}_7 + \text{H}_8$), 8.88–8.92 (m, 1H, H_9).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.5$ ($\text{C}_{19} + \text{C}_{20}$), 11.3 ($\text{C}_{18} + \text{C}_{21}$), 17.1 (C_{17}), 44.1 (C_{11}), 100.3 (C_{12}), 107.2 ($\text{C}_{14} + \text{C}_{15}$), 109.2 ($\text{C}_{13} + \text{C}_{16}$), 116.4 (C_3), 124.8 (C_{10}), 129.3 (C_6), 129.6 (C_8), 130.0 (C_9), 130.5 (C_7), 132.0 (C_5), 134.5 (C_4), 146.1 (C_1), 162.6 (C_2).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu} = 3049$ (w), 2955 (w), 2908 (m), 2866 (w), 1603 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (m), 1595 (m), 1539 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (m), 1511 (m), 1467 (vs), 1448 (vs), 1387 (s), 1376 (vs), 1329 (s), 1315 (vs), 1254 (m), 1235 (m), 1211 (s), 1156 (m), 1079 (w), 1022 $\nu(\text{N}-\text{O})$ (s), 943 (w), 903 (w), 870 (w), 805 (vs), 751 (s), 679 (w), 665 (w), 619 (w), 591 (m), 528 (m), 505 (w), 474 (w), 436 (w).
- UV/Vis:** (CH_2Cl_2) λ_{max} (ϵ) = 246 (26100), 316 (8000), 528 (7100), 713 (2100).
- MS (FAB⁺):** m/z (%) = 492.3 (24) $[\text{M}^+]$, 457.3 (100) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 441.3 (18) $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{Me} - \text{H}]$, 421.3 (71) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{H}]$, 407.3 (28) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{Me}]$.

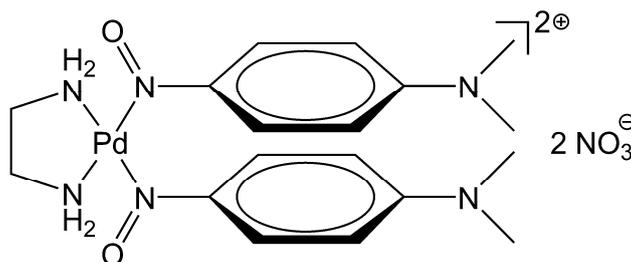
Elementaranalyse $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}]$

Ber. (%) :	C 51.22	H 4.91	N 5.69.
Gef. (%) :	C 51.73	H 5.00	N 5.89.

3.5. Umsetzungen von einzähnigen Nitroso-Liganden

3.5.1. Umsetzungen von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**)

3.5.1.1. [(1,2-Diaminoethan-*N,N'*)bis(*N,N*-dimethyl-4-nitrosoanilin-*N*)-palladium(II)] di(nitrat) (**62**)



Durchführung: $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) und zwei Äquivalente AgNO_3 werden in 15 mL dest. Wasser gelöst und drei Tage unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene AgCl wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt, die Reaktionslösung in einen neuen Kolben überführt. Sie enthält $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ (**42'**) und wird mit *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) in 10 mL Aceton versetzt; das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt sofort eine intensiv rote Färbung ein. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 76.5 mg (0.322 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**)
 109.4 mg (0.644 mmol) AgNO_3
 96.7 mg (0.644 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**)
 Reaktionszeit: 21 h

M: $(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{Pd})$ 590.884 g/mol

Ausbeute: 132 mg (0.223 mmol, 69 %) dunkelgrüner feinkristalliner Feststoff

¹H-NMR: (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 2.50–2.56 (m, 4H, CH₂)*, 3.35 (s, 3H, N-CH₃), 3.37 (s, 3H, N-CH₃), 3.43 (s, 3H, N-CH₃), 3.49 (s, 3H, N-CH₃), 4.88 (s, 2H, NH₂), 5.20 (s, 2H, NH₂), 6.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H, CH), 7.00 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H, CH), 7.15 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, CH), 7.23–7.28 (m, 2H, CH), 7.45 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, CH), 9.14 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, CH), 9.42 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, CH).

¹³C-NMR: (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 41.8 (N-CH₃), 41.9 (N-CH₃), 42.0 (N-CH₃), 42.2 (N-CH₃), 45.8 (CH₂), 45.9 (CH₂), 113.9 (CH), 115.0 (CH), 116.5 (CH), 117.3 (CH), 122.5 (CH), 122.6 (CH), 138.7 (CH), 139.6 (CH), 155.3 (C_q), 156.8 (C_q), 158.0 (C_q), 158.2 (C_q).

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3296 ν (N–H) (w), 3187 ν (N–H) (w), 3070 ν (N–H) (m), 2970 (w), 2933 (w), 2888 (w), 1605 (vs), 1555 (m), 1500 (w), 1384 (vs), 1351 (vs), 1311 (vs), 1161 (vs), 1128 (s), 1057 (s), 930 (m), 833 (m), 734 (s), 630 (m), 604 (m), 574 (w), 513 (w).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 592.9 (6) [M⁺ +H], 427.9 (17) [M⁺ –NO₃], 465.0 (43) [M⁺ –2NO₃ –H], 406.0 (87) [M⁺ –2NO₃ –en], 377.9 (54) [M⁺ –NO₃ –Ligand], 316.0 (100) [M⁺ –2NO₃ –Ligand].

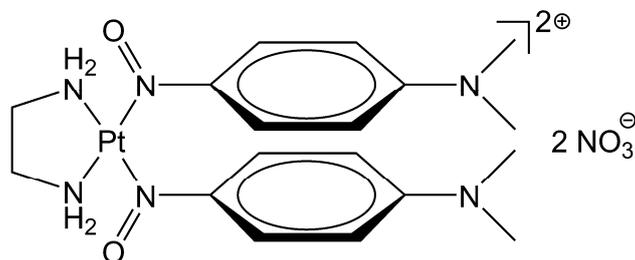
Elementaranalyse [C₁₈H₂₈N₈O₈Pd]

Ber. (%): C 36.59 H 4.78 N 18.96.

Gef. (%): C 37.14 H 4.81 N 17.98.

* teilweise durch DMSO-Signal überlagert

3.5.1.2. [(1,2-Diaminoethan-*N,N'*)bis(*N,N*-dimethyl-4-nitrosoanilin-*N*)-platin(II)]
di(nitrat) (63)



Durchführung: [PtCl₂(en)] (44) wird in 8 mL DMF gelöst, mit zwei Äquivalenten AgNO₃ versetzt und fünf Tage unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene AgCl wird durch Filtration abgetrennt und zur klaren Reaktionslösung wird *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (3) in 9 mL DMF gegeben, die sich nach kurzer Zeit rotbraun färbt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach das DMF *in vacuo* entfernt. Das Reaktionsprodukt wird drei Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 80.2 mg (0.246 mmol) [PtCl₂(en)] (44)
83.6 mg (0.492 mmol) AgNO₃
73.9 mg (0.492 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (3)
Reaktionszeit: 20 h

M: (C₁₈H₂₈N₈O₈Pt) 679.542 g/mol

Ausbeute: 83.3 mg (0.123 mmol, 50 %), dunkelgrüner feinkristalliner Feststoff

¹H-NMR: (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 2.45–2.49 (m, 4H, CH₂)*, 3.31 (s, 6H, N-CH₃), 3.35 (s, 6H, N-CH₃), 6.04 (s, 4H, NH₂), 7.01 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.7 Hz, 2H, CH), 7.18 (dd, ³J_{H,H} = 9.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.8 Hz, 2H, CH), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 2H, CH), 8.91 (dd, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.6 Hz, 2H, CH).

*teilweise durch DMSO-Signal überlagert

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 41.9$ (N-CH₃), 42.0 (N-CH₃), 46.7 (CH₂), 113.9 (CH), 116.8 (CH), 124.3 (CH), 138.9 (CH), 157.6 (C_q), 157.9 (C_q).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3201$ $\nu(\text{N-H})$ (w), 3115 $\nu(\text{N-H})$ (w), 3044 $\nu(\text{N-H})$ (w), 2967 (w), 2889 (w), 1657 (m), 1606 (vs), 1557 (s), 1501 (m), 1384 (vs), 1334 (vs), 1309 (vs), 1157 (vs), 1125 (vs), 1051 (s), 930 (m), 893 (m), 833 (s), 735 (s), 629 (m), 606 (m), 556 (m).

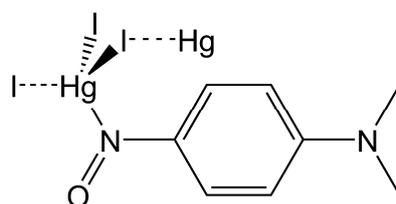
MS (FAB⁺): m/z (%) = 617.5 (12) [$\text{M}^+ - \text{NO}_3$], 554.4 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{NO}_3 - \text{H}$], 404.3 (46) [$\text{M}^+ - 2\text{NO}_3 - \text{Ligand}$], 345.3 (22) [$\text{M}^+ - 2\text{NO}_3 - \text{en} - \text{Ligand}$].

Elementaranalyse [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{Pt}$]

Ber. (%): C 31.81 H 4.15 N 16.49.

Gef. (%): C 33.97 H 4.72 N 16.08.

3.5.1.3. Poly[(*N,N*-dimethyl-4-nitrosoanilin-*N*)-iodido-(μ_2 -iodido)-quecksilber(II)] (65)



Durchführung: HgI_2 (**64**) und *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) werden in 20 mL trockenem Diethylether suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mehrmals mit je 5 mL kaltem Diethylether gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 350 mg (0.770 mmol) HgI_2 (**64**)
350 mg (2.331 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**)
Reaktionszeit: 25 h

M: ($[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{HgI}_2\text{N}_2\text{O}]_x$) 604.577 g/mol

Ausbeute: 287 mg (0.475 mmol, 62 %) rotbraunes Pulver

Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie in Lösung erbrachten die für den freien Liganden erwarteten Spektren. Auf die Messung von Festkörper Kernresonanzspektren wurde gerätebedingt verzichtet.

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2926 (w), 1611 (vs), 1603 (vs), 1549 (m), 1395 (w), 1367 (m), 1326 $\nu(\text{N}=\text{O})$ (vs), 1302 (vs), 1275 (s), 1151 (vs), 1060 (w), 932 (m), 827 (s), 731 (m), 629 (m), 605 (w), 508 (w), 455 (w).

MS (DEI): m/z (%) = 782.6 (<1) [Hg_2I_3], 654.7 (<1) [Hg_2I_2], 582.7 (<1) [HgI_3], 527.9 (<1) [Hg_2I], 479.0 (<1) [$\text{HgI} + \text{Ligand}$], 455.8 (94) [HgI_2], 329.0 (15) [HgI], 202.1 (13) [Hg], 150.2 (100) [Ligand].

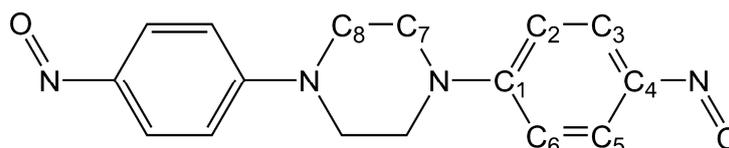
Elementaranalyse [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{HgI}_2\text{N}_2\text{O}$]_x*

Ber. (%): Hg 33.18.

Gef. (%): Hg 33.32.

3.5.2. Darstellung und Umsetzungen von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (20)

3.5.2.1. Darstellung von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (20)



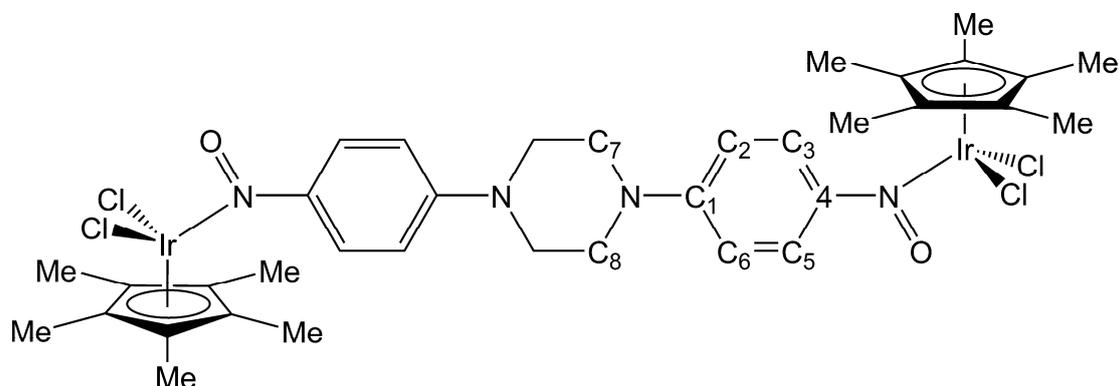
Durchführung: Das entsprechende Hydrochlorid von **20** wird nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[265] Die Aufarbeitung zum analysenreinen Liganden (**20**) erfolgt durch Lösen des Zwischenprodukts in einem Gemisch aus Methanol und Triethylamin und anschließender säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (EtOAc/*n*-Pentan). Die Trocknung des intensiv grünen Produkts erfolgt im Ölpumpenvakuum.

*Auf die Bestimmung des C-, H-, N-Gehalts wird bei quecksilberhaltigen Proben gerätebedingt verzichtet.

- M:** ($C_{16}H_{16}N_4O_2$) 296.324 g/mol
- 1H -NMR:** (400 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 3.87$ (s, 8H, $H_7 + H_8$), 7.03 (d, 4H, $H_2 + H_6$), 7.77 (br s, 4H, $H_3 + H_5$).
- 1H -NMR:** (400 MHz, (CD_2Cl_2) , $-60\text{ }^\circ C$): $\delta = 3.87$ (s, 8H, $H_7 + H_8$), 6.61 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2H, H_2 oder H_6), 6.65 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 2H, H_2 oder H_6), 6.94 (dd, $^3J_{H,H} = 9.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.9$ Hz, 2H, H_3 oder H_5), 9.00 (dd, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.7$ Hz, 2H, H_3 oder H_5).
- ^{13}C -NMR:** (100 MHz, $(CD_3)_2SO$): $\delta = 44.8$ ($C_7 + C_8$), 111.1 ($C_2 + C_6$), 154.6 (C_1), 163.0 (C_4).*
- ^{13}C -NMR:** (100 MHz, $(CD_3)_2SO$, $-60\text{ }^\circ C$): $\delta = 43.9$ ($C_7 + C_8$), 109.1, 109.4, 110.0 ($C_2 + C_5 + C_6$), 141.1 (C_3), 153.7 (C_1), 162.3 (C_4).
- ^{13}C -NMR:** (Festkörper): $\delta = 38.6$ (CH_2), 43.9 (CH_2), 45.0 (CH_2), 46.3 (CH_2), 110.0 (CH), 110.1 (CH), 112.2 (CH), 112.7 (CH), 142.5 (CH), 154.6 (C_1), 162.2 (C_4), 162.8 (C_4).
- IR:** (KBr) $\tilde{\nu} = 3093$ (w), 3055 (w), 2908 (w), 2872 (w), 2853 (w), 1597 (vs), 1557 (w), 1515 (vs), 1467 (w), 1446 (m), 1373 (s), 1358 $\nu(N=O)$ (vs), 1325 (vs), 1398 (s), 1283 (s), 1242 (s), 1210 (vs), 1142 (vs), 1113 (vs), 1024 (s), 941 (m), 831 (m), 824 (m), 797 (w), 718(m), 644 (m), 516 (w), 503 (w).
- MS (DEI):** m/z (%) = 296.2 (100) [M^+], 148.2 (8) [$\frac{1}{2} M^+$], 134.2 (24) [$\frac{1}{2} M^+ - CH_2$], 120.2 (10) [$\frac{1}{2} M^+ - 2CH_2$].

Elementaranalyse [$C_{16}H_{16}N_4O_2$]**Ber. (%)**: C 64.85 H 5.44 N 18.91.**Gef. (%)**: C 64.46 H 5.50 N 18.41.* Das Signal von C_3/C_5 fehlt in Lösung bei Raumtemperatur aufgrund der Rotation der Nitrosogruppe.

3.5.2.2. *[μ₂-(1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin-N,N')bis(dichlorido-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III))] (69)*



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Ansatz: 86.0 mg (0.108 mmol) $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**)
 32.0 mg (0.108 mmol) 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**)
 Reaktionszeit: 72 h

M: $(\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2)$ 1093.022 g/mol

Ausbeute: 63.7 mg (0.058 mmol, 54 %), dunkelgrünes Pulver

¹³C-NMR: (Festkörper): $\delta = 8.9$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 45.2 + 48.1 ($\text{C}_7 + \text{C}_8$), 88.6 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 111.0 + 113.0 + 122.7 ($\text{C}_2 + \text{C}_5 + \text{C}_6$), 140.5 (C_3), 153.9 (C_1), 155.6 (C_1), 165.4 (C_4), 167.2 (C_4).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3095$ (w), 3044 (w), 2963 (w), 2914 (w), 2866 (w), 1591 (vs), 1543 (w), 1517 (m), 1450 (m), 1411 (m), 1351 $\nu(\text{N=O})$ (m), 1327 (s), 1308 (s), 1223 (s), 1126 (vs), 1023 (s), 989 (m), 940 (m), 874 (m), 835 (w), 723 (m), 646 (w), 624 (w), 590 (w).

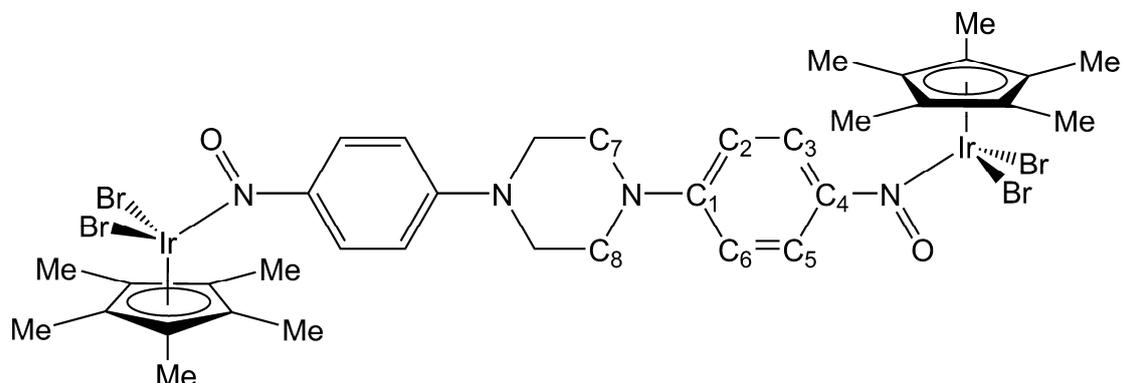
MS (FAB⁺): m/z (%) = 1093.1 (<1) $[\text{M}^+ + \text{H}]$, 1057.1 (<1) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 1022.2 (<1) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$, 694.1 (2) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Cl}_2]$, 659.3 (18) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Cl}_2 - \text{Cl}]$, 643.2 (5) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Cl}_2 - \text{Cl} - \text{O}]$, 624.2 (4) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Cl}_2 - 2\text{Cl}]$, 363.2 (100) $[\text{IrCp}^*\text{Cl}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2]$

Ber. (%): C 39.56 H 4.24 N 5.13.

Gef. (%): C 40.30 H 4.43 N 4.87.

3.5.2.3. *[μ_2 -(1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin-*N,N'*)bis(dibromido-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III))]* (**69'**)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Ansatz: 98 mg (0.101 mmol) $[\text{IrBr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32'**)
 29.9 mg (0.101 mmol) 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**)
 Reaktionszeit: 93 h

M: ($\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2$) 1270.826 g/mol

Ausbeute: 116 mg (0.091 mmol, 90 %) grünes Pulver

^{13}C -NMR: (Festkörper): $\delta = 9.7$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 44.8 + 46.3 + 46.5 ($\text{C}_7 + \text{C}_8$), 88.8 + 89.3 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 110.5 + 110.8 + 112.3 + 120.4 + 121.0 ($\text{C}_2 + \text{C}_5 + \text{C}_6$), 137.4 + 140.6 (C_3), 154.8 (C_1), 154.8 (C_1), 156.8 (C_1), 164.9 (C_4), 165.0 (C_4), 168.2 (C_4).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3086$ (w), 3041 (w), 2962 (w), 2910 (w), 2860 (w), 1593 (vs), 1541 (w), 1521 (m), 1445 (m), 1410 (m), 1367 (m), 1349 $\nu(\text{N=O})$ (m), 1327 (s), 1303 (s), 1249 (m), 1222 (m), 1136 (vs), 1126 (vs), 1025 (s), 988 (m), 943 (w), 872 (m), 820 (w), 724 (m), 643 (w), 622 (w), 590 (w).

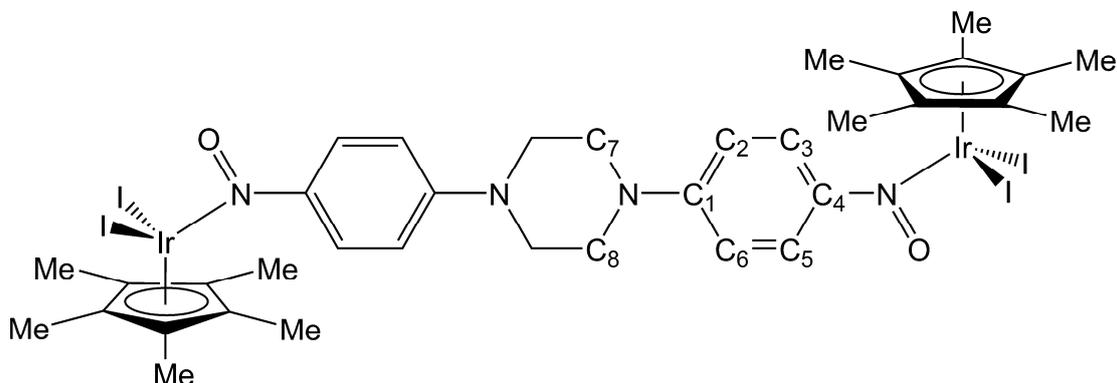
MS (FAB⁺): m/z (%) = 1273.2 (<1) $[\text{M}^+ + \text{H}]$, 1190.1 (<1) $[\text{M}^+ + \text{H} - \text{Br}]$, 1110.3 (<1) $[\text{M}^+ - 2\text{Br}]$, 783.2 (2) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Br}_2 - \text{H}]$, 703.3 (11) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{Br}_2 - \text{Br}]$, 488.1 (6) $[\text{Ir} + \text{npp}]$, 407.2 (100) $[\text{IrCp}^*\text{Br}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2]$

Ber. (%): C 34.02 H 3.65 N 4.41.

Gef. (%): C 33.78 H 3.77 N 4.24.

3.5.2.4. $[\mu_2\text{-}(1,4\text{-Bis}(4\text{-nitrosophenyl})\text{piperazin-}N,N')\text{bis}((\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-diiodido-iridium(III))}]$ (69'')



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Ansatz: 118 mg (0.102 mmol) $[\text{IrI}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32''**)
 30.2 mg (0.102 mmol) 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**)
 Reaktionszeit: 26 h

M: $(\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{I}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2)$ 1458.828 g/mol

Ausbeute: 107 mg (0.073 mmol, 72 %) grünes Pulver

^{13}C -NMR: (Festkörper): $\delta = 12.5$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 45.5 ($\text{C}_7 + \text{C}_8$), 90.3 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 111.3 + 123.8 ($\text{C}_2 + \text{C}_5 + \text{C}_6$), 140.8 (C_3), 155.2 (C_1), 166.2 (C_4).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3084$ (w), 2985 (w), 2960 (w), 2910 (w), 2870 (w), 1590 (vs), 1539 (w), 1518 (m), 1452 (w), 1410 (m), 1378 (m), 1347 $\nu(\text{N=O})$ (m), 1325 (m), 1298 (s), 1244 (m), 1217 (m), 1127 (vs), 1022 (s), 985 (w), 941 (w), 871 (m), 824 (w), 722 (m), 640 (w), 621 (w), 591 (w).

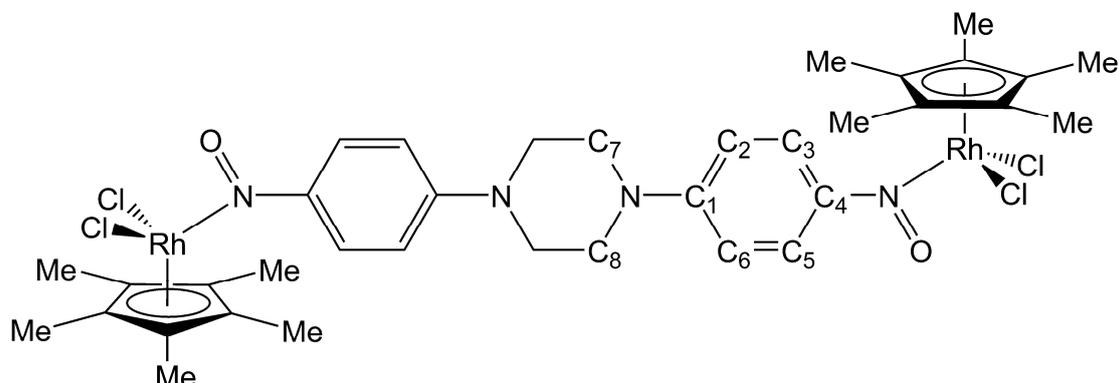
MS (FAB⁺): m/z (%) = 1459.0 (<1) $[\text{M}^+ + \text{H}]$, 1331.2 (<1) $[\text{M}^+ - \text{I}]$, 1204.2 (<1) $[\text{M}^+ - 2\text{I}]$, 877.2 (<1) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{I}_2 + \text{H}]$, 751.3 (14) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{I}_2 - \text{I}]$, 735.3 (<1) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{I}_2 - \text{I} - \text{O}]$, 623.4 (<1) $[\text{M}^+ - \text{IrCp}^*\text{I}_2 - 2\text{I} - \text{H}]$, 455.2 (100) $[\text{IrCp}^*\text{I}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{I}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2]$

Ber. (%): C 29.64 H 3.18 N 3.84.

Gef. (%): C 29.28 H 3.42 N 3.75.

3.5.2.5. *[μ₂-(1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin-*N,N'*)bis(dichlorido-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III))]* (70)



Durchführung: Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Ansatz: 81.6 mg (0.132 mmol) $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**33**)
 39.1 mg (0.132 mmol) 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**)
 Reaktionszeit: 74 h

M: $(\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2)$ 914.399 g/mol

Ausbeute: 109 mg (0.119 mmol, 90 %) braunes Pulver

¹³C-NMR: (Festkörper): $\delta = 10.4$ ($\text{CH}_3\text{-C}_5\text{Me}_5$), 43.5 + 44.6 + 48.0 ($\text{C}_7 + \text{C}_8$), 94.3 + 98.8 ($\text{C}_q\text{-C}_5\text{Me}_5$), 107.9 + 110.4 + 114.8 + 122.6 ($\text{C}_2 + \text{C}_5 + \text{C}_6$), 137.6 (C_3), 139.3 (C_3), 153.5 (C_1), 156.4 (C_1), 162.3 (C_4), 163.0 (C_4).

IR: (KBr) $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 2987 (w), 2963 (w), 2916 (w), 2868 (w), 1597 (vs), 1535 (m), 1521 (s), 1442 (m), 1414 (m), 1368 (m), 1349 $\nu(\text{N=O})$ (s), 1327 (vs), 1304 (vs), 1284 (s), 1262 (s), 1215 (vs), 1149 (vs), 1116 (vs), 1026 (s), 986 (m), 942 (m), 821 (m), 718 (m), 645 (m), 619 (w), 559 (w).

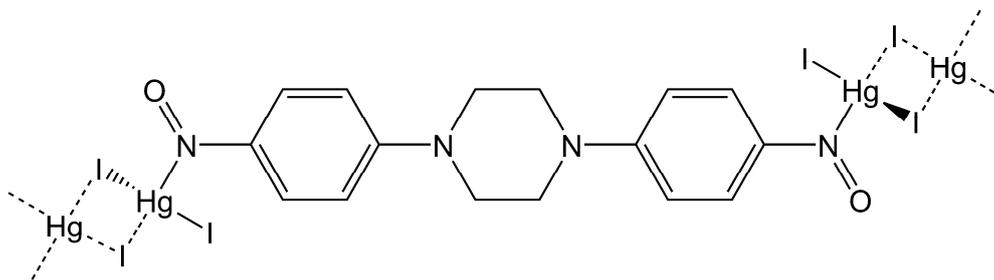
MS (FAB⁺): m/z (%) = 842.4 (<1) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$, 807.3 (<1) $[\text{M}^+ - 3\text{Cl}]$, 673.1 (10) $[\text{M}^+ - \text{Cp}^* - 3\text{Cl}]$, 637.1 (1) $[\text{M}^+ - \text{Cp}^* - 4\text{Cl}]$, 604.1 (1) $[\text{M}^+ - \text{RhCp}^*\text{Cl}_2]$, 273.2 (100) $[\text{RhCp}^*\text{Cl}]$.

Elementaranalyse $[\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2]$

Ber. (%): C 47.29 H 5.07 N 6.13.

Gef. (%): C 46.78 H 5.10 N 5.87.

3.5.2.6. Poly[μ_2 -(1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin-*N,N'*)bis(iodido- $(\mu_2$ -diiodido)-quecksilber(II))] (71)



Durchführung: HgI₂ (**64**) und 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) werden mit 20 mL Isopropylether versetzt und 19 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird der dunkelgrüne Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt und mit Isopropylether gewaschen. Die Trocknung des Reaktionsproduktes erfolgt im Ölpumpenvakuum.

Ansatz: 153 mg (0.337 mmol) HgI₂ (**64**)
49.9 mg (0.168 mmol) 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**)
Reaktionszeit: 19 h

M: ([C₁₆H₁₆Hg₂I₄N₄O₂]_x) 1205.122 g/mol

Ausbeute: 145 mg (0.120 mmol, 71 %) dunkelgrünes Pulver

Untersuchungen mittels MS- NMR-Spektroskopie in Lösung erbrachten die für den unkoordinierten Liganden bzw. unkoordiniertes HgI₂ erwarteten Ergebnisse. Auf die Messung von Festkörper-Kernresonanzspektren wurde gerätebedingt verzichtet.

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2954 (w), 2913 (w), 2851 (w), 1598 (vs), 1538 (m), 1518 (s), 1454 (m), 1439 (m), 1416 (m), 1347 ν (N=O) (vs), 1329 (vs), 1308 (vs), 1285 (s), 1234 (s), 1213 (s), 1144 (vs), 1125 (vs), 1022 (s), 939 (m), 822 (s), 718 (w), 643 (m), 616 (w).

Elementaranalyse [C₁₆H₁₆Hg₂I₄N₄O₂]_x*

Ber. (%): Hg 33.29.

Gef. (%): Hg 31.94.

* Auf die Bestimmung des C-, H-, N-Gehalts wird bei quecksilberhaltigen Proben gerätebedingt verzichtet.

4. Zusammenfassung

4.1. Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer C-Nitroso-Ligandensysteme und deren Umsetzung mit Komplexen der d^n -Systeme ($n = 5$: Ru(III); $n = 6$: Re(I), Rh(III), Ir(III); $n = 8$: Pd(II), Pt(II) und $n = 10$ Hg(II)). Als Edukte dienten monomere und dimere metallorganische Komplexe wie $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ (**26**), $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (**27**), $[\text{ReI}(\text{CO})_5]$ (**28**), $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32**), $[\text{IrBr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32'**), $[\text{IrI}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**32''**), $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**33**), $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (**34**), $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]_2$ (**38**), $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (**40**), $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**), $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) sowie HgI_2 als einfaches Übergangsmetallhalogenid.

Als organische Liganden kamen C-Nitrosoaryl-Verbindungen mit benachbarter Aminfunktion zur Ausbildung von Chelatsystemen (2-Nitroso-*N*-arylaniline (**Typ A**) und 2-(Alkylamino)-1-nitrosophthaline (**Typ B**)) sowie 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) für Brückenfunktionen und *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) als dessen Modellsystem zum Einsatz.

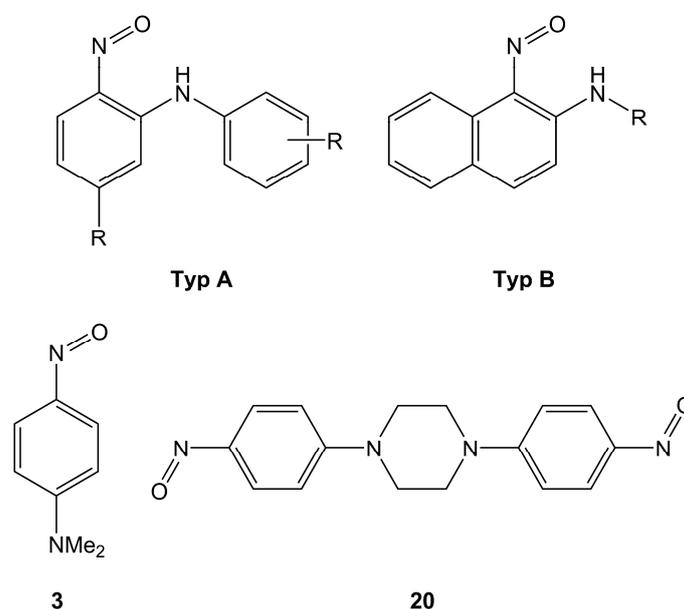


Abbildung 4.1: Grundtypen der eingesetzten Amin-funktionalisierten Chelatliganden und einzähnigen Liganden.

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Produkte unter Verwendung der analytischen Routine-Methoden (NMR-, IR-, UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse) und meist auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Ausgewählte Beispiele von Molekülstrukturen der Produkte werden jeweils mit den Synthesen in den folgenden Schemata bzw. Abbildungen vorgestellt.

Als Chelatsysteme wurden hauptsächlich 2-Nitroso-*N*-arylaniline (**25a–m**) eingesetzt, die erst seit 2007 durch eine Vorschrift nach WRÓBEL *et al.* auf geeignete Weise zugänglich sind.^[152] Die Synthese wurde abgewandelt und erweitert, um dreizehn Vertreter (Abbildung 4.2) dieser Ligandenklasse zu erhalten.

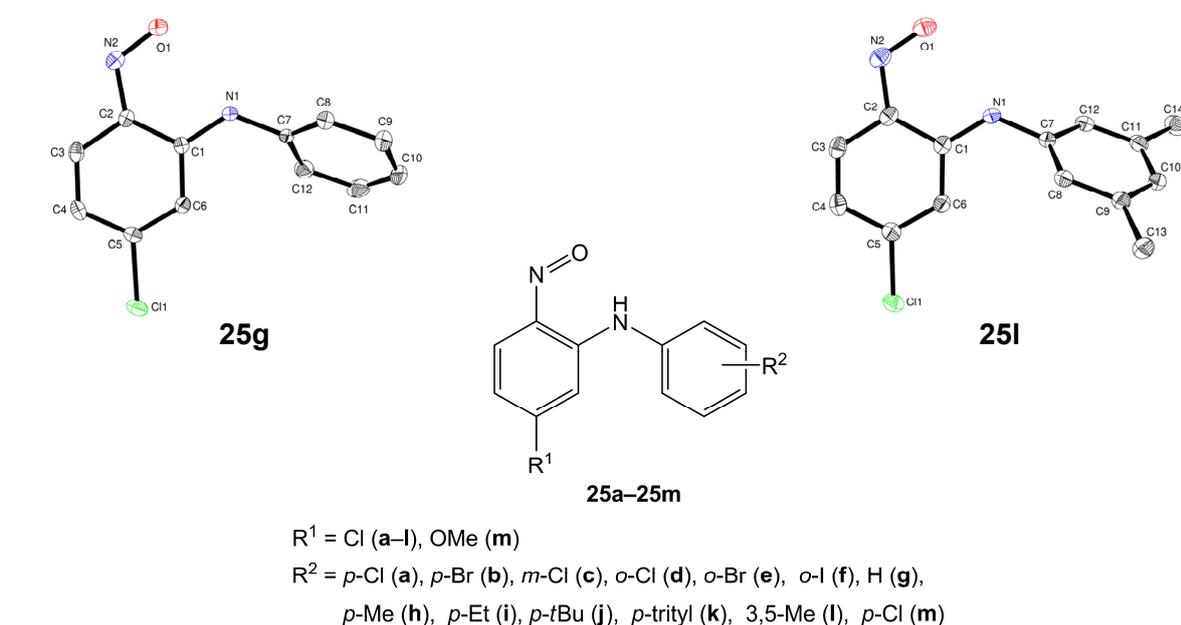
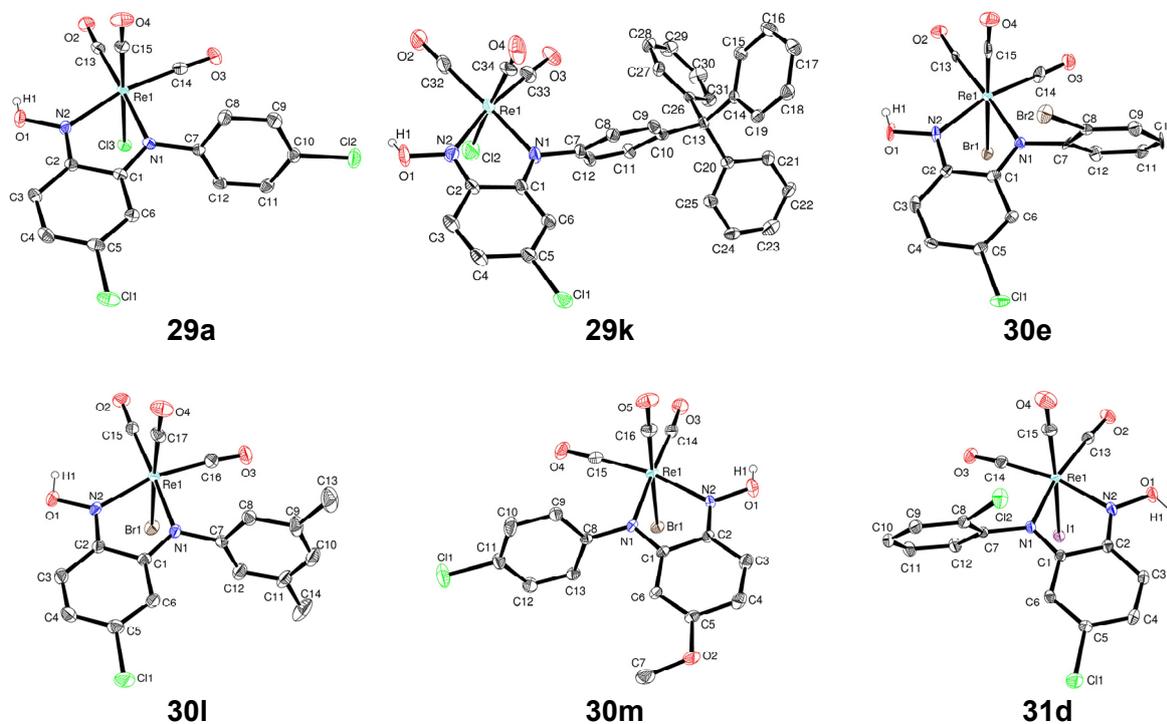
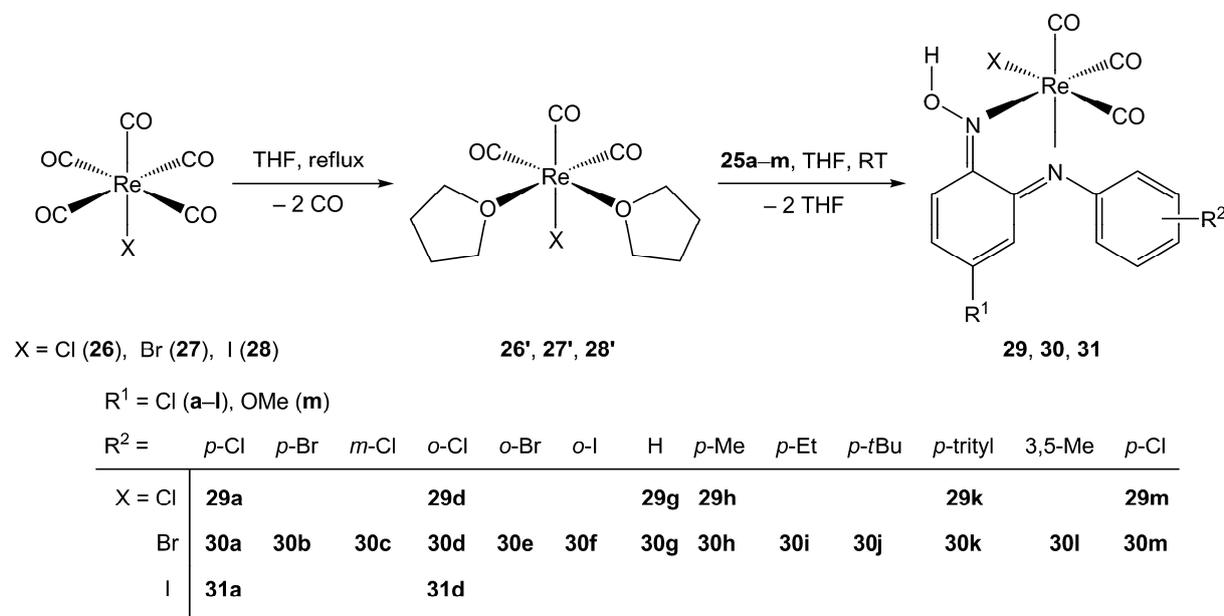


Abbildung 4.2: Dargestellte 2-Nitroso-*N*-arylaniline **25a–m** mit Molekülstrukturen von **25g, l, j, m**.

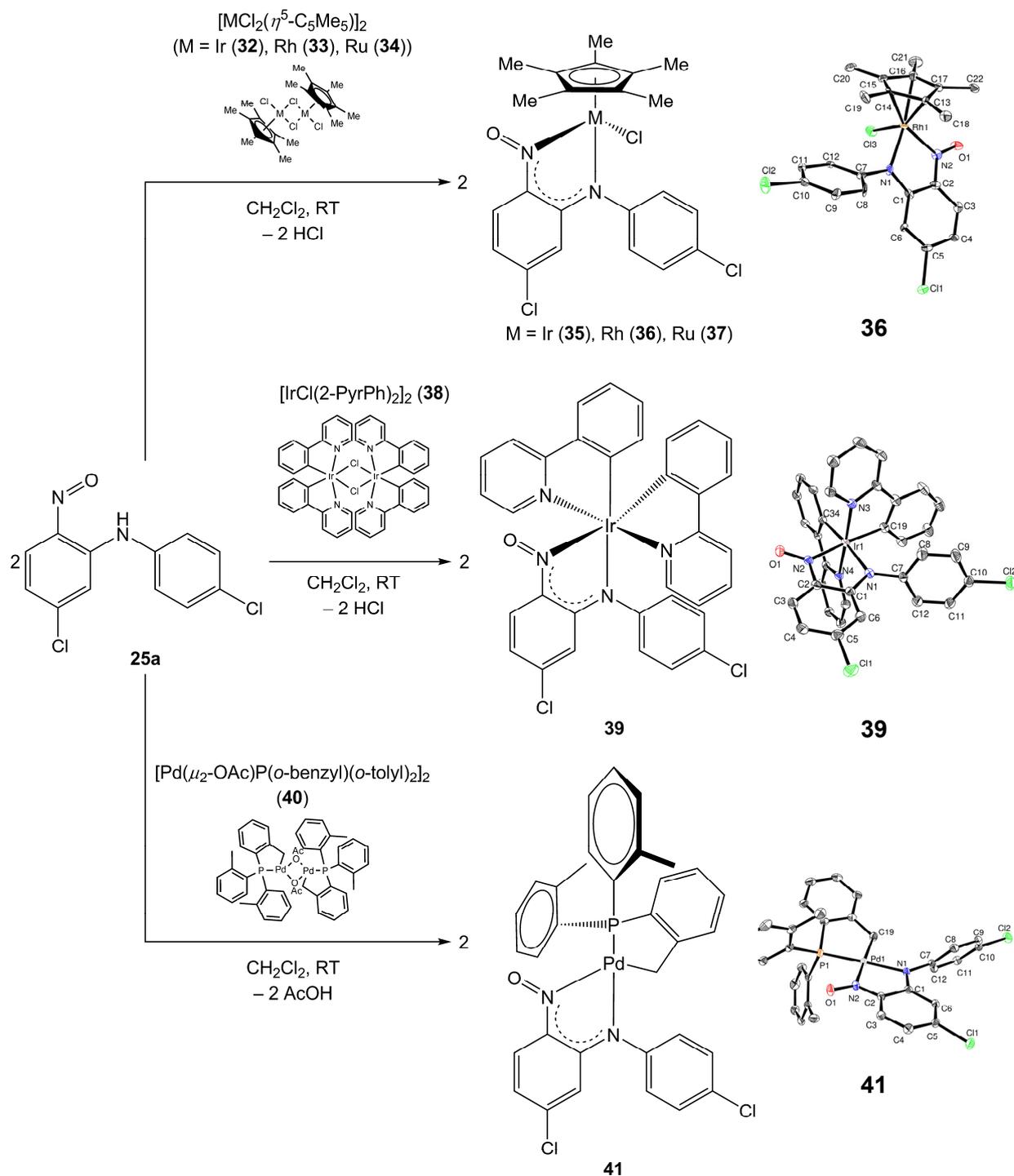
Die Umsetzung von **25a–m** mit $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$ ($X = \text{Cl (26), Br (27), I(28)}$) (Schema 4.1) führt zur Metall-induzierten Tautomerisierung des Liganden unter Ausbildung eines *ortho*-quinoiden Systems. Dabei wandert das Amino-Proton an die Nitroso-Gruppe unter

Ausbildung einer Oxim-Funktion. Die d^6 -Metall-Verbindungen der Reihen **29–30** stellen damit die ersten Komplexe dar, die gleichzeitig eine Imin- und Oxim-Funktion in einem *ortho*-quinoiden System aufweisen. Einige der aus diesem Teil der Arbeit hervorgegangenen Liganden (**25a, d, g, h**) und Komplexe (**29a, d, 30g, h**) wurden in Zusammenarbeit mit M. CZYZ *et al.* auf ihre biologische Aktivität hin untersucht. Dabei wiesen die Chlorido-



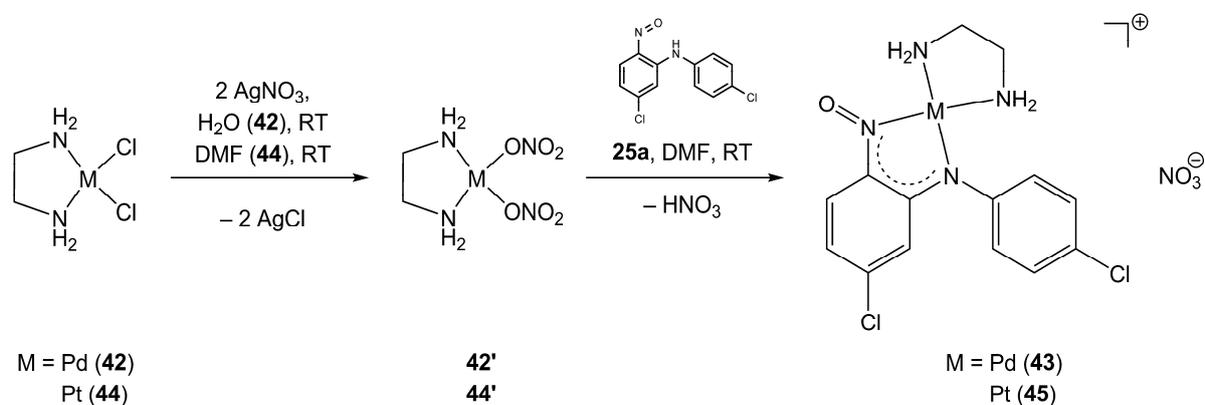
Schema 4.1: Umsetzung von **25a–m** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ (X = Cl (**26**), Br (**27**), I (**28**)) zu **29–31** sowie Molekülstrukturen von **29a, k, 30e, l, m, 31d**.

Komplexe **29a**, **d** im Gegensatz zu ihren Liganden *in vitro* ein durchaus beachtliches cytostatisches und cytotoxisches Potential gegenüber Leukämie- (K562) und Melanom-Zellen (A375) auf. Ein Überblick über die Ergebnisse der Kooperation mit M. CZYZ, die mittlerweile auch in einer Publikation verfügbar sind, befindet sich in Abschnitt 2.1.3.3.^[194]



Schema 4.2: Umsetzung von **25a** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)), $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]_2$ (**38**) und $[\text{Pd}(\mu_2\text{-OAc})\text{P}(o\text{-benzyl})(o\text{-tolyl})_2]_2$ (**40**) zu **35–37**, **39** und **41** sowie Molekülstrukturen von **36**, **39**, **41**.

Die Umsetzung von 5-Chloro-*N*-(4-chlorophenyl)-2-nitrosoanilin (**25a**) mit dimeren Chlorido- bzw. Acetato-verbrückten, metallorganischen Komplexen des d^5 -Metalls Ru(III) (**34**), der d^6 -Systeme Rh(III) (**33**) und Ir(III) (**32**, **38**) sowie des d^8 -Metalls Pd(II) (**40**) (Schema 4.2) führte jeweils zur Abspaltung der verbrückenden Einheiten und zur zweizähligen Koordination des deprotonierten Liganden in den Komplexen **35–37**, **39** und **41**. Diese Spaltungsreaktion in CH_2Cl_2 läuft bei allen untersuchten dimeren Edukten schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ ab. Um die Pd(II)- bzw. Pt(II)-Komplexe **42** und **44** mit **25a** zur Reaktion zu bringen, ist dagegen der vorherige Austausch der Chlorido-Liganden (Salzmetathese) durch schwächere und leichter substituierbare Nitrato-Liganden nötig (Schema 4.3).



Schema 4.3: Umsetzung von **25a** mit $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) und $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) zu **43** bzw. **45**.

Als weiteres Chelatliganden-System interessierten 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline (**51a–c**) (Abbildung 4.3), deren Darstellung durch eine einfache Kondensationsreaktion von 1-Nitroso-2-naphthol und primären Aminen nach TOJA *et al.* möglich ist. Sie wurden auf Grund der strukturellen Verwandtschaft zu den 2-Nitroso-*N*-arylanilinen (**25a–m**) einerseits und zu 1-Nitroso-2-naphthol andererseits gewählt, da für deren Übergangsmetall-Komplexe anhand eigener Ergebnisse^[194, 232] bereits vielversprechende biologische Aktivitäten nachgewiesen wurden.

Die Umsetzung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline (**51a–c**) mit $[\text{ReX}(\text{CO})_5]$ ($X = \text{Cl}$ (**26**), Br (**27**)) (d^6) verläuft analog zur Synthese der Komplexreihen **29–31** durch thermische Aktivierung in einem Donorsolvens (THF), bei der ein schwach koordiniertes und daher leicht substituierbares Solvensmolekül an Stelle von CO eingeführt wird (Schema 4.4). Die Koordination von **51a–c** erfolgt erneut nach Tautomerisierung zu einem Oximin-System zweizählig.

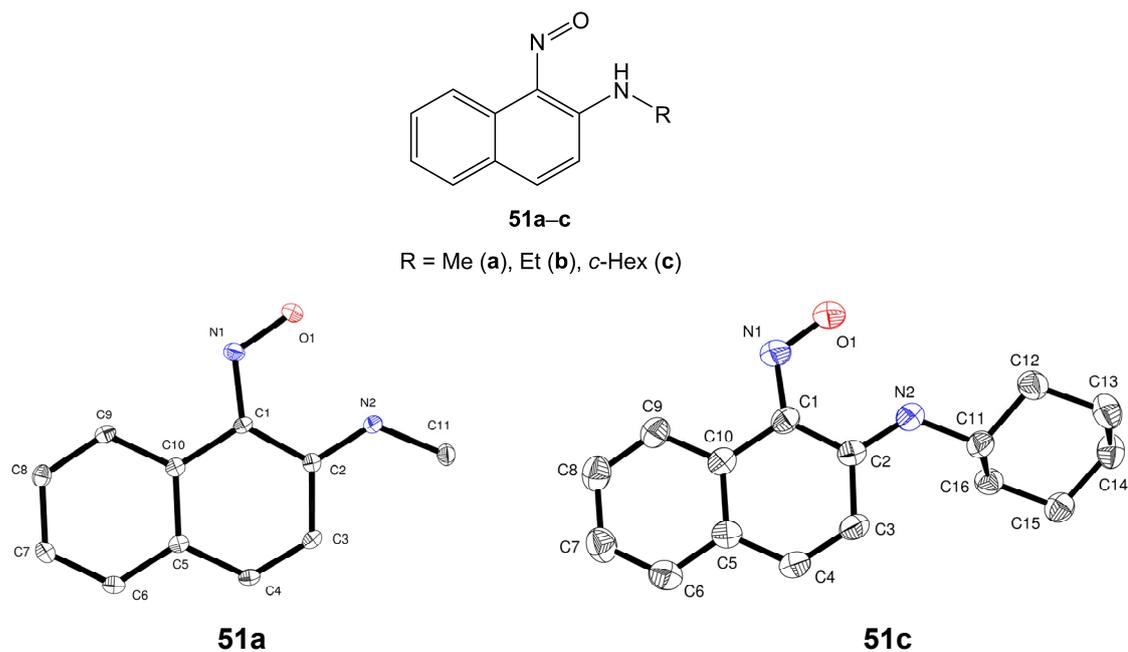
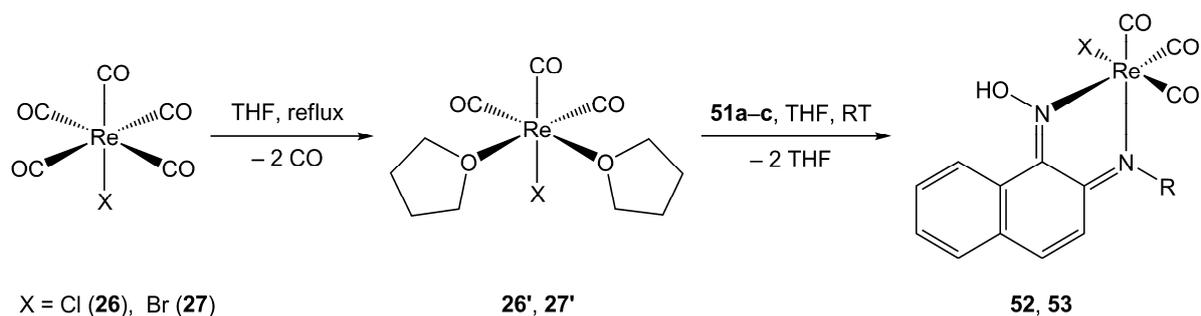
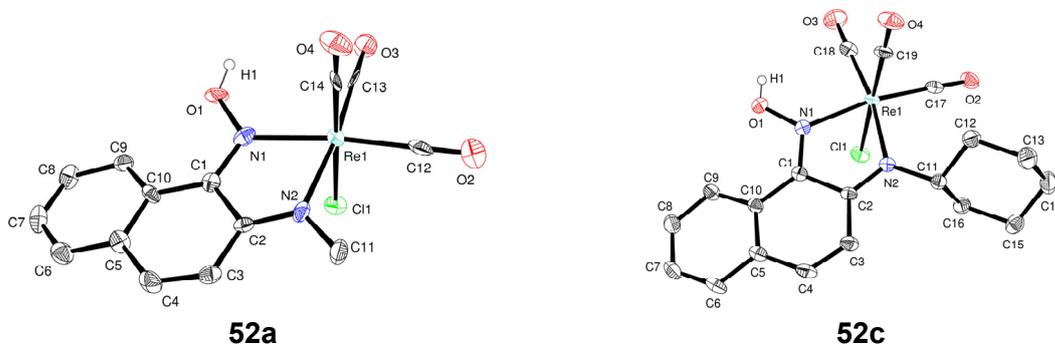


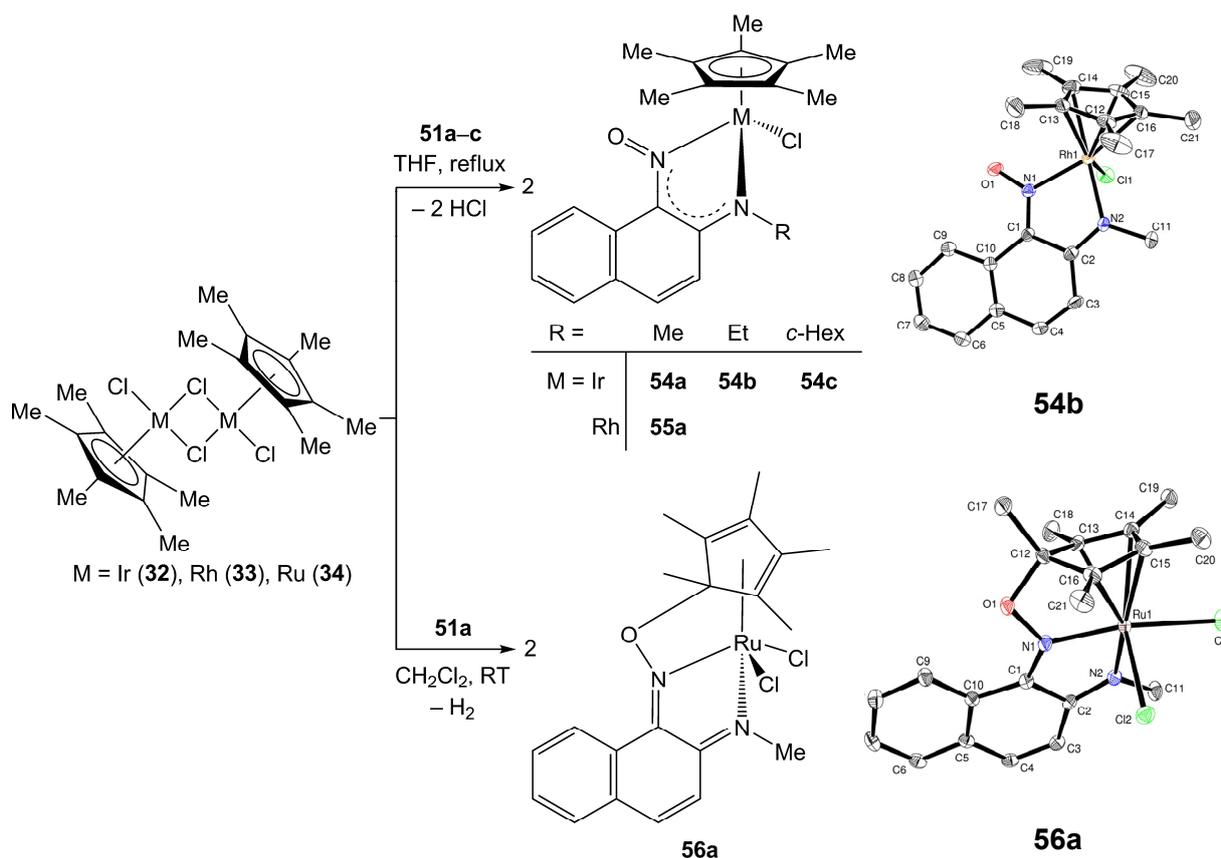
Abbildung 4.3: Dargestellte 2-(Alkylamino)-1-nitrosophthaline **51a-c** sowie Molekülstrukturen von **51a, c**.



R =	Me	Et	<i>c</i> -Hex
X = Cl	52a	52b	52c
Br	53a		



Schema 4.4: Umsetzung von **51a-c** mit $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ (X = Cl (**26**), Br (**27**)) zu **52a-c** und **53a** sowie Molekülstrukturen von **52a, c**.

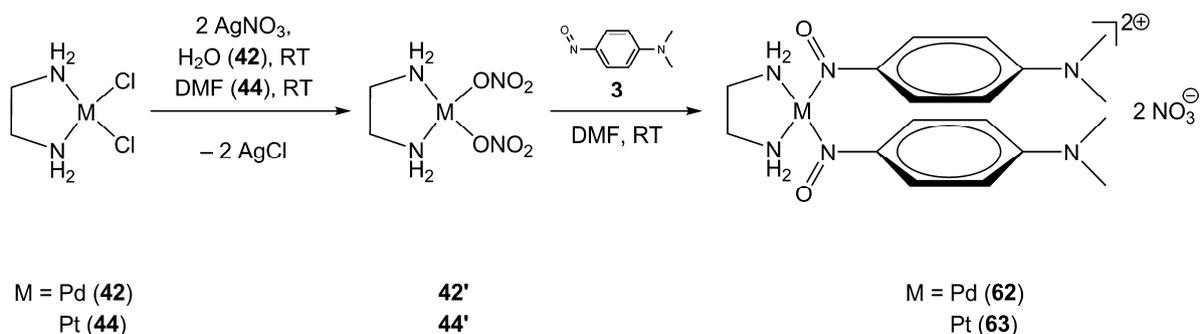


Schema 4.5: Umsetzung von **51a–c** mit $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**), Ru (**34**)) zu **54a–c**, **55a** und **56a** sowie Molekülstrukturen von **54b** und **56a**.

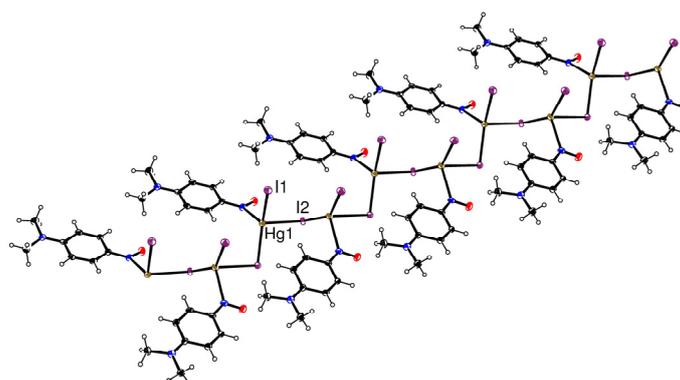
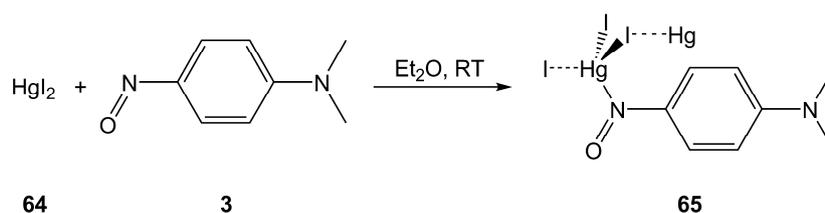
Setzt man **51a–c** mit den dimeren d^6 -Komplexen $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$ (**32**), Rh (**33**)) um, so läuft die Reaktion unter Spaltung und Abspaltung von HCl (nach Deprotonierung des Ligandensystems) ab (Schema 4.5); es bilden sich die Komplexe **54** und **55**. Der d^5 -Komplex $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ verhält sich ganz anders; das Ru(III) -Zentrum wird zu Ru(II) reduziert und der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand zum η^4 -Dien-System oxidiert. Statt der üblichen HCl - wird Wasserstoff-Abspaltung beobachtet (Schema 4.5) und eine O -Brücke zwischen beiden Ligandensystemen von **56a** gebildet.

Als Modellsystem für die Umsetzungen des verbrückenden Liganden 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) kam N,N -Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) zum Einsatz, das die gleiche, hochreaktive Grundstruktur aufweist, aber im Gegensatz zu **20** günstig kommerziell erhältlich ist. Die Umsetzung von **3** mit den d^8 -Systemen $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) und $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) verläuft über Salzmetathese, anschließender Substitution der nur schwach gebundenen Nitrato-Liganden durch den nukleophilen Liganden und Bildung der Komplexe **62** und **63**. (Schema 4.6).

Setzt man dagegen HgI_2 (d^{10}) als Edukt ein, erhält man **65** als polymere Verbindung (Schema 4.7). Die Anordnung der Hg-Zentren zu einer 1D- μ_2 -Iodido-verbrückten Kette mit σ -N koordinierten NO-Gruppen ist ein unerwartetes Ergebnis, und steht im Gegensatz zu einer postulierten einkernigen Struktur^[256] mit zwei σ -O koordinierten Liganden **3**, wie sie im analogen ZnI_2 -Komplex^[144] gefunden wurde.

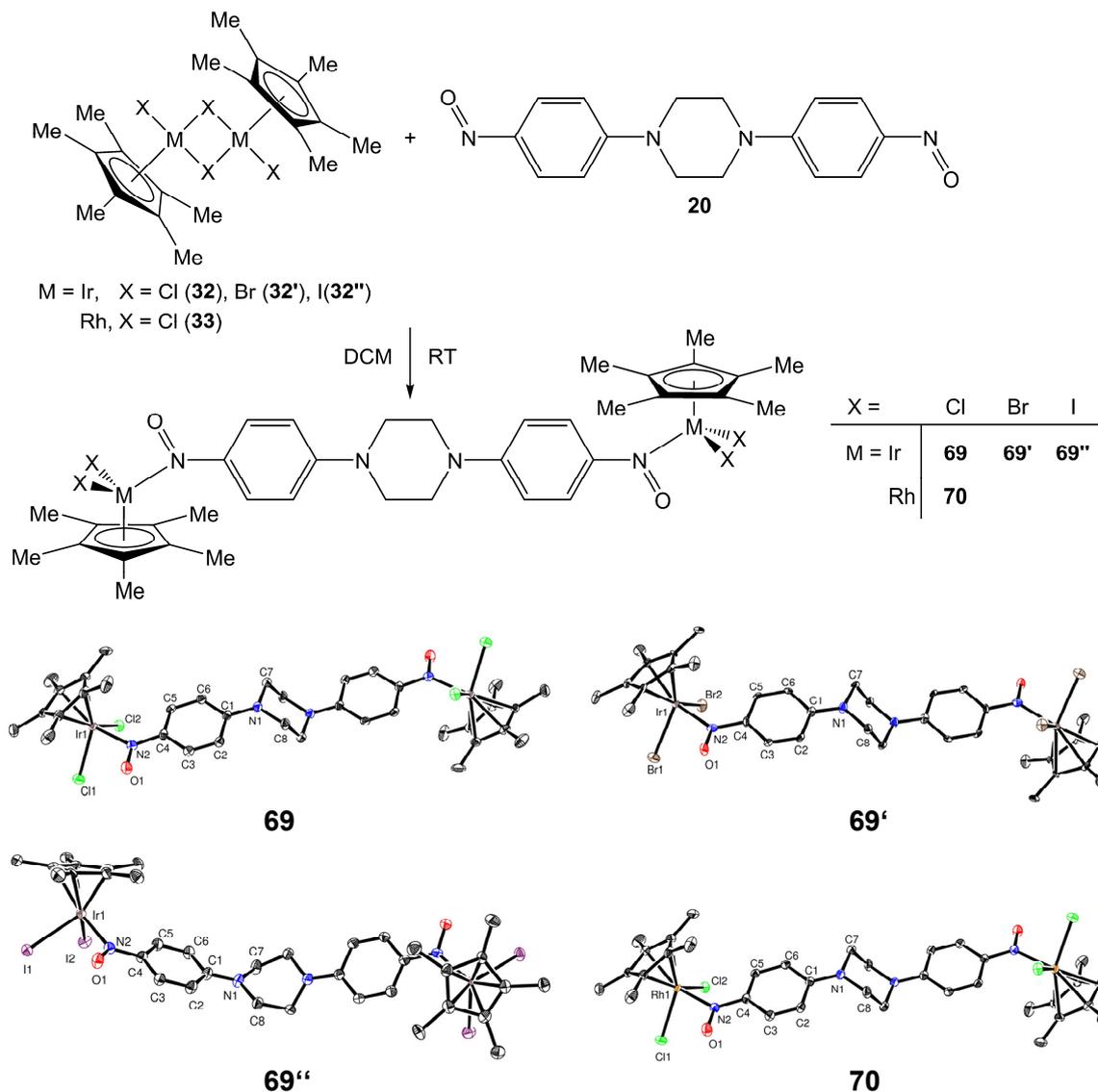


Schema 4.6: Umsetzung von **3** mit $[\text{PdCl}_2(\text{en})]$ (**42**) und $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ (**44**) zu **62** bzw. **63**.

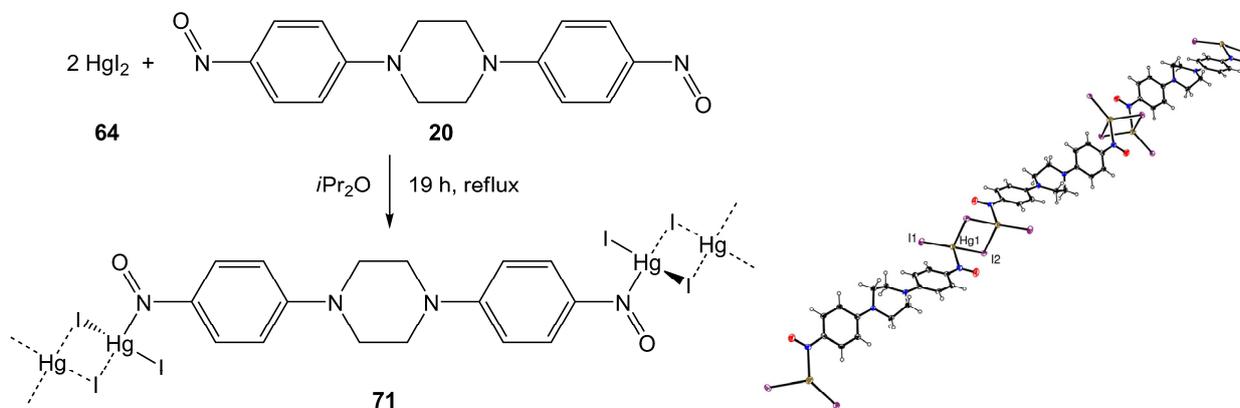


Schema 4.7: Umsetzung von **3** mit HgI_2 (**64**) zu **65** und Molekülstruktur von **65**.

Wird 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) mit den d^6 -Komplexen $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**32**), Br (**32'**), I (**32''**); $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**33**)) umgesetzt, wird wie bei **3**^[231] nach Spaltung der Dimeren die σ -N-Koordination des Liganden **20** in **69–70** realisiert, allerdings zweifach an beiden Nitroso-Gruppen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten



Schema 4.8: Umsetzung von **20** mit $[MX_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (M = Ir, X = Cl (**32**), Br (**32'**), I (**32''**); M = Rh, X = Cl (**33**)) zu **69–69''** und **70** mit ihren Molekülstrukturen.



Schema 4.9: Umsetzung von **20** mit HgI₂ (**64**) zu **71** mit Molekülstruktur des Polymers.

Verbindungen **69–70** stellen die ersten Komplexe von **20** dar, die auch röntgenographisch belegt werden konnten. Bei der einzigen anderen literaturbekannten Koordinationsverbindung^[167] findet sich lediglich ein spektroskopischer Hinweis auf die einseitige Koordination von **20** an Zinn(II). Weiterhin wurden auch die Molekülstrukturen von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) und dessen Vorstufe 1,4-Diphenylpiperazin (**68**) röntgenographisch bestimmt.

Bei der abschließenden Umsetzung von **20** mit dem d^{10} -System HgI_2 (**64**) wird mit **71** erneut eine polymere Verbindung erhalten (Schema 4.9). Im Gegensatz zu **65** ist bei **71** die 1D-Kette der HgI_2 -Zentren allerdings durch den σ -*N*-koordinierten Liganden unterbrochen, in **65** ist sie seitlich koordiniert.

Schließlich wurden noch aus der Diplomarbeit offene Themen abgeschlossen. Dabei wurde die Reihe der Molekülstrukturen der Verbindungen **58–61**, die einen an Rh(III) bzw. Ir(III) σ -*N*-koordinierten Liganden **3** enthalten, vervollständigt und für Vergleichsdaten für **69–70** herangezogen. Weiterhin wurden die Chelat-Komplexe **47–48** röntgenographisch charakterisiert, um deren Strukturdaten mit denen der sehr ähnlichen Verbindungen **54–55** zu vergleichen. Ferner wurden deren Molekülstrukturen (**47–48**) mit den Ergebnissen der Untersuchungen auf *in vitro* Cytotoxizität publiziert.^[232]

4.2. Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals in der Koordinationschemie als Chelat-Liganden eingesetzten 2-Nitroso-*N*-arylaniline (**25a–m**) sowie 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline (**51a–c**) stellen aufgrund ihrer Reaktivität und variablen Koordinationsmodi ein interessantes und vielseitiges Forschungsgebiet dar. Die vielen Variationsmöglichkeiten bei den Arylsubstituenten in Kombination mit den gemessenen hohen cytotoxischen bzw. cytostatischen Aktivitäten einiger Komplexe lässt eine weitere Untersuchung vor allem der Rhenium-Carbonyl-Verbindungen im Hinblick Krebstherapeutika äußerst lohnend erscheinen. Weiterhin eröffnet die durch einen Farbumschlag der Lösung leicht feststellbare, einfache Deprotonierung dieser Rhenium-Komplexe den Weg zu ionischen Verbindungen mit neuen Eigenschaften. Die durchgeführten Umsetzungen zeigen die bemerkenswerte Reaktivität dieser Systeme gegenüber Halogenido- und Acetato-verbrückten metallorganischen Komplexen, von denen noch eine große Anzahl weiterer Dimere zur Verfügung steht. Ebenso ist eine Komplexbildung mit einfachen Metallsalzen denkbar wie einige Handversuche belegen.

Der erste erfolgreiche Einsatz von 1,4-*Bis*(4-nitrosophenyl)piperazin (**20**) als Brückenligand mit zwei getrennten Nitroso-Gruppen zeigt ebenso das nicht ausgeschöpfte Potential der *C*-Nitroso-Verbindungen bei der Ausbildung von *metal-organic-frameworks*. Die hohe Reaktivität, die die *para*-Amino-Funktion in **3** und **20** der Nitroso-Gruppe verleiht, macht eine Umsetzung mit vielen, typischerweise in diesem Sektor eingesetzten Bausteinen wie [PdCl₂(en)] (**42**) und [PtCl₂(en)] (**44**) möglich. Dies wird auch durch die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten von *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**3**) als Modellsystem für **20** belegt. Auf diesem Forschungsbereich mit *C*-Nitroso-Verbindungen gibt es noch einiges zu tun!

5. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	20	25g
Summenformel	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₂	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O
M [g/mol]	296.324	232.666
Kristallgröße [mm ³]	0.24 × 0.06 × 0.04	0.33 × 0.18 × 0.16
Farbe, Habitus	grünes Stäbchen	grüner Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	11.0562(3)	10.5993(8)
b [Å]	16.4121(6)	6.6575(6)
c [Å]	11.9365(4)	15.413(1)
α [°]	90	90
β [°]	98.862(2)	99.586(7)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-13 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 19 -14 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 10 -8 ≤ k ≤ 6 -19 ≤ l ≤ 19
V [Å ³]	2140.1(2)	1072.4(2)
Z	6	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.37956(8)	1.4411(2)
μ [mm ⁻¹]	0.095	0.333
F(000)	936	480
θ-Bereich [°]	3.41–25.34	3.90–26.34
Completeness to θ [%]	99.5	99.0
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	13973	4750
Unabhängige Reflexe	3903	2166
R _{int}	0.0438	0.0284
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0449 / 0.1064	0.0355 / 0.0766
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0793 / 0.1263	0.0631 / 0.0814
Daten / Restraints / Parameter	3903 / 0 / 298	2166 / 0 / 149
GooF	1.033	0.876
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.207 / 0.284	-0.205 / 0.176
Absorptionskorrektur	–	multi-scan
T _{min} / T _{max}	–	0.86553 / 0.94800
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn371	no010
CCDC	–	730546

Verbindung	25h	25i
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ CIN ₂ O	C ₁₄ H ₁₃ CIN ₂ O
M [g/mol]	246.692	260.719
Kristallgröße [mm ³]	0.16 × 0.13 × 0.02	0.21 × 0.04 × 0.04
Farbe, Habitus	grünes Plättchen	grünes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	9.9573(4)	8.9823(4)
b [Å]	15.3636(9)	8.3186(5)
c [Å]	8.3902(5)	17.5880(8)
α [°]	90	90
β [°]	112.380(3)	98.569(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -18 ≤ k ≤ 17 -10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 9 -21 ≤ l ≤ 21
V [Å ³]	1186.9(2)	1299.5(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.3806(2)	1.3326(2)
μ [mm ⁻¹]	0.305	0.283
F(000)	512	544
θ-Bereich [°]	3.45–25.37	3.36–25.36
Completeness to θ [%]	99.0	99.3
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	7202	8180
Unabhängige Reflexe	2151	2361
R _{int}	0.0420	0.0451
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0374 / 0.0871	0.0519 / 0.1288
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0580 / 0.0978	0.0745 / 0.1414
Daten / Restraints / Parameter	2151 / 0 / 159	2361 / 0 / 169
GooF	1.039	1.046
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.209 / 0.173	-0.173 / 0.255
Absorptionskorrektur	-	-
T _{min} / T _{max}	-	-
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn035	nn168
CCDC	730545	-

Verbindung	25j	25l
Summenformel	C ₁₆ H ₁₇ CIN ₂ O	C ₁₄ H ₁₃ CIN ₂ O
M [g/mol]	288.772	260.719
Kristallgröße [mm ³]	0.05 × 0.04 × 0.03	0.18 × 0.17 × 0.16
Farbe, Habitus	rotbrauner Block	grüner Block
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	6.0238(7)	7.8836(3)
b [Å]	10.987(1)	8.4774(3)
c [Å]	12.032(2)	10.9163(4)
α [°]	106.503(6)	88.943(2)
β [°]	99.281(5)	80.875(2)
γ [°]	103.631(6)	63.482(2)
Index Bereich	-6 ≤ h ≤ 6 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -14 ≤ l ≤ 14
V [Å ³]	719.4(2)	643.41(4)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.3331(3)	1.34577(8)
μ [mm ⁻¹]	0.263	0.286
F(000)	304	272
θ-Bereich [°]	3.15–23.43	3.38–27.47
Completeness to θ [%]	99.1	99.4
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	3873	5518
Unabhängige Reflexe	2097	2913
R _{int}	0.0393	0.0296
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0438 / 0.0944	0.0430 / 0.1018
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0726 / 0.1085	0.0674 / 0.1137
Daten / Restraints / Parameter	2097 / 0 / 188	2913 / 0 / 169
GooF	1.044	1.039
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.228 / 0.185	-0.326 / 0.237
Absorptionskorrektur	-	-
T _{min} / T _{max}	-	-
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn169	nn018
CCDC	-	-

Verbindung	25m	29a
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	C ₁₅ H ₈ Cl ₃ N ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	262.692	572.801
Kristallgröße [mm ³]	0.14 × 0.07 × 0.02	0.30 × 0.17 × 0.12
Farbe, Habitus	grünes Plättchen	dunkelroter Block
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	15.489(2)	8.8617(4)
b [Å]	10.5776(5)	10.5242(4)
c [Å]	7.4254(5)	11.0736(5)
α [°]	90	71.764(4)
β [°]	94.060(3)	66.851(4)
γ [°]	90	80.712(4)
Index Bereich	-17 ≤ h ≤ 17 -11 ≤ k ≤ 11 -8 ≤ l ≤ 8	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 13
V [Å ³]	1213.5(2)	901.03(7)
Z	4	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.4378(2)	2.1113(2)
μ [mm ⁻¹]	0.309	7.210
F(000)	544	540
θ-Bereich [°]	3.27–23.52	3.88–26.35
Completeness to θ [%]	99.3	99.3
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	6707	10164
Unabhängige Reflexe	1793	3644
R _{int}	0.0799	0.0304
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0386 / 0.0875	0.0207 / 0.0389
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0545 / 0.0969	0.0270 / 0.0395
Daten / Restraints / Parameter	1793 / 0 / 168	3644 / 0 / 230
Goof	1.040	0.965
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.236 / 0.170	-0.710 / 1.291
Absorptionskorrektur	-	multi-scan
T _{min} / T _{max}	-	0.17293 / 0.42100
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn394	mo196
CCDC	-	730547

Verbindung	29d	29g
Summenformel	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₅ N ₂ O ₄ Re	C ₁₅ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	657.732	538.356
Kristallgröße [mm ³]	0.23 × 0.22 × 0.14	0.17 × 0.08 × 0.02
Farbe, Habitus	brauner Block	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	9.2725(2)	9.0274(6)
b [Å]	10.1290(3)	9.7962(6)
c [Å]	11.1101(3)	10.4993(6)
α [°]	86.186(2)	109.377(5)
β [°]	85.363(2)	101.117(5)
γ [°]	79.818(2)	99.295(5)
Index Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12
V [Å ³]	1022.23(5)	833.58(9)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.1369(2)	2.1449(2)
μ [mm ⁻¹]	6.623	7.631
F(000)	624	508
θ-Bereich [°]	3.17–27.56	3.70–25.50
Completeness to θ [%]	99.2	99.0
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	22333	5764
Unabhängige Reflexe	4681	3069
R _{int}	0.0610	0.0587
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0399 / 0.1020	0.0442 / 0.0818
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0471 / 0.1064	0.0707 / 0.0876
Daten / Restraints / Parameter	4681 / 2 / 242	3069 / 0 / 219
Goof	1.045	0.909
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-2.413 / 2.055	-1.724 / 2.353
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.21780 / 0.39600	0.41523 / 0.86157
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn194	mo329
CCDC	730549	730550

Verbindung	29h	29k
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ Re	C ₃₄ H ₂₃ Cl ₂ N ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	552.383	780.670
Kristallgröße [mm ³]	0.11 × 0.10 × 0.09	0.34 × 0.29 × 0.13
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzes Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ /c
a [Å]	8.7538(2)	9.3497(6)
b [Å]	10.7319(2)	17.0484(8)
c [Å]	11.5246(3)	18.948(2)
α [°]	116.221(2)	90
β [°]	101.436(2)	98.834(5)
γ [°]	101.015(2)	90
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 9 -21 ≤ k ≤ 17 -21 ≤ l ≤ 23
V [Å ³]	902.91(4)	2984.4(3)
Z	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.03180(9)	1.7375(2)
μ [mm ⁻¹]	7.047	4.293
F(000)	524	1528
θ-Bereich [°]	3.28–27.52	3.84–26.34
Completeness to θ [%]	99.4	99.2
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	19819	15436
Unabhängige Reflexe	4122	6039
R _{int}	0.0389	0.0331
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0216 / 0.0445	0.0344 / 0.0768
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0257 / 0.0457	0.0616 / 0.0816
Daten / Restraints / Parameter	4122 / 0 / 231	6039 / 0 / 392
Goof	1.037	0.914
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.893 / 0.804	-1.002 / 1.626
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.36093 / 0.53000	0.43677 / 0.57200
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn307	mo345
CCDC	730548	-

Verbindung	29m	30a
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₅ Re	C ₁₅ H ₈ BrCl ₂ N ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	568.382	617.252
Kristallgröße [mm ³]	0.11 × 0.09 × 0.03	0.21 × 0.12 × 0.10
Farbe, Habitus	schwarzes Plättchen	rotbrauner Block
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	8.9089(2)	6.7690(1)
b [Å]	10.8536(2)	11.8210(2)
c [Å]	11.3196(2)	12.0653(3)
α [°]	99.127(1)	93.415(1)
β [°]	102.103(1)	105.141(2)
γ [°]	113.161(1)	102.050(1)
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15
V [Å ³]	947.90(3)	904.69(3)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.99142(6)	2.26594(8)
μ [mm ⁻¹]	6.720	9.241
F(000)	540	576
θ-Bereich [°]	3.30–27.50	3.20–26.41
Completeness to θ [%]	99.6	99.5
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	20955	17978
Unabhängige Reflexe	4350	3700
R _{int}	0.0300	0.0328
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0195 / 0.0414	0.0213 / 0.0478
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0228 / 0.0425	0.0236 / 0.0487
Daten / Restraints / Parameter	4350 / 0 / 240	3700 / 0 / 230
Goof	1.073	1.153
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.770 / 1.195	-0.851 / 0.586
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.62141 / 0.81700	0.23979 / 0.39700
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn175	mn097
CCDC	-	730551

Verbindung	30b	30c
Summenformel	C ₁₅ H ₈ Br ₂ ClN ₂ O ₄ Re	C ₁₅ H ₈ BrCl ₂ N ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	704.169	617.252
Kristallgröße [mm ³]	0.26 × 0.24 × 0.09	0.25 × 0.05 × 0.03
Farbe, Habitus	schwarzes Plättchen	rotbraunes Stäbchen
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	6.7419(3)	9.3226(3)
b [Å]	16.2240(4)	9.7630(3)
c [Å]	35.5830(9)	10.8976(3)
α [°]	90	111.346(2)
β [°]	90	98.926(2)
γ [°]	90	98.550(2)
Index Bereich	-0 ≤ h ≤ 8 -0 ≤ k ≤ 20 -0 ≤ l ≤ 44	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 14
V [Å ³]	3892.1(2)	889.66(5)
Z	8	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.4035(2)	2.3042(2)
μ [mm ⁻¹]	10.649	9.397
F(000)	2616	576
θ-Bereich [°]	3.97–26.33	3.34–27.50
Completeness to θ [%]	99.2	99.2
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	3957	19440
Unabhängige Reflexe	3957	4052
R _{int}	0.0000	0.0533
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0456 / 0.0991	0.0365 / 0.0848
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0866 / 0.1052	0.0479 / 0.0895
Daten / Restraints / Parameter	3957 / 0 / 227	4052 / 0 / 230
Goof	0.844	1.042
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.912 / 2.529	-1.102 / 3.575
Absorptionskorrektur	sphärisch	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.19730 / 0.21550	0.422 / 0.754
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn321	nn010
CCDC	-	-

Verbindung	30d	30e
Summenformel	C ₁₆ H ₁₀ BrCl ₄ N ₂ O ₄ Re	C ₁₅ H ₈ Br ₂ ClN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	702.183	661.703
Kristallgröße [mm ³]	0.24 × 0.18 × 0.15	0.28 × 0.25 × 0.08
Farbe, Habitus	blauer Block	blaues Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	9.3443(4)	8.0737(3)
b [Å]	10.1980(4)	8.1196(3)
c [Å]	11.3180(5)	27.507(2)
α [°]	86.080(4)	92.766(3)
β [°]	85.790(3)	90.134(3)
γ [°]	80.490(4)	90.109(3)
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 1 -33 ≤ l ≤ 33
V [Å ³]	1059.10(8)	1801.1(2)
Z	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.2019(2)	2.4403(2)
μ [mm ⁻¹]	8.152	11.354
F(000)	660	1224
θ-Bereich [°]	3.70–26.33	3.89–26.00
Completeness to θ [%]	99.2	97.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	10588	12798
Unabhängige Reflexe	4281	6870
R _{int}	0.0249	0.0362
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0359 / 0.0999	0.0619 / 0.1351
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0459 / 0.1031	0.0765 / 0.1398
Daten / Restraints / Parameter	4281 / 2 / 242	6870 / 0 / 454
Goof	1.055	1.103
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.812 / 2.558	-1.963 / 3.543
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.15528 / 0.29400	0.13318 / 0.40300
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo111	mo110
CCDC	730553	-

Verbindung	30g	30h
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ BrCl ₃ N ₂ O ₄ Re	C ₂₁ H ₂₃ BrClN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	667.739	668.982
Kristallgröße [mm ³]	0.16 × 0.08 × 0.03	0.19 × 0.16 × 0.13
Farbe, Habitus	schwarzes Plättchen	dunkelroter Block
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
a [Å]	25.7081(6)	6.7765(3)
b [Å]	10.0955(3)	11.9494(5)
c [Å]	17.5006(3)	15.5734(7)
α [°]	90	69.533(4)
β [°]	102.449(2)	88.258(4)
γ [°]	90	77.922(4)
Index Bereich	-32 ≤ h ≤ 32 -12 ≤ k ≤ 12 -21 ≤ l ≤ 22	-8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
V [Å ³]	4435.3(2)	1154.04(9)
Z	8	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.00002(8)	1.9252(2)
μ [mm ⁻¹]	7.665	7.141
F(000)	2512	644
θ-Bereich [°]	3.16–27.00	3.72–26.34
Completeness to θ [%]	99.6	98.9
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	40522	9553
Unabhängige Reflexe	4833	4655
R _{int}	0.0474	0.0282
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0371 / 0.0906	0.0240 / 0.0540
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0505 / 0.0993	0.0332 / 0.0572
Daten / Restraints / Parameter	4833 / 10 / 264	4655 / 0 / 228
GooF	1.060	1.026
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.513 / 1.675	-0.736 / 1.326
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.55014 / 0.79500	0.23965 / 0.39500
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn299	mo186
CCDC	730554	730552

Verbindung	30i	30j
Summenformel	C ₁₇ H ₁₃ BrClN ₂ O ₄ Re	C ₁₉ H ₁₇ BrClN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	610.860	638.913
Kristallgröße [mm ³]	0.19 × 0.09 × 0.04	0.20 × 0.04 × 0.04
Farbe, Habitus	rotbraunes Plättchen	schwarzes Stäbchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>
a [Å]	9.1865(5)	19.0081(8)
b [Å]	10.6130(5)	34.452(2)
c [Å]	10.7660(7)	10.2992(4)
α [°]	109.404(5)	90
β [°]	100.670(5)	109.670(2)
γ [°]	101.671(4)	90
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -12 ≤ l ≤ 12	-22 ≤ h ≤ 22 -41 ≤ k ≤ 41 -12 ≤ l ≤ 12
V [Å ³]	932.67(9)	6351.0(4)
Z	2	12
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.1752(2)	2.0046(2)
μ [mm ⁻¹]	8.824	7.780
F(000)	576	3648
θ-Bereich [°]	3.89–25.00	3.16–25.49
Completeness to θ [%]	98.5	98.8
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	7404	38187
Unabhängige Reflexe	3231	11375
R _{int}	0.0400	0.1175
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0304 / 0.0579	0.0421 / 0.0762
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0479 / 0.0615	0.0724 / 0.0858
Daten / Restraints / Parameter	3231 / 0 / 237	11375 / 2 / 769
Goof	0.937	0.943
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.054 / 1.445	-1.203 / 0.962
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.27521 / 0.70300	0.317 / 0.733
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo242	mn216
CCDC	-	-

Verbindung	30k	30l
Summenformel	C ₃₄ H ₂₃ BrClN ₂ O ₄ Re	C ₁₇ H ₁₃ BrClN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	825.121	610.860
Kristallgröße [mm ³]	0.22 × 0.14 × 0.13	0.32 × 0.17 × 0.08
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	9.2586(4)	16.1800(5)
b [Å]	17.1672(5)	6.5700(2)
c [Å]	19.0629(6)	18.8926(6)
α [°]	90	90
β [°]	97.589(3)	101.140(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 19 -7 ≤ k ≤ 7 -22 ≤ l ≤ 22
V [Å ³]	3003.4(2)	1970.5(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.8248(2)	2.0591(2)
μ [mm ⁻¹]	5.507	8.353
F(000)	1600	1152
θ-Bereich [°]	3.72–26.38	3.85–25.50
Completeness to θ [%]	99.0	99.3
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	15802	10437
Unabhängige Reflexe	6093	3628
R _{int}	0.0411	0.0292]
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0327 / 0.0516	0.0230 / 0.0447
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0660 / 0.0551	0.0384 / 0.0484
Daten / Restraints / Parameter	6093 / 0 / 420	3628 / 0 / 241
GooF	0.854	0.935
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.645 / 0.864	-0.832 / 1.001
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.39983 / 0.48900	0.16415 / 0.51300
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo343	mo241
CCDC	-	-

Verbindung	30m	31d
Summenformel	C ₁₆ H ₁₁ BrClN ₂ O ₅ Re	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ IN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	612.833	664.253
Kristallgröße [mm ³]	0.35 × 0.26 × 0.15	0.13 × 0.10 × 0.08
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzer Block
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	9.0205(4)	8.9953(2)
b [Å]	11.1095(5)	10.3105(2)
c [Å]	11.3804(6)	10.4680(2)
α [°]	99.015(4)	82.760(2)
β [°]	102.146(4)	65.760(2)
γ [°]	113.676(5)	81.503(2)
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 13
V [Å ³]	983.4(2)	873.25(3)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.0698(2)	2.52627(9)
μ [mm ⁻¹]	8.374	9.054
F(000)	576	612
θ-Bereich [°]	3.79–26.31	3.36–27.50
Completeness to θ [%]	99.6	99.7
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	8304	19192
Unabhängige Reflexe	3970	4017
R _{int}	0.0283	0.0350
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0249 / 0.0502	0.0247 / 0.0525
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0328 / 0.0515	0.0307 / 0.0548
Daten / Restraints / Parameter	3970 / 0 / 240	4017 / 0 / 230
Goof	0.964	1.064
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.144 / 1.016	-1.248 / 1.146
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.11410 / 0.28500	0.34668 / 0.48500
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo344	nn162
CCDC	-	-

Verbindung	35	36
Summenformel	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₃ IrN ₂ O	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₃ N ₂ ORh
M [g/mol]	628.999	539.687
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.09 × 0.07	0.20 × 0.03 × 0.02
Farbe, Habitus	schwarzes Stäbchen	schwarzes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	8.5109(3)	7.5406(5)
b [Å]	19.0116(7)	18.728(2)
c [Å]	16.0600(4)	16.097(1)
α [°]	90	90
β [°]	121.130(2)	108.671(7)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 9 -23 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 20	-5 ≤ h ≤ 8 -19 ≤ k ≤ 20 -17 ≤ l ≤ 17
V [Å ³]	2224.4(2)	2153.6(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.8783(2)	1.6645(2)
μ [mm ⁻¹]	6.379	1.182
F(000)	1216	1088
θ-Bereich [°]	3.93–26.35	4.14–23.20
Completeness to θ [%]	99.3	98.7
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	12368	7098
Unabhängige Reflexe	4507	3037
R _{int}	0.0365	0.0907
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0225 / 0.0404	0.0413 / 0.0391
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0537 / 0.0474	0.1386 / 0.0491
Daten / Restraints / Parameter	4507 / 0 / 267	3037 / 0 / 267
Goof	0.922	0.602
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.685 / 1.168	-0.481 / 0.608
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.44004 / 0.64000	0.71518 / 0.97700
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo249	no155
CCDC	-	-

Verbindung	39	41
Summenformel	C ₃₄ H ₂₃ Cl ₂ IrN ₄ O	C ₃₃ H ₂₇ Cl ₂ N ₂ OPPd
M [g/mol]	766.696	675.880
Kristallgröße [mm ³]	0.09 × 0.06 × 0.04	0.09 × 0.08 × 0.01
Farbe, Habitus	schwarzer Block	grünes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	13.6338(2)	9.9673(5)
b [Å]	9.2303(2)	10.5569(3)
c [Å]	23.0471(4)	14.2004(7)
α [°]	90	98.124(3)
β [°]	102.319(1)	102.267(2)
γ [°]	90	93.873(3)
Index Bereich	-16 ≤ h ≤ 16 -10 ≤ k ≤ 11 -26 ≤ l ≤ 27	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 11 -17 ≤ l ≤ 17
V [Å ³]	2833.56(9)	1438.1(2)
Z	4	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.79724(6)	1.5609(2)
μ [mm ⁻¹]	4.937	0.917
F(000)	1496	684
θ-Bereich [°]	3.20–25.36	3.18–25.35
Completeness to θ [%]	99.7	99.5
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	29861	9742
Unabhängige Reflexe	5177	5236
R _{int}	0.0507	0.0357
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0271 / 0.0659	0.0338 / 0.0659
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0332 / 0.0695	0.0504 / 0.0717
Daten / Restraints / Parameter	5177 / 0 / 379	5236 / 0 / 361
Goof	1.094	1.029
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.311 / 1.488	-0.486 / 0.476
Absorptionskorrektur	multi-scan	-
T _{min} / T _{max}	0.6539 / 0.8210	-
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn348	nn397
CCDC	-	-

Verbindung	46	47
Summenformel	C ₁₀ H ₇ NO ₂	C ₂₀ H ₂₁ ClIrNO ₂
M [g/mol]	173.168	535.056
Kristallgröße [mm ³]	0.47 × 0.35 × 0.14	0.15 × 0.04 × 0.02
Farbe, Habitus	gelbbraunes Plättchen	grünes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
a [Å]	5.4470(3)	15.7017(6)
b [Å]	9.1179(4)	8.5709(3)
c [Å]	15.6640(7)	13.9876(6)
α [°]	90	90
β [°]	101.770(5)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-6 ≤ h ≤ 6 -11 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 18 -10 ≤ k ≤ 10 -16 ≤ l ≤ 16
V [Å ³]	761.60(6)	1882.4(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.5103(2)	1.8880(2)
μ [mm ⁻¹]	0.107	7.247
F(000)	360	1032
θ-Bereich [°]	4.19–26.31	3.52–25.35
Completeness to θ [%]	99.4	99.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	4835	19155
Unabhängige Reflexe	1542	3437
R _{int}	0.0220	0.0526
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0337 / 0.0892	0.0364 / 0.0826
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0470 / 0.0947	0.0484 / 0.0887
Daten / Restraints / Parameter	1542 / 0 / 122	3437 / 1 / 231
Goof	1.003	1.119
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.208 / 0.212	-1.122 / 2.049
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.95498 / 0.99000	0.66692 / 0.86500
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mo284	ln693
CCDC	743233	743234

Verbindung	47'	47''
Summenformel	C ₂₀ H ₂₁ BrIrNO ₂	C ₂₀ H ₂₁ IrNO ₂
M [g/mol]	579.507	626.508
Kristallgröße [mm ³]	0.12 × 0.10 × 0.08	0.29 × 0.10 × 0.08
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzes Stäbchen
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	15.1579(4)	15.4996(2)
b [Å]	14.9971(3)	15.1594(3)
c [Å]	16.7820(4)	16.6856(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ h ≤ 18 -17 ≤ k ≤ 19 -18 ≤ l ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 8 -20 ≤ l ≤ 20
V [Å ³]	3815.0(2)	3920.5(2)
Z	8	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.01797(8)	2.12289(5)
μ [mm ⁻¹]	9.107	8.398
F(000)	2208	2352
θ-Bereich [°]	3.25–27.50	4.34–26.32
Completeness to θ [%]	99.6	99.4
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	26575	15627
Unabhängige Reflexe	4366	3957
R _{int}	0.0640	0.0300
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0297 / 0.0622	0.0249 / 0.0505
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0500 / 0.0685	0.0381 / 0.0523
Daten / Restraints / Parameter	4366 / 0 / 231	3957 / 0 / 226
GooF	1.044	0.934
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.556 / 1.551	-1.457 / 2.233
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.37191 / 0.48300	0.20892 / 0.51100
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	In399	no169
CCDC	743235	-

Verbindung	48	51a
Summenformel	C ₂₀ H ₂₁ ClNO ₂ Rh	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O
M [g/mol]	445.745	186.210
Kristallgröße [mm ³]	0.18 × 0.08 × 0.04	0.38 × 0.37 × 0.10
Farbe, Habitus	schwarzes Stäbchen	grünes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
a [Å]	15.783(2)	6.9095(4)
b [Å]	8.4060(5)	7.1053(4)
c [Å]	14.138(1)	9.3789(5)
α [°]	90	84.253(5)
β [°]	90	75.199(5)
γ [°]	90	78.704(5)
Index Bereich	-17 ≤ h ≤ 18 -9 ≤ k ≤ 9 -16 ≤ l ≤ 16	-8 ≤ h ≤ 8 -8 ≤ k ≤ 8 -11 ≤ l ≤ 11
V [Å ³]	1875.7(2)	435.94(4)
Z	4	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.5785(2)	1.4186(2)
μ [mm ⁻¹]	1.065	0.094
F(000)	904	196
θ-Bereich [°]	3.54–24.07	3.87–26.00
Completeness to θ [%]	99.5	99.4
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9761	4274
Unabhängige Reflexe	2959	1698
R _{int}	0.0707	0.0171
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0530 / 0.1199	0.0383 / 0.1076
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0635 / 0.1251	0.0509 / 0.1153
Daten / Restraints / Parameter	2959 / 2 / 267	1698 / 0 / 132
GooF	1.173	1.031
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.425 / 0.456	-0.212 / 0.304
Absorptionskorrektur	-	multi-scan
T _{min} / T _{max}	-	0.88072 / 0.99100
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn373	mo285
CCDC	743236	-

Verbindung	51c	52a
Summenformel	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₂ O ₄ Re
M [g/mol]	254.327	491.900
Kristallgröße [mm ³]	0.12 × 0.09 × 0.03	0.13 × 0.05 × 0.02
Farbe, Habitus	grünes Plättchen	rotes Stäbchen
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
a [Å]	7.0457(4)	9.8148(4)
b [Å]	9.8066(6)	11.3777(5)
c [Å]	10.4170(9)	25.928(2)
α [°]	110.330(4)	90
β [°]	90.860(3)	90
γ [°]	92.630(3)	90
Index Bereich	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 8 -10 ≤ k ≤ 14 -31 ≤ l ≤ 32
V [Å ³]	673.84(8)	2895.4(2)
Z	2	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.2535(2)	2.2569(2)
μ [mm ⁻¹]	0.079	8.597
F(000)	272	1856
θ-Bereich [°]	3.51–24.98	4.15–26.33
Completeness to θ [%]	98.1	99.3
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	4487	11646
Unabhängige Reflexe	2329	2928
R _{int}	0.0541	0.0772
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0762 / 0.1443	0.0301 / 0.0406
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.1353 / 0.1619	0.0725 / 0.0441
Daten / Restraints / Parameter	2329 / 0 / 178	2928 / 0 / 201
GooF	1.116	0.712
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.139 / 0.147	-1.082 / 1.114
Absorptionskorrektur	-	multi-scan
T _{min} / T _{max}	-	0.76794 / 0.84200
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn412	no147
CCDC	-	-

Verbindung	52b	52c
Summenformel	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₂ O ₄ Re	C ₂₂ H ₂₄ ClN ₂ O ₅ Re
M [g/mol]	505.927	618.096
Kristallgröße [mm ³]	0.31 × 0.06 × 0.06	0.34 × 0.08 × 0.05
Farbe, Habitus	schwarzes Stäbchen	rotes Stäbchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	20.2134(4)	9.384(2)
b [Å]	33.2882(9)	21.757(4)
c [Å]	9.6475(4)	12.543(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	116.24(2)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-23 ≤ h ≤ 25 -30 ≤ k ≤ 41 -11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 11 -27 ≤ k ≤ 25 -9 ≤ l ≤ 15
V [Å ³]	6491.5(3)	2297.0(11)
Z	16	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.0707(1)	1.7874(9)
μ [mm ⁻¹]	7.672	5.442
F(000)	3840	1208
θ-Bereich [°]	4.12–26.33	4.16–26.34
Completeness to θ [%]	99.5	99.4
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	11676	16761
Unabhängige Reflexe	3113	4661
R _{int}	0.0332	0.0376
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0177 / 0.0305	0.0239 / 0.0463
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0221 / 0.0308	0.0368 / 0.0478
Daten / Restraints / Parameter	3113 / 1 / 213	4661 / 0 / 286
Goof	0.925	0.910
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.606 / 0.724	-0.544 / 1.083
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.23969 / 0.63100	0.44524 / 0.76200
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Oxford XCalibur SapphireCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	no104	no129
CCDC	-	-

Verbindung	54a	54b
Summenformel	C ₂₁ H ₂₄ ClIrN ₂ O	C ₂₂ H ₂₆ ClIrN ₂ O
M [g/mol]	548.097	562.125
Kristallgröße [mm ³]	0.13 × 0.06 × 0.02	0.11 × 0.06 × 0.02
Farbe, Habitus	grünes Plättchen	grünes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pbca</i>
a [Å]	16.6019(8)	15.5880(2)
b [Å]	13.4539(6)	15.5088(2)
c [Å]	8.5650(4)	33.3507(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 16 -10 ≤ l ≤ 10	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -39 ≤ l ≤ 40
V [Å ³]	1913.1(2)	8062.6(2)
Z	4	16
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.9030(2)	1.85240(4)
μ [mm ⁻¹]	7.131	6.771
F(000)	1064	4384
θ-Bereich [°]	3.27–25.38	3.17–25.36
Completeness to θ [%]	99.5	99.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	20205	72675
Unabhängige Reflexe	3489	7365
R _{int}	0.0966	0.0731
R ₁ / wR ₂ [>2σ>(I)]	0.0346 / 0.0539	0.0347 / 0.0644
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0605 / 0.0594	0.0585 / 0.0706
Daten / Restraints / Parameter	3489 / 1 / 236	7365 / 0 / 489
Goof	1.018	1.028
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.763 / 1.260	-0.691 / 1.815
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.6204 / 0.8670	0.6332 / 0.8730
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn314	nn327
CCDC	-	-

Verbindung	54c	55a
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ ClIrN ₂ O	C ₂₁ H ₂₄ ClN ₂ ORh
M [g/mol]	616.216	458.787
Kristallgröße [mm ³]	0.13 × 0.10 × 0.04	0.16 × 0.09 × 0.01
Farbe, Habitus	schwarzes Plättchen	grünes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁
a [Å]	16.8624(5)	16.6611(5)
b [Å]	8.8092(3)	13.4597(4)
c [Å]	15.8415(5)	8.5375(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-21 ≤ h ≤ 21 -10 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 11	-20 ≤ h ≤ 20 -16 ≤ k ≤ 16 -10 ≤ l ≤ 10
V [Å ³]	2353.2(2)	1914.6(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.7394(2)	1.59168(9)
μ [mm ⁻¹]	5.808	1.044
F(000)	1216	936
θ-Bereich [°]	4.22–26.34	3.26–25.36
Completeness to θ [%]	99.4	99.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9196	23663
Unabhängige Reflexe	3597	3487
R _{int}	0.0549	0.0613
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0315 / 0.0647	0.0281 / 0.0563
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0437 / 0.0663	0.0393 / 0.0605
Daten / Restraints / Parameter	3597 / 1 / 280	3487 / 1 / 236
GooF	0.905	1.031
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.874 / 1.738	-0.334 / 0.618
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.60735 / 0.79300	0.898 / 0.990
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	no148	nn392
CCDC	-	-

Verbindung	56a	58''
Summenformel	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ ORu	C ₁₈ H ₂₅ I ₂ IrN ₂ O
M [g/mol]	492.404	731.430
Kristallgröße [mm ³]	0.15 × 0.05 × 0.01	0.12 × 0.12 × 0.02
Farbe, Habitus	rotes Stäbchen	rotes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
a [Å]	9.3819(2)	7.9489(3)
b [Å]	13.4716(3)	9.0509(3)
c [Å]	31.9580(6)	15.9243(5)
α [°]	90	78.197(2)
β [°]	94.195(1)	78.244(2)
γ [°]	90	67.466(2)
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 16 -37 ≤ l ≤ 38	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 10 -20 ≤ l ≤ 20
V [Å ³]	4028.3(2)	1025.82(6)
Z	8	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.62384(6)	2.3680(2)
μ [mm ⁻¹]	1.057	9.525
F(000)	2000	676
θ-Bereich [°]	3.18–25.34	3.26–26.99
Completeness to θ [%]	99.5	99.5
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	10948	8456
Unabhängige Reflexe	3661	4456
R _{int}	0.0344	0.0446
R ₁ / wR ₂ [>2σ>(I)]	0.0291 / 0.0580	0.0396 / 0.0936
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0470 / 0.0638	0.0477 / 0.0988
Daten / Restraints / Parameter	3661 / 0 / 245	4456 / 0 / 224
Goof	1.047	1.045
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.372 / 0.534	-1.944 / 2.302
Absorptionskorrektur	-	-
T _{min} / T _{max}	-	-
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn341	ln430
CCDC	-	-

Verbindung	59'	59''
Summenformel	C ₂₀ H ₂₉ Br ₂ IrN ₂ O	C ₂₀ H ₂₉ I ₂ IrN ₂ O
M [g/mol]	665.482	759.483
Kristallgröße [mm ³]	0.13 × 0.11 × 0.05	0.14 × 0.13 × 0.08
Farbe, Habitus	schwarzer Block	schwarzer Block
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	14.2625(3)	17.7739(4)
b [Å]	17.7027(4)	14.6803(4)
c [Å]	17.8783(3)	18.2883(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-18 ≤ h ≤ 18 -22 ≤ k ≤ 22 -22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 17 -22 ≤ l ≤ 22
V [Å ³]	4514.0(2)	4771.9(2)
Z	8	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.95848(7)	2.11433(9)
μ [mm ⁻¹]	9.467	8.195
F(000)	2544	2832
θ-Bereich [°]	3.24–27.00	3.20–25.34
Completeness to θ [%]	99.8	99.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9317	28920
Unabhängige Reflexe	4912	4350
R _{int}	0.0369	0.0617
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0375 / 0.0861	0.0290 / 0.0644
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0676 / 0.0978	0.0412 / 0.0701
Daten / Restraints / Parameter	4912 / 0 / 242	4350 / 0 / 242
Goof	1.024	1.118
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.258 / 1.387	-0.937 / 1.844
Absorptionskorrektur	-	-
T _{min} / T _{max}	-	-
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	In392	In658
CCDC	-	-

Verbindung	65	68
Summenformel	C ₈ H ₁₀ HgI ₂ N ₂ O	C ₁₆ H ₁₈ N ₂
M [g/mol]	604.577	238.328
Kristallgröße [mm ³]	0.25 × 0.17 × 0.02	0.25 × 0.23 × 0.11
Farbe, Habitus	rotbraunes Plättchen	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	8.3331(2)	8.6051(3)
b [Å]	19.8331(6)	8.4972(4)
c [Å]	7.8049(2)	17.884(2)
α [°]	90	90
β [°]	101.948(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -24 ≤ k ≤ 23 -9 ≤ l ≤ 9	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -22 ≤ l ≤ 21
V [Å ³]	1261.98(6)	1307.7(2)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	3.1821(2)	1.2106(2)
μ [mm ⁻¹]	17.062	0.072
F(000)	1064	512
θ-Bereich [°]	3.97–26.31	3.29–26.00
Completeness to θ [%]	96.1	99.0
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	7287	2335
Unabhängige Reflexe	2473	1277
R _{int}	0.0516	0.0217
R ₁ / wR ₂ [>2σ>(I)]	0.0261 / 0.0481	0.0425 / 0.1082
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0401 / 0.0498	0.0704 / 0.1259
Daten / Restraints / Parameter	2473 / 0 / 129	1277 / 0 / 82
GooF	0.904	1.023
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.184 / 1.008	-0.146 / 0.109
Absorptionskorrektur	analytisch	-
T _{min} / T _{max}	0.07649 / 0.70125	-
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	no003	ln370
CCDC	-	-

Verbindung	69 (DMF)	69 (CHCl ₃)
Summenformel	C ₄₂ H ₆₀ Cl ₄ Ir ₂ N ₆ O ₄	C ₈₂ H ₁₀₂ Cl ₃₆ Ir ₄ N ₈ O ₄
M [g/mol]	1239.208	3379.810
Kristallgröße [mm ³]	0.15 × 0.10 × 0.01	0.25 × 0.06 × 0.02
Farbe, Habitus	rotes Plättchen	violettes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> -1
a [Å]	17.4121(6)	15.6660(4)
b [Å]	8.7721(4)	17.5276(5)
c [Å]	16.3489(7)	23.5115(6)
α [°]	90	101.118(1)
β [°]	114.620(2)	95.346(2)
γ [°]	90	97.882(2)
Index Bereich	-20 ≤ h ≤ 20 -10 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -25 ≤ l ≤ 25
V [Å ³]	2270.1(2)	6227.3(3)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.8129(2)	1.80251(9)
μ [mm ⁻¹]	6.139	5.121
F(000)	1216	3272
θ-Bereich [°]	3.22–25.44	3.15–23.04
Completeness to θ [%]	99.3	99.1
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	27313	70571
Unabhängige Reflexe	4174	17274
R _{int}	0.0580	0.0546
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0248 / 0.0495	0.0496 / 0.1204
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0384 / 0.0542	0.0667 / 0.1299
Daten / Restraints / Parameter	4174 / 0 / 264	17274 / 0 / 1209
GooF	1.047	1.034
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.795 / 1.267	-1.797 / 1.596
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.636 / 0.940	0.595 / 0.904
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	mn159	mn049
CCDC	-	-

Verbindung	69'	69''
Summenformel	C ₄₂ H ₆₀ Br ₄ Ir ₂ N ₆ O ₄	C ₃₇ H ₄₈ Cl ₂ I ₄ Ir ₂ N ₄ O ₂
M [g/mol]	1417.014	1543.760
Kristallgröße [mm ³]	0.232 × 0.162 × 0.009	0.14 × 0.03 × 0.01
Farbe, Habitus	rotes Plättchen	schwarzes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
a [Å]	17.6768(9)	27.992(2)
b [Å]	8.9118(4)	11.4311(8)
c [Å]	16.3152(8)	14.4137(8)
α [°]	90	90
β [°]	114.758(6)	101.264(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ h ≤ 18 -10 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 19	-33 ≤ h ≤ 33 -13 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 17
V [Å ³]	2333.9(2)	4523.2(4)
Z	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.0164(2)	2.2670(2)
μ [mm ⁻¹]	9.166	8.761
F(000)	1360	2856
θ-Bereich [°]	4.15–24.50	3.35–25.37
Completeness to θ [%]	95	99.1
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	7527	28982
Unabhängige Reflexe	3693	4118
R _{int}	0.0582	0.0969
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0381 / 0.0575	0.0394 / 0.0713
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0778 / 0.0614	0.0643 / 0.0779
Daten / Restraints / Parameter	3693 / 0 / 264	4118 / 0 / 222
GooF	0.801	1.049
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-1.233 / 1.648	-0.632 / 0.707
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T _{min} / T _{max}	0.30350 / 0.92300	0.7026 / 0.9170
Diffraktometer	Oxford XCalibur SapphireCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	no217	nn458
CCDC	-	-

Verbindung	70	71
Summenformel	C ₄₂ H ₆₀ Cl ₄ N ₆ O ₄ Rh	C ₈ H ₈ Hgl ₂ N ₂ O
M [g/mol]	1060.586	602.560
Kristallgröße [mm ³]	0.08 × 0.07 × 0.02	0.10 × 0.04 × 0.01
Farbe, Habitus	rotes Plättchen	oranges Plättchen
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>
a [Å]	17.5069(4)	16.9349(4)
b [Å]	8.6876(2)	7.4017(2)
c [Å]	16.3948(4)	19.3975(6)
α [°]	90	90
β [°]	114.548(1)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-22 ≤ h ≤ 22 -11 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21	-20 ≤ h ≤ 19 -8 ≤ k ≤ 8 -23 ≤ l ≤ 21
V [Å ³]	2268.15(9)	2431.4(2)
Z	2	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.55296(6)	3.2922(2)
μ [mm ⁻¹]	1.011	17.711
F(000)	1088	2112
θ-Bereich [°]	3.23–27.49	3.18–25.34
Completeness to θ [%]	99.7	99.6
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	18090	23529
Unabhängige Reflexe	5187	2216
R _{int}	0.0450	0.0520
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0325 / 0.0644	0.0265 / 0.0546
R ₁ / wR ₂ [alle Reflexe]	0.0523 / 0.0712	0.0353 / 0.0586
Daten / Restraints / Parameter	5187 / 0 / 264	2216 / 0 / 127
GooF	1.069	1.049
min. / max. ρ _e [e/Å ³]	-0.597 / 0.909	-1.858 / 1.748
Absorptionskorrektur	-	multi-scan
T _{min} / T _{max}	-	0.621 / 0.838
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97
Messcode	nn473	nn402
CCDC	-	-

6. Verzeichnisse

6.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Erste synthetisierte C-Nitroso-Verbindungen aus dem Jahr 1874.	1
Abbildung 1.2: Damalige Grenzstrukturen von C-Nitroso-Dimeren (1940). ^[15, 16]	2
Abbildung 1.3: Erste Molekülstrukturen von dimeren, aromatischen C-Nitroso-Verbindungen. ^[18, 19]	3
Abbildung 1.4: Gleichgewicht der Dimerisierung von Nitroso- zu <i>cis-trans</i> Azodioxo- oder Dioxodiazin-Verbindungen. ^[35, 36]	4
Abbildung 1.5: Beispiele für Einsatzmöglichkeiten von Nitroso-Verbindungen in der organischen Synthese. ^[99]	10
Abbildung 1.6: Übersicht der Koordinationsmodi von Nitroso-Gruppen nach LEE <i>et al.</i> ^[127]	12
Abbildung 1.7: Grundtypen der eingesetzten, neuen Amin-funktionalisierten C-Nitroso-Liganden.	13
Abbildung 1.8: Eingesetzte einzählige bzw. verbrückende C-Nitroso-Verbindungen.....	14
Abbildung 2.1: Vor 2007 darstellbare Verbindungen mit 2-Nitroso- <i>N</i> -arylanilin-Funktion. ^[159, 160] ..	15
Abbildung 2.2: Molekülstrukturen von 25g–i im Kristall ohne Wasserstoffbrücken und mit Wasserstoffbrücken.....	18
Abbildung 2.3: Molekülstrukturen von 25j, l und m im Kristall ohne Wasserstoffbrücken und mit Wasserstoffbrücken.	19
Abbildung 2.4: ¹ H-NMR-Spektrum von 25d als typischer Vertreter der 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25a–m (CDCl ₃).	21
Abbildung 2.5: ¹³ C-NMR-Spektrum von 25d als typischer Vertreter der 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25a–m bei Raumtemperatur (A, CDCl ₃) und bei –60°C (B, CD ₂ Cl ₂).	23
Abbildung 2.6: Ladungsverschiebung von der Methoxy- zur Nitroso-Gruppe in 25m als Grund der eingeschränkten Rotation um die C-N-Bindung (Mesomerie zwischen benzoider und chinoider Struktur).	24
Abbildung 2.7: IR-Spektrum von 25d (in KBr) im <i>Fingerprint</i> -Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungen 25a–m	25
Abbildung 2.8: UV/Vis Spektrum von 25a (CH ₂ Cl ₂) als Beispiel für die Verbindungen 25a–m	26
Abbildung 2.9: Carbonyl-Bereich in den IR-Schwingungsspektren (THF) von Re(CO) ₅ Br (27), Re(CO) ₃ BrTHF ₂ (27') und 30g	28
Abbildung 2.10: Enantiomerenpaar mit Wasserstoffbrücken im Kristall von 29h	29
Abbildung 2.11: Molekülstrukturen von 29a, d, g, h, k und m und 30a und b im Kristall.	30
Abbildung 2.12: Molekülstrukturen von 30c–e und g–k im Kristall.....	31
Abbildung 2.13: Molekülstrukturen von 30l–m und 31d im Kristall.....	32

Abbildung 2.14: HMQC- (A) und HMBC-Spektrum (B) von 30e als typisches Beispiel für die Komplexreihen 29 , 30 und 31	40
Abbildung 2.15: IR-Spektrum von 30h (KBr) im <i>Fingerprint</i> -Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungsreihen 29–31	42
Abbildung 2.16: UV/Vis-Spektren von 25d und 29d (CH ₂ Cl ₂).....	43
Abbildung 2.17: Fluoreszenz-Spektren von 29a , d , g , h (CH ₂ Cl ₂) bei Anregung an ihrem Absorptionsmaximum um 550 nm (A) und Fluoreszenz-Spektren von Ligand 25d ($\lambda_{\text{ex}} = 312$ nm) und seinem Komplex 29d ($\lambda_{\text{ex}} = 322$ nm) (B).	43
Abbildung 2.18: Konzentrations- (A) und zeitabhängiger Einfluss (B) von 29a , d und 30g , h auf die Proliferation von Melanom-Zellen des Typs A375 und Leukämie-Zellen des Typs K562. Zur Bestimmung des cytostatischen Effekts kam ein MTT-Assay für A375 und eine Trypanblau Färbung für K562 zum Einsatz. ^[194]	46
Abbildung 2.19: Ausgewählte Fluoreszenz-Mikroskopfelder der AO/EB-Doppelfärbung (A) und DAPI Färbung (B) von K562 nach 72 h Exposition für die angegebenen Komplexe und Konzentrationen. Pfeile bei B zeigen Zellen mit fragmentiertem Zellkern. ^[194]	49
Abbildung 2.20: Molekülstrukturen von 35 und 36 im Kristall.....	52
Abbildung 2.21: ¹ H-NMR-Spektrum von 35 bei Raumtemperatur (A, CD ₂ Cl ₂) und bei –60 °C (B, CD ₂ Cl ₂).....	55
Abbildung 2.22: IR-Spektrum von 35 (KBr) im <i>Fingerprint</i> -Bereich als typisches Beispiel für die Verbindungen 35–37	56
Abbildung 2.23: Molekülstruktur von 39 im Kristall.....	59
Abbildung 2.24: IR-Spektrum von 39 (KBr) im <i>Fingerprint</i> -Bereich.....	61
Abbildung 2.25: Molekülstruktur von 41 im Kristall.....	63
Abbildung 2.26: Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von 41 im DEI-Modus.....	66
Abbildung 2.27: Ausgewählter Bereich des HMQC- (A) und des HMBC-Spektrums (B) von 45 ((CD ₃) ₂ SO).....	70
Abbildung 2.28: Molekülstrukturen von 47 , 47' , 47'' und 48 im Kristall.....	73
Abbildung 2.29: Molekülstrukturen von 46 und 51a , c im Kristall ohne Wasserstoffbrücken und mit Wasserstoffbrücken.....	75
Abbildung 2.30: Tautomeren-Gleichgewicht zwischen 1-Nitroso-2-naphthol und 1,2-Naphthoquinon-1-oxim.....	76
Abbildung 2.31: Ausgewählter Bereich der ¹ H- und ¹³ C-NMR Spektren von 46 (A, C; CDCl ₃) und 51a (B, D; CDCl ₃) bei Raumtemperatur.....	79
Abbildung 2.32: Molekülstrukturen von 52a–c im Kristall.....	82
Abbildung 2.33: UV/Vis-Spektren von 51a und 52a (CH ₂ Cl ₂).....	87

Abbildung 2.34:	Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von 52a im FAB ⁺ -Modus.....	88
Abbildung 2.35:	Molekülstrukturen von 54a–c , 55a im Kristall.....	91
Abbildung 2.36:	Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall von 54a (π - π -stacking: rot; Wasserstoffbrücke: gestrichelt).....	94
Abbildung 2.37:	Molekülstruktur von 56a im Kristall.....	95
Abbildung 2.38:	Ausgewählter Bereich des HMQC- (A) und des HMBC-Spektrums (B) von 54a (CD ₂ Cl ₂).....	98
Abbildung 2.39:	UV/Vis-Spektren von 51a , 54a und 56a (CH ₂ Cl ₂).....	101
Abbildung 2.40:	Molekülstrukturen von 58' , 59' und 59'' im Kristall.....	103
Abbildung 2.41:	Ausgewählter Bereich der ¹ H- und ¹³ C-NMR Spektren von 62 (A, C; (CD ₃) ₂ SO) und 63 (B, D; (CD ₃) ₂ SO)) bei Raumtemperatur.....	107
Abbildung 2.42:	Ausgewählter Bereich des Massenspektrums von 63 im FAB ⁺ -Modus.....	108
Abbildung 2.43:	Molekülstruktur von 65 im Kristall. (oben: asymmetrische Einheit, unten: Kettenstruktur im Kristall).....	110
Abbildung 2.44:	IR-Spektren von 3 und 65 (in KBr).....	112
Abbildung 2.45:	Molekülstruktur von 68 im Kristall.....	114
Abbildung 2.46:	Molekülstruktur von 20 im Kristall.....	115
Abbildung 2.47:	Ausgewählter Bereich der ¹ H- (A, B; (CD ₃) ₂ SO) und ¹³ C-NMR Spektren (C, D: CD ₂ Cl ₂ ; E: Festkörper) von 20 bei Raumtemperatur (A, C, E) und bei -60 °C (B, D).....	118
Abbildung 2.48:	Molekülstrukturen von 69 bei Kristallisation aus DMF und aus CHCl ₃	121
Abbildung 2.49:	Molekülstrukturen von 69' , 69'' und 70 im Kristall.....	123
Abbildung 2.50:	Ausgewählter Bereich der ¹³ C-Festkörper-NMR-Spektren von 69 (B) und 69'' (C) sowie 20 (A) (zum Vergleich) bei Raumtemperatur.....	127
Abbildung 2.51:	Molekülstruktur von 71 im Kristall. (oben: asymmetrische Einheit, unten: Kettenstruktur im Kristall).....	130
Abbildung 4.1:	Grundtypen der eingesetzten Amin-funktionalisierten Chelatliganden und einzähligen Liganden.....	233
Abbildung 4.2:	Dargestellte 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25a–m mit Molekülstrukturen von 25g , l , j , m	234
Abbildung 4.3:	Dargestellte 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c sowie Molekülstrukturen von 51a , c	238

6.2. Schemataverzeichnis

Schema 1.1: Nitrosierung von tertiären aromatischen Aminen nach BAYER am Beispiel der Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl-4-nitrosoanilin (3). ^[3, 46]	5
Schema 1.2: Milde Nitrosierung von Anisol (10) zu 1-Methoxy-4-nitrosobenzol (11) nach BOSCH und KOCHI. ^[49]	6
Schema 1.3: Beispiel der Umsetzung von Organozinnverbindungen zur Nitroso-Verbindung nach EABORN. ^[52]	6
Schema 1.4: Synthese von C-Nitroso-Verbindungen durch Addition von Nitrosylhalogeniden an C=C Doppelbindungen.	7
Schema 1.5: Beispiel für die gezielte Oxidation eines sterisch gehinderten Anilins zum Nitroso-Derivat durch <i>m</i> -CPBA. ^[70]	7
Schema 1.6: Photochemische Reduktion eines <i>o</i> -Nitro- <i>N</i> -methylanilins zu einem <i>o</i> -Nitrosoanilin nach McMAHON. ^[95]	8
Schema 1.7: EHRLICH-SACHS-Reaktion (1899). ^[97]	9
Schema 2.1: Darstellung der 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25a–m	16
Schema 2.2: Umsetzung von 25a–m mit [Re(CO) ₅ X] (X = Cl (26), Br (27), I (28)) zu 29–31	27
Schema 2.3: Umsetzungen von 25a mit [MCl ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)) zu 35–37	51
Schema 2.4: Umsetzung von 25a mit <i>Bis</i> [μ ₂ -chlorido- <i>bis</i> (2-(2-pyridyl)phenylido-κ ² C, <i>N</i>)-iridium(III)] (38) zu 39	57
Schema 2.5: Umsetzung von 25a mit [Pd(μ ₂ -OAc)P(<i>o</i> -benzyl)(<i>o</i> -tolyl) ₂] ₂ (40) zu 41	62
Schema 2.6: Umsetzung von 25a mit [PdCl ₂ (en)] (42) zu 43	67
Schema 2.7: Umsetzung von 25a mit [PtCl ₂ (en)] (44) zu 45	68
Schema 2.8: Umsetzung von 46 mit [IrX ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (X = Cl (32), Br (32'), I (32'')) sowie [MCl ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Rh (33), Ru (34)) zu 47 , 47' und 47'' sowie 48 und 49 . ^[231, 232]	72
Schema 2.9: Darstellung der 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthaline 51a–c aus 46 und den primären Aminen 50a–c . ^[234, 238]	74
Schema 2.10: Umsetzung von 51a–c mit [Re(CO) ₅ X] (X = Cl (26), Br (27)) zu 52a–c und 53a	81
Schema 2.11: Umsetzung von 51a–c mit [MCl ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)) zu 54a–c , 55a und 56a	89
Schema 2.12: Umsetzung von 3 und 57 mit [MX ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir, X = Cl (32), Br (32'), I (32''); M = Rh, X = Cl (33) zu 58–61 . ^[231]	102
Schema 2.13: Umsetzung von 3 mit [PdCl ₂ (en)] (42) zu 62	104

Schema 2.14: Umsetzung von 3 mit [PtCl ₂ (en)] (44) zu 63	104
Schema 2.15: Umsetzung von 3 mit HgI ₂ (64) zum polymeren 65 . ^[256, 257]	109
Schema 2.16: Darstellung von 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin (20).....	113
Schema 2.17: Umsetzung von 20 mit [MX ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir, X = Cl (32), Br (32'), I (32''); M = Rh, X = Cl (33)) zu 69–69'' und 70	120
Schema 2.18: Umsetzung von 20 mit HgI ₂ (64) zum polymeren 71	129
Schema 4.1: Umsetzung von 25a–m mit [Re(CO) ₅ X] (X = Cl (26), Br (27), I (28)) zu 29–31 sowie Molekülstrukturen von 29a, k, 30l, m, 31d	235
Schema 4.2: Umsetzung von 25a mit [MCl ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)), [IrCl(2-PyrPh) ₂] ₂ (38) und [Pd(μ ₂ -OAc)P(<i>o</i> -benzyl)(<i>o</i> -tolyl) ₂] ₂ (40) zu 35–37, 39 und 41 sowie Molekülstrukturen von 36, 39, 41	236
Schema 4.3: Umsetzung von 25a mit [PdCl ₂ (en)] (42) und [PtCl ₂ (en)] (44) zu 43 bzw. 45	237
Schema 4.4: Umsetzung von 51a–c mit [Re(CO) ₅ X] (X = Cl (26), Br (27)) zu 52a–c und 53a sowie Molekülstrukturen von 52a, c	238
Schema 4.5: Umsetzung von 51a–c mit [MCl ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir (32), Rh (33), Ru (34)) zu 54a–c, 55a und 56a sowie Molekülstrukturen von 54b und 56a	239
Schema 4.6: Umsetzung von 3 mit [PdCl ₂ (en)] (42) und [PtCl ₂ (en)] (44) zu 62 bzw. 63	240
Schema 4.7: Umsetzung von 3 mit HgI ₂ (64) zu 65 und Molekülstruktur von 65	240
Schema 4.8: Umsetzung von 20 mit [MX ₂ (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂] (M = Ir, X = Cl (32), Br (32'), I (32''); M = Rh, X = Cl (33)) zu 69–69'' und 70 mit ihren Molekülstrukturen.....	241
Schema 4.9: Umsetzung von 20 mit HgI ₂ (64) zu 71 mit Molekülstruktur des Polymers.....	241

6.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 25g–j, l und m	17
Tabelle 2.2: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von 25g–j, l und m im Kristall.	20
Tabelle 2.3: Ausgewählte ¹ H-NMR Daten [ppm] von 25a–m bei Raumtemperatur (CDCl ₃).	22
Tabelle 2.4: Ausgewählte ¹³ C-NMR [ppm] Daten von 25a–m bei Raumtemperatur (CDCl ₃).	22
Tabelle 2.5: UV/Vis Absorptionen von 25a–m (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} [nm] (ε [L/mol cm]).	25
Tabelle 2.6: Kristallsysteme und Raumgruppen in den Komplexreihen 29, 30 und 31	29
Tabelle 2.7: Wasserstoffbrückenbindungen in den Komplexreihen 29, 30 und 31 im Kristall.	33
Tabelle 2.8: Ausgewählte Daten parallel angeordneter Ringsysteme in den Komplexen 29, 30 und 31 (Abstände und Parallelverschiebungen [Å]).	34
Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in den Komplexreihen 29, 30 und 31 sowie in den entsprechenden 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25 (zum Vergleich).	35
Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] in den Komplexreihen 29, 30 und 31 sowie in den entsprechenden 2-Nitroso- <i>N</i> -arylaniline 25 (zum Vergleich). ...	36
Tabelle 2.11: Ausgewählte ¹ H-NMR Daten [ppm] für die Komplexreihen 29, 30 und 31	38
Tabelle 2.12: Ausgewählte ¹³ C-NMR Daten [ppm] für die Komplexreihen 29, 30 und 31	39
Tabelle 2.13: ν(CO)-Daten [cm ⁻¹] in den IR-Spektren (CH ₂ Cl ₂) der Edukte 26–28 und Produkte in den Komplexreihen 29–31	41
Tabelle 2.14: UV/Vis Absorptionsdaten von 25d und der Komplexreihen 29–31 (CH ₂ Cl ₂ , λ _{max} [nm], ε[L/mol cm]) und Fluoreszenzdaten von 25d, 29a, d, g, h und 30a, d, g, h (CH ₂ Cl ₂ , λ _{max} [nm]).	44
Tabelle 2.15: IC ₅₀ -Konzentrationen [μM] von 29a, d und 30g, h gemessen nach 48 h Expositionszeit. ^[194]	47
Tabelle 2.16: Zellzustand [%] nach 48 h Exposition von A375 für 29a, d und 30g, h . ^[194]	47
Tabelle 2.17: Zellzustand [%] nach 72 h Exposition von K562 für 29a, d, 30g, h und 25a, d, g, h . ^[194]	48
Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 35 und 36 sowie den Mittelwerten entsprechender Daten von 25g–i (zum Vergleich).	52
Tabelle 2.19: Ausgewählte NMR Daten [ppm] der Verbindungen 35 und 36 sowie 25a (zum Vergleich) (CD ₂ Cl ₂).	54
Tabelle 2.20: Ausgewählte Daten in den IR-Spektren [cm ⁻¹] der Verbindungen 35–37 (KBr).	56
Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 39	59
Tabelle 2.22: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von 39 sowie 25a (zum Vergleich) (CD ₂ Cl ₂).	60

Tabelle 2.23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 41 sowie 42 ^[159] und den entsprechenden Mittelwerten von 25g-i (zum Vergleich).	63
Tabelle 2.24: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von 41 und 25a (zum Vergleich) (CH ₂ Cl ₂).	65
Tabelle 2.25: NMR Daten [ppm] von 43, 45 und 25a (zum Vergleich) ((CD ₃) ₂ SO).	69
Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 46 und 51a, c	76
Tabelle 2.27: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von 46 und 51a und c im Kristall.	77
Tabelle 2.28: Ausgewählte NMR Daten [ppm] der Verbindungen 51a-c und 46 (zum Vergleich) (CDCl ₃).	78
Tabelle 2.29: UV/Vis Absorptionen von 51a-c (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} [nm] (ε [L/mol cm]).	80
Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 52a-c und 51a, c (zum Vergleich).	83
Tabelle 2.31: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von 52a-c im Kristall.	84
Tabelle 2.32: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von 52a-c und 53a ((CD ₃) ₂ CO) sowie 51a-c (CDCl ₃) (zum Vergleich).	85
Tabelle 2.33: ν(CO)-Daten [cm ⁻¹] in den IR-Spektren (CH ₂ Cl ₂) der Komplexe 52a-c und 53a sowie der Edukte 26 und 27 (zum Vergleich).	86
Tabelle 2.34: UV/Vis Absorptionsdaten von 52a-c und 53a (CH ₂ Cl ₂ , λ _{max} [nm], ε[L/mol cm]).	88
Tabelle 2.35: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 54a-c und 55a sowie 51a und c und der Komplexreihe 47 und 48 (zum Vergleich).	92
Tabelle 2.36: Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von 54a-c und 55a im Kristall.	93
Tabelle 2.37: Ausgewählte Daten parallel angeordneter Ringsysteme in den Komplexen 54a-c und 55a (Abstände [Å] und Winkel [°]).	94
Tabelle 2.38: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 56a	95
Tabelle 2.39: Ausgewählte NMR Daten [ppm] von 54a-c, 55a und 56a (CD ₂ Cl ₂) sowie 51a-c (CDCl ₃) (zum Vergleich).	97
Tabelle 2.40: UV/Vis-Absorptionsdaten von 54a-c, 55a und 56a (CH ₂ Cl ₂ , λ _{max} [nm], ε[L/mol cm], sh = Schulter, br = breit).	100
Tabelle 2.41: NMR Daten [ppm] von 62 und 63 ((CD ₃) ₂ SO) sowie 42 und 44 ((CD ₃) ₂ SO) und 3 (CDCl ₃) (zum Vergleich).	105
Tabelle 2.42: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 65	110
Tabelle 2.43: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 68	114
Tabelle 2.44: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der beiden Konformere von 20 (getrennt nach Wannen- und Sesselkonformation des Piperazinrings).	115
Tabelle 2.45: NMR Daten [ppm] von 20 bei Raumtemperatur ((CD ₃) ₂ SO), bei -60 °C (CD ₂ Cl ₂) und im Festkörper sowie 68 bei Raumtemperatur (CDCl ₃) (zum Vergleich).	117

Tabelle 2.46: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe 69–69‘‘ und 70 mit Angabe der Konformation des Piperazinrings (mit Ligand 20 und ähnlichen einkernigen Komplexen (58–61) ^[231] zum Vergleich).	122
Tabelle 2.47: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] zwischen den Ebenen des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und des Aromaten des NO-Liganden in 69–70 ..	124
Tabelle 2.48: ¹³ C-Festkörper-NMR Daten [ppm] von 69–69‘‘ und 70 sowie 20 (zum Vergleich) bei Raumtemperatur.	126
Tabelle 2.49: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 71	130
Tabelle 3.1: Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.	138

6.4. Literaturverzeichnis

- [1] V. Meyer, J. Locher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 670–675.
- [2] V. Meyer, J. Locher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 1506–1510.
- [3] A. Baeyer, H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 809–811.
- [4] A. Baeyer, H. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 963–968.
- [5] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, 7, 1638–1640.
- [6] O. Piloty, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 218–220.
- [7] O. Piloty, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 452–457.
- [8] O. Piloty, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3090–3093.
- [9] O. Piloty, A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3093–3101.
- [10] O. Piloty, H. Steinbock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3101–3117.
- [11] E. Bamberger, A. Rising, *Liebigs Ann. Chem.* **1901**, 316, 292–310.
- [12] E. Bamberger, R. Seligman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 685–700.
- [13] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3225–3237.
- [14] E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 747–747.
- [15] T. W. J. Taylor, W. Baker, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1937**, 213–217.
- [16] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., Cornell University Press, New York, **1940**, 8–12.
- [17] M. Szwarc, *Proc. R. Soc. London, A* **1949**, 198, 267–284.
- [18] C. P. Fenimore, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3226–3231.
- [19] C. Darwin, D. C. Hodgkin, *Nature* **1950**, 166, 827–828.
- [20] I. Halasz, E. Mestrovic, H. Cicak, Z. Mihalic, H. Vancik, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8461–8467.
- [21] B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4190–4196.
- [22] B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1670–1675.
- [23] M. Van Meerssche, G. Germain, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1959**, 68, 244–257.
- [24] H. Dietrich, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3686–3690.
- [25] V. von Keussler, W. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 614–623.
- [26] R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1460–1466.
- [27] J. P. Snyder, M. L. Heyman, E. N. Suci, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1395–1405.
- [28] R. D. Harcourt, F. L. Skrezenek, B. G. Gowenlock, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1993**, 284, 87–94.

- [29] W. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 302–313.
- [30] H. J. Talberg, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 743–751.
- [31] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Sik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 191–197.
- [32] B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrell, I. Prokes, J. R. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1904–1911.
- [33] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1243.
- [34] R. Glaser, R. K. Murmann, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1047–1058.
- [35] J. Lee, L. Chen, A. H. West, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1019–1066.
- [36] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3315–3340.
- [37] H. Vančik, V. Simunic-Meznaric, I. Caleta, E. Mestrovic, S. Milovac, K. Mlinaric-Majerski, J. Veljkovic, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1576–1580.
- [38] I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Mestrovic, J. Plavec, G. Mali, V. Smrecki, H. Vancik, *J. Mol. Struct.* **2009**, *918*, 19–25.
- [39] O. Touster, *Org. React.* **1953**, *7*, 327.
- [40] J. H. Boyer, *Methodes of Formation of the Nitroso Group and Its Reactions in the Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups.*, Part 1, Interscience, New York, **1969**, 215–299.
- [41] H. Metzger, H. Meier, *Methoden der Organischen Chemie*, Band X/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1971**, 891–1016.
- [42] W. Seidenfaden, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1971**, 1017–1090.
- [43] R. G. Coombes, *Compr. Org. Chem.* **1979**, *2*, 305–317.
- [44] S. R. Sandler, W. Karo, *Organic Functional Group Preparations*, 2nd ed., Volume 2, Chapter 16, Academic Press, Orlando, **1986**.
- [45] D. L. H. Williams, *Nitrosation*, Chapters 2 and 3, Cambridge University Press, U.K., **1988**.
- [46] A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, *Comprehensive Functional Group Transformation*, Pergamon Press, London, **1995**.
- [47] R. Adams, G. H. Coleman, *Organic Synthesis*, Collective Volume 1, Wiley & Sons, New York, **1941**, 214.
- [48] O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2991–2995.
- [49] J. J. D'Amico, C. C. Tung, L. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5957–5963.
- [50] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5573–5586.
- [51] J. M. Kauffman, J. Green, M. S. Cohen, M. M. Fein, E. L. Cottrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4210–4211.
- [52] L. I. Zakharkin, G. G. Zhigareva, *J. Gen. Chem. USSR* **1975**, *45* (Engl. Transl.), 1268.

- [53] E. H. Bartlett, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1717.
- [54] E. C. Taylor, R. H. Danforth, A. McKillop, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2088–2089.
- [55] L. Birkofer, M. Franz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3062–3068.
- [56] L. J. Beckham, W. A. Fessler, M. A. Kise, *Chem. Rev.* **1951**, *48*, 319–396.
- [57] P. P. Kadzyauskas, S. Z. Nikolai, *Russ. Chem. Rev.* **1968**, *37*, 543–550.
- [58] M. A. Samartsev, K. A. Ogloblin, *Russ. J. Org. Chem.* **1965**, *1*, 29.
- [59] K. A. Ogloblin, M. A. Samartsev, *Russ. J. Org. Chem.* **1965**, *1*, 864.
- [60] D. M. Kunovskaya, K. A. Ogloblin, *J. Org. Chem. USSR* **1974**, *10*, 983.
- [61] B. W. Ponder, P. W. Wheat, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 543–548.
- [62] N. Zyk, A. Gavrilova, E. Nesterov, A. Khlobystov, N. Zefirov, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 191–192.
- [63] L. K. Ivan, *et al.*, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 554–575.
- [64] H. Z. Caro, *Angew. Chem.* **1898**, *11*, 845–846.
- [65] A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim.* **1955**, *74*.
- [66] W. J. Mijs, S. E. Hoeskstra, R. M. Ulmann, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim.* **1958**, *77*, 746.
- [67] K. Hirota, H. A. Itano, *J. Biol. Chem.* **1978**, *253*, 3477–3481.
- [68] R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3454–3456.
- [69] J. W. Gorrod, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 6155–6158.
- [70] S. J. Wratten, H. Fujiwara, R. T. Solsten, *J. Agric. Food Chem.* **1987**, *35*, 484–491.
- [71] R. Okazaki, T. Hosogai, E. wadare, M. Hashimoto, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3611–3612.
- [72] L. Di Nunno, S. Florio, P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1433–1434.
- [73] K. E. Gilbert, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 659–661.
- [74] S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 289–292.
- [75] S. Tollari, M. Cuscela, F. Porta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1510–1511.
- [76] F. Porta, L. Prati, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 123–129.
- [77] E. R. Moeller, K. A. Joergensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11814–11822.
- [78] R. E. Lutz, M. R. Lytton, *J. Org. Chem.* **1937**, *02*, 68–75.
- [79] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2201–2206.
- [80] M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4976–4979.
- [81] H. V. Pechmann, A. Nold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 557–565.
- [82] R. D. Haworth, A. Lapworth, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, *119*, 768–777.
- [83] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)* **1925**, *58*, 1893–1914.

- [84] H. Kropf, R. Lambeck, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 700, 1–17.
- [85] J. W. Lown, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 441–446.
- [86] T. Zerewitinoff, I. Ostromisslensky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 2402–2409.
- [87] F. J. Alway, R. A. Gortner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 1899–1901.
- [88] A. Maltha, S. C. van Wermeskerken, B. Brunet, V. Ponec, *J. Mol. Catal.* **1994**, 93, 305–316.
- [89] A. Maltha, H. F. Kist, B. Brunet, J. Ziolkowski, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Ponec, *J. Catal.* **1994**, 149, 356–363.
- [90] A. Maltha, T. L. F. Favre, H. F. Kist, A. P. Zuur, V. Ponec, *J. Catal.* **1994**, 149, 364–374.
- [91] J.-C. Gard, J. Lessard, Y. Mugnier, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 677–680.
- [92] C. Karakus, P. Zuman, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4018–4025.
- [93] M. Mir, J. Marquet, E. Cayón, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7053–7056.
- [94] J. A. Berson, E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 447–450.
- [95] P. H. McFarlane, D. W. Russell, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 475b–476.
- [96] R. E. McMahon, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 2307–2310.
- [97] H. Yamamoto, N. Momiyama, *Chem. Commun.* **2005**, 3514–3525.
- [98] P. Ehrlich, F. Sachs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 2341–2346.
- [99] P. Zuman, B. Shah, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1621–1641.
- [100] W. Adam, O. Krebs, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4131–4146.
- [101] W. Oppolzer, O. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 991–994.
- [102] W. Oppolzer, O. Tamura, G. Sundarababu, M. Signer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5900–5902.
- [103] N. Momiyama, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3579–3582.
- [104] P. Göllitz, A. d. Meijere, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 892–893.
- [105] J. G. Aston, D. F. Menard, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1920–1924.
- [106] A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3322–3328.
- [107] J. Goldman, T. E. Petersen, K. Torssell, J. Becher, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3833–3843.
- [108] M. L. Druelinger, R. W. Shelton, S. R. Lammert, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, 13, 1001–1007.
- [109] K. Torssell, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2759–2773.
- [110] A. R. Forrester, J. Henderson, K. Reid, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5547–5550.
- [111] W. Adam, S. E. Bottle, K. Peters, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4283–4286.
- [112] D. A. Barr, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1881–1889.
- [113] V. A. Ginsburg, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1974**, 10, 1427.
- [114] H. G. Viehe, R. Merenyi, E. Francotte, M. Van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq, J. Bodart-Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2340–2342.

- [115] C. C. Christie, G. W. Kirby, H. McGuigan, J. W. M. Mackinnon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1985**, 2469–2473.
- [116] C.-T. Lin, W.-J. Hsu, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 2153–2161.
- [117] V. Gouverneur, G. Dive, L. Ghosez, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1173–1176.
- [118] G. Calvet, R. Guillot, N. Blanchard, C. Kouklovsky, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4395–4401.
- [119] R. E. Banks, M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4714–4718.
- [120] G. T. Knight, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1016–1017.
- [121] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689–1708.
- [122] M. Kiese, G. Renner, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1963**, *246*, 163–174.
- [123] G. J. Hammons, F. P. Guengerich, C. C. Weis, F. A. Beland, F. F. Kadlubar, *Cancer Res.* **1985**, *45*, 3578–3585.
- [124] F. F. Kadlubar, M. A. Butler, K. R. Kaderlik, H. C. Chou, N. P. Lang, *Environ. Health Perspect.* **1992**, *98*, 69–74.
- [125] P.-C. Klöhn, H. Massalha, H.-G. Neumann, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1995**, *1229*, 363–372.
- [126] P. Gerlyng, P. O. Seglen, *Bull. Cancer* **1990**, *77*, 461.
- [127] E. Farber, D. Solt, R. Cameron, B. Laishes, K. Ogawa, A. Medline, *Am. J. Pathol.* **1977**, *98*, 477–482.
- [128] M. Kiese, C. Schneider, H.-D. Waller, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1957**, *231*, 158–169.
- [129] M. Kiese, K. Resag, C. Schneider, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1957**, *231*, 170–175.
- [130] M. Kiese, K. Resag, C. Schneider, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1957**, *231*, 176–178.
- [131] F. Herr, M. Kiese, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *235*, 351–353.
- [132] M. Kiese, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *235*, 354–359.
- [133] M. Kiese, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *235*, 360–364.
- [134] J. Haan, M. Kiese, A. Werner, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *235*, 365–372.
- [135] M. Kiese, K.-H. Plattig, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *235*, 373–380.
- [136] M. Kiese, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1959**, *236*, 19–20.
- [137] P. Eyer, H. Kampffmeyer, H. Maister, E. Rosch-Oehme, *Xenobiotica* **1980**, *10*, 499–516.
- [138] P. Eyer, E. Lierheimer, *Xenobiotica* **1980**, *10*, 517–526.
- [139] J. M. Fukuto, E. W. Di Stefano, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, A. K. Cho, *Biochemistry* **1985**, *24*, 4161–4167.

- [140] M. K. Ellis, P. M. D. Foster, *Toxicol. Lett.* **1992**, *62*, 201–208.
- [141] C. T. Gnewuch, G. Sosnovsky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 829–1014.
- [142] N. A. Illán-Cabeza, A. R. García-García, M. N. Moreno-Carretero, J. M. Martínez-Martos, M. J. Ramírez-Expósito, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1637–1645.
- [143] R. H. Pickard, J. Kenyon, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 896–905.
- [144] S. Hu, D. M. Thompson, P. O. Ikekwere, R. J. Barton, K. E. Johnson, B. E. Robertson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4552–4554.
- [145] M. Cameron, B. G. Gowenlock, G. Vasapollo, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 355–379.
- [146] R. Wilberger, Dissertation, LMU München **2002**.
- [147] C. Krinninger, Dissertation, LMU München **2005**.
- [148] R. Wilberger, C. Krinninger, H. Piotrowski, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2488–2492.
- [149] C. Krinninger, C. Högg, H. Nöth, J. C. G. Ruiz, P. Mayer, O. Burkacky, A. Zumbusch, I.-P. Lorenz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7228–7236.
- [150] C. Krinninger, S. Wirth, P. Klüfers, P. Mayer, I. P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1060–1066.
- [151] C. Krinninger, S. Wirth, J. C. G. Ruiz, P. Klüfers, H. Nöth, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4094–4098.
- [152] Z. Wrobel, A. Kwast, *Synlett* **2007**, 1525–1528.
- [153] M. Okubo, Y. Inatomi, N. Taniguchi, K. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3581–3585.
- [154] H. Pesari, D. Grasso, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 79–87.
- [155] F. D. Denonne, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 3096–3117.
- [156] E. Fasani, M. Mella, A. Albini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2689–2692.
- [157] E. Fasani, S. Pietra, A. Albini, *Heterocycles* **1992**, *33*, 573–584.
- [158] S. P. Titova, A. K. Arinich, M. V. Gorelik, *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *5*, 1407–1408.
- [159] H. Böhme, J. Nehne, *Arch. Pharm.* **1980**, *313*, 454–461.
- [160] D. Jin, D. G. Mendenhall, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4881–4882.
- [161] I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, A. A. Sidorov, M. O. Ponina, P. V. Danilov, T. A. Stromnova, I. P. Stolarov, S. B. Katser, S. T. Orlova, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 171–194.
- [162] S. T. Orlova, D. N. Kazyul'kin, L. K. Shubochkin, D. I. Shishkin, T. A. Stromnova, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 1689–1692.
- [163] T. A. Stromnova, S. T. Orlova, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 2286–2289.

- [164] S. T. Orlova, T. A. Stromnova, D. N. Kazyul'kin, L. I. Boganova, D. I. Kochubey, B. N. Novgorodov, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 819–824.
- [165] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [166] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [167] M. Cameron, B. G. Gowenlock, R. V. Parish, G. Vasapollo, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 161–166.
- [168] A. S. F. Boyd, G. Browne, B. G. Gowenlock, P. McKenna, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 217–220.
- [169] M. Cameron, B. G. Gowenlock, G. Vasapollo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 493–496.
- [170] H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7213–7221.
- [171] B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 723–732.
- [172] M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, R. E. Holmlin, J. K. Barton, A. Hormann, E. J. C. Olson, P. F. Barbara, *Science* **1996**, *273*, 475–480.
- [173] P. K.-L. Fu, P. M. Bradley, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 878–884.
- [174] J. Rall, A. F. Stange, K. Hübler, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2681–2682.
- [175] I. G. Fomina, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 157–163.
- [176] S. Frantz, J. Rall, I. Hartenbach, T. Schleid, S. Záliscaron, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 149–154.
- [177] S. I. Gorelsky, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, A. A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 469–494.
- [178] A. B. P. Lever, S. I. Gorelsky, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 153–167.
- [179] L. D. Brown, D. W. Kalina, M. S. McClure, S. Schultz, S. L. Ruby, J. A. Ibers, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2937–2947.
- [180] M. Mégnamisi-Bélomeé, *J. Solid State Chem.* **1979**, *27*, 389–396.
- [181] I. Shirotani, T. Kudo, N. Sato, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1357–1362.
- [182] K.-i. Sakai, T. Hasegawa, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 302–303.
- [183] H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 267–272.
- [184] I. Chakraborty, B. K. Panda, J. Gangopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1054–1060.
- [185] S. Jurisson, L. Francesconi, K. E. Linder, E. Treher, M. F. Malley, J. Z. Gougoutas, A. D. Nunn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1820–1827.
- [186] S. Jurisson, M. M. Halihan, J. D. Lydon, C. L. Barnes, D. P. Nowotnik, A. D. Nunn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1922–1928.

- [187] L. Cuesta, M. A. Huertos, D. Morales, J. Perez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, A. Menendez-Velazquez, S. Garcia-Granda, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2836–2845.
- [188] S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810–5816.
- [189] E. Canpolat, M. Kaya, *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, *31*, 415–419.
- [190] M. Kaya, C. Yenikaya, A. Colak, F. Colak, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1808–1815.
- [191] V. Alexander, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 109–124.
- [192] V. K. Sharma, S. Srivastava, *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 178–191.
- [193] C. Várhelyi Jr, G. Pokol, Á. Gömöry, A. Gănescu, P. Sohár, G. Liptay, C. Várhelyi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 701–707.
- [194] S. Wirth, A. U. Wallek, A. Zernickel, F. Feil, M. Sztiller-Sikorska, K. Lesiak-Mieczkowska, C. Bräuchle, I.-P. Lorenz, M. Czyz, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 774–789.
- [195] A. Jacquet, M. Herrant, L. Legros, N. Belhacene, F. Luciano, G. Pages, P. Hofman, P. Auberger, *FASEB J.* **2003**, *17*, 2160–2162.
- [196] M. Czyz, J. Jakubowska, M. Sztiller-Sikorska, *Biochem. Pharmacol.* **2008**, *75*, 1761–1773.
- [197] M. S. Soengas, S. W. Lowe, *Oncogene* **2003**, *22*, 3138–3151.
- [198] L. Serrone, M. Zeuli, F. M. Sega, F. Cognetti, *J. Exp. Clin. Cancer Res.* **2000**, *19*, 21–34.
- [199] A. I. Riker, R. Jove, A. I. Daud, *Front. Biosci.* **2006**, *11*, 1–14.
- [200] S. O'Day, P. Boasberg, *Surg. Oncol. Clin. N. Am.* **2006**, *15*, 419–437.
- [201] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1488–1494.
- [202] M. R. Churchill, S. A. Julis, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1137–1141.
- [203] M.-T. Youinou, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 197–208.
- [204] D. M. Tellers, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 4819–4832.
- [205] S. Greulich, A. Klein, A. Knodler, W. Kaim, *Organometallics* **2002**, *21*, 765–769.
- [206] P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1710–1716.
- [207] D. F. Kennedy, B. A. Messerle, M. K. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 80–89.
- [208] B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Sik, G. Vasapollo, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3495–3500.
- [209] K. K.-W. Lo, C.-K. Chung, T. K.-M. Lee, L.-H. Lui, K. H.-K. Tsang, N. Zhu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6886–6897.
- [210] K. K.-W. Lo, J. S.-W. Chan, L.-H. Lui, C.-K. Chung, *Organometallics* **2004**, *23*, 3108–3116.
- [211] K. Y. Zhang, S. P.-Y. Li, N. Zhu, I. W.-S. Or, M. S.-H. Cheung, Y.-W. Lam, K. K.-W. Lo, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2530–2540.
- [212] K. K.-W. Lo, C.-K. Li, K.-W. Lau, N. Zhu, *Dalton Trans.* **2003**, 4682–4689.
- [213] C. J. Adams, S. J. A. Pope, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3492–3499.

- [214] A. Sharmin, R. C. Darlington, K. I. Hardcastle, M. Ravera, E. Rosenberg, J. B. Alexander Ross, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 988–1000.
- [215] C.-Y. Wong, L.-M. Lai, P.-K. Pat, *Organometallics* **2009**, *28*, 5656–5660.
- [216] K. K.-W. Lo, J. S.-W. Chan, C.-K. Chung, V. W.-H. Tsang, N. Zhu, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3109–3118.
- [217] Q. Zhao, S. Liu, M. Shi, F. Li, H. Jing, T. Yi, C. Huang, *Organometallics* **2007**, *26*, 5922–5930.
- [218] J. B. Waern, C. Desmarests, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3340–3348.
- [219] X. Zeng, M. Tavasli, Igor F. Perepichka, Andrei S. Batsanov, Martin R. Bryce, C.-J. Chiang, C. Rothe, Andrew P. Monkman, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 933–943.
- [220] F. Hintermaier, S. Holding, L. B. Volodarsky, K. Sünkel, K. Polborn, W. Beck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 101–109.
- [221] T. Stromnova, S. Orlova, D. Kazyul'kin, I. Stolyarov, I. Eremenko, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 150–153.
- [222] R. G. Little, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 537–540.
- [223] S. Dey, V. K. Jain, A. Knodler, A. Klein, W. Kaim, S. Zalis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2864–2870.
- [224] F. Fuchs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 1022–1026.
- [225] F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, Academic Press, New York, **1949**, 251–280.
- [226] O. K. Borggaard, H. E. M. Christensen, T. K. Nielsen, M. Willems, *The Analyst* **1982**, *107*, 1479–1483.
- [227] O. K. Borggaard, H. E. M. Christensen, S. P. Lund, *The Analyst* **1984**, *109*, 1179–1182.
- [228] P. C. S. Mendes, R. E. Santelli, M. Gallego, M. Valcárcel, **1994**, *9*, 663–666.
- [229] Q. Zhang, H. Minami, S. Inoue, I. Atsuya, *Anal. Chim. Acta* **2000**, *407*, 147–153.
- [230] S.-H. Lee, H.-S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1705–1707.
- [231] S. Wirth, Masterarbeit, LMU München **2007**.
- [232] S. Wirth, C. Rohbogner, M. Cieslak, J. Kazmierczak-Baranska, S. Donevski, B. Nawrot, I.-P. Lorenz, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 429–440.
- [233] M. Ilinski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 391–393.
- [234] O. Fischer, C. Dietrich, F. Weiss, *Journal für Praktische Chemie* **1920**, *100*, 167–175.
- [235] E. W. Malmberg, C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2415–2417.
- [236] J. W. Lown, M. H. Akhtar, *Can. J. Chem.* **1971**, *46*, 1610–1617.
- [237] H. Fuchs, M. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 982–995.

- [238] E. Toja, D. Selva, P. Schiatti, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 610–616.
- [239] G. Kaiser, D. Harnasch, M. T. King, D. Wild, *Chem.-Biol. Interact.* **1986**, *57*, 97–106.
- [240] H. Saarinen, J. Korvenranta, *Finn. Chem. Lett.* **1978**, 223–226.
- [241] T. Shono, Y. Hayashi, K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3179–3181.
- [242] A. Vainiotalo, J. Vepsäläinen, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 758–761.
- [243] A. Krzan, D. R. Crist, V. Horák, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, *528*, 237–244.
- [244] G. Ivanova, V. Enchev, *Chem. Phys.* **2001**, *264*, 235–244.
- [245] J. Gómez, G. García-Herbosa, J. V. Cuevas, A. Arnáiz, A. Carbayo, A. Muñoz, L. Falvello, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2483–2493.
- [246] S. Bennett, S. M. Brown, G. Conole, M. Kessler, S. Rowling, E. Sinn, S. Woodward, *Dalton Trans.* **1995**, 367–376.
- [247] G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2895–2899.
- [248] A. K. Das, S.-M. Peng, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **2001**, *20*, 327–335.
- [249] L. F. Szczepura, J. G. Muller, C. A. Bessel, R. F. See, T. S. Janik, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 859–869.
- [250] K.-Y. Wong, C.-M. Che, C.-K. Li, W.-H. Chiu, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**.
- [251] L. H. Vogt, J. L. Katz, S. E. Wiberley, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1157–1163.
- [252] R. C. Elder, M. Trkula, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1048–1051.
- [253] K. Nath Mitra, P. Majumdar, S.-M. Peng, Castine, x, A. iras, S. Goswami, *Chem. Commun.* **1997**, *0*.
- [254] F. P. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, G. Pacchioni, *Chem. Commun.* **1992**, 333–335.
- [255] D. L. Packett, W. C. Trogler, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4308–4309.
- [256] M. Cameron, B. G. Gowenlock, G. Vasapollo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1371–1377.
- [257] G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, B. G. Gowenlock, L. Sabbatini, C. Malitesta, P. G. Zamboni, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 239–244.
- [258] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, M. Biddau, G. Ponticelli, *J. Chem. Crystallogr.* **1986**, *16*, 721–727.
- [259] Y.-H. Shen, J.-G. Liu, D.-J. Xu, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1880–m1882.
- [260] C. Hu, I. Kalf, U. Englert, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 603–610.
- [261] A. Castiñeiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron* **2001**, *20*, 441–448.
- [262] M. M. Ebrahim, H. Stoeckli-Evans, K. Panchanatheswaran, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3491–3495.
- [263] P. Nockemann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 931–932.

- [264] C. Rømming, H. J. Talberg, *Acta. Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2246–2248.
- [265] D. S. Pratt, C. O. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1428–1431.
- [266] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1215–1221.
- [267] N. Escola, A. Llebaría, G. Leitus, F. Doctorovich, *Organometallics* **2006**, *25*, 3799–3801.
- [268] G. Vasapollo, A. Sacco, C. F. Nobile, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 119–123.
- [269] J. Pickardt, S. Wiese, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, *55*, 971–974.
- [270] G. Mahmoudi, A. Morsali, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1062–1072.
- [271] G. Mahmoudi, A. Morsali, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1070–1078.
- [272] M. Czyz, A. Szulawska, A. K. Bednarek, M. Döchler, *Biochem. Pharmacol.* **2005**, *70*, 1431–1442.
- [273] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [274] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [275] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *A46*, 187–194.
- [276] Ortep-3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [277] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. v. d. Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [278] H. F. Morley, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1793–1796.
- [279] R. Fabre, G. Bertrand, *Rev. Gen. Caoutchouc Plastiques* **1965**, *42*, 405–412.
- [280] Y. I. Savin, A. S. Singin, G. K. Korolev, T. S. Safonova, V. G. Kurasova, V. V. Kurchatova, *Pharm. Chem. J.* **1976**, *10*, 1627–1631.
- [281] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1951–1952.
- [282] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025.
- [283] D. S. Gill, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *87*, 359–364.
- [284] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977.
- [285] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1161–1164.
- [286] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [287] S. Kemp, N. J. Wheate, D. P. Buck, M. Nikac, J. G. Collins, J. R. Aldrich-Wright, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1049–1058.
- [288] M. Morell Cerdà, B. Costisella, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1485–1488.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Stefan Wirth
Geboren 10. August 1980 in Wertingen
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

06/2007 – 07/2010 **Anfertigung der Dissertation** an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Fachbereich Anorganische Chemie; Arbeitskreis: Prof. I.-P. Lorenz
Titel: „*Koordinationsverhalten funktionalisierter C-Nitroso-Liganden an Übergangsmetallen*“

04/2005 – 03/2007 Hauptstudium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Abschluss: **Master of Science** (M. Sc.) (Note: **1,50**)
Masterarbeit: „*C-Nitroso-Liganden in der Organometall(III)-Chemie von Rhodium und Iridium*“ (Note: **1,0**)
Auszeichnung mit dem **Römer-Stipendium** (Kategorie: Masterarbeit)

10/2001 – 03/2005 Grundstudium der Chemie und Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Abschluss: **Bachelor of Science** (B. Sc.) (Note: **2,37**)
Bachelorarbeit: „*Umsetzung von aromatischen C-Nitrosoverbindungen mit Pentacarbonylhalogenorhenium(I)*“ (Note: **1,0**)

09/1991 – 06/2000 Gymnasium Wertingen
Abschluss: **Allgemeine Hochschulreife** (Note: **1,9**)

09/1987 – 07/1991 Grundschule Biberbach

Praktische Tätigkeiten

seit 05/2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter (LMU),

- Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Organometall- und Koordinationschemie sowie der organischen Synthese
- Leitung von Grund- und Fortgeschrittenenpraktika im Haupt- und Nebenfach Chemie
- Einarbeitung von Diplomanden
- Ersthelfer (mit Aus- und Fortbildung)
- Administration der Hardware sowie des Internetauftritts des Arbeitskreises
- Betreuung der Medientechnik bei Veranstaltungen der MChG

11/2006 – 04/2007 studentische Hilfskraft (LMU): Praktikumsvorbereitung

09/2000 – 07/2001 Zivildienst St.Gregor Heim, Augsburg: Fahrer und Hausmeister

Weiterbildung

11/2009	Workshop „Überzeugt! Wie verhandle ich erfolgreich mit Vorgesetzten und KollegInnen“
seit 10/2009	Teilnahme am Weiterbildungsprogramm „Betriebswirt“, Institut für Wirtschaftswissenschaftliche Forschung und Weiterbildung, Fernuniversität Hagen
08/2009	Workshop „Rhetorik und Präsentation“
07/2009	Workshop „Führungskrafttraining für Nachwuchsführungskräfte“
06/2009	Workshop „Meetings in English“
04/2009	LMU EC Entrepreneurship Seminar, Spring 2009
10/2007	Wochenkurs Projektmanagement

Zusätzliche Kenntnisse

Sprachen	English (sehr gut in Wort und Schrift) Französisch (Schulkenntnisse)
EDV	MSWindows, MSOffice, ChemOffice, CorelDraw, Adobe Photoshop, diverse chemiespezifische Applikationen (z.B. SciFinder Scholar, Beilstein Crossfire, Joel Delta, MestRe Nova, SHELX97-Software, ORTEP, Mercury, u.a.)

Sonstiges

Interessen	Schwimmen, Skifahren, Schach, Photographie, Kino
Mitgliedschaften	Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh) seit 03/2009 Verband angestellter Akademiker und leitender Angestellter der Chemischen Industrie e.V. (VAA) seit 03/2009 Münchner Chemischen Gesellschaft e.V. (MChG) seit 01/2009 FSI Chemie (LMU) 09/2003 – 02/2007 Freiwilligen Feuerwehr Markt e.V. seit 04/2010 passiv 01/1997 – 03/2010 aktiv Burgschützen Markt e.V. seit 01/1994

München, den 21.07.2010



STEFAN WIRTH

Publikationsliste

Zuschriften

- “Reactivity of 2-(Alkylamino)-1-nitrosonaphthalenes towards dimeric chlorido-bridged complexes of Ir(III), Rh(III) and Ru(III)”, S. Wirth, I.-P. Lorenz, *in preparation*.
- “Synthesis, Characterization and Structures of the first 1,4-Bis(4-nitrosophenyl)piperazin-bridged binuclear complexes”, S. Wirth, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz, *in preparation*.
- “Two Novel Cu₄O₄ Cubanes with functionalized chelating aziridine ligands”, S. Putzien, J. N. Roedel, S. Wirth, I.-P. Lorenz, *submitted*.
- “Reactions of Cu(I)Br with aziridine derivatives. Synthesis, characterization and crystal structures of monomeric, dimeric and hexameric aziridine (= az) complexes of the formal type [CuBr(az)₂]_n (n = 1, 2) and [CuBr(az)]₆”, R. Bobka, J. N. Roedel, S. Wirth and I.-P. Lorenz, *Dalton Trans. in press*.
- “Tautomerization of 2-nitroso-*N*-arylanilines by coordination as *N,N'*-chelate ligands to rhenium(I) complexes and the anticancer activity of newly synthesized oximine rhenium(I) complexes against human melanoma and leukemia cells *in vitro*”, S. Wirth, A. U. Wallek, A. Zernickel, F. Feil, M. Sztiller-Sikorska, K. Lesiak, C. Bräuchle, M. Czyz, I.-P. Lorenz, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 774–789.
- “Phosphorodiamidate-Directed Metalation of *N*-Heterocycles using Mg- and Zn-TMP Bases”, C. J. Rohbogner, S. Wirth, P. Knochel, *Org. Lett.* **2010**, *12* (9), 1984–1987.
- “Rhodium(III) and Iridium(III) complexes with 1,2-naphthoquinone-1-oximate as bidentate ligand: synthesis, structure and biological activity”, S. Wirth, C. J. Rohbogner, M. Cieslak, J. Kazmierczak-Baranska, S. Donevski, B. Nawrot, I.-P. Lorenz, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 429–440.
- “Novel Octahedral Bis[2-(1-aziridinyl)ethanol- κ^2N,O] Complexes of Cobalt(II)”, S. Putzien, S. Wirth, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1100–1105.
- “Cobalt-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Heterocyclic Chlorides with Arylmagnesium Halides and of Polyfunctionalized Arylcopper Reagents with Aryl Bromides, Chlorides, Fluorides and Tosylates”, T. J. Korn, M. A. Schade, M. N. Cheemala, S. Wirth, S. A. Guevara, G. Cahiez, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *12*, 3547–3574.

- “Cobalt(II)-Catalyzed Cross-Coupling between Polyfunctional Arylcopper Reagents and Aryl Fluorides or Tosylates”, T. J. Korn, M. A. Schade, S. Wirth, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, 8(4), 725–728.
- “Absence of Dichroism in Dinuclear Rhenium Complexes with Sterically Hindered μ_2 -(η^2 -*N,O*)-Nitrosobenzene Ligands”, C. Krinninger, S. Wirth, P. Klüfers, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1060–1066.
- “Reactivity of 1-Nitroso-2-naphthol Towards the Carbonyl Complexes $X\text{Re}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Molecular Structures of *cis*- $[\eta^2-(N,O\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{ON(O)})\text{Re}(\text{CO})_4]$ and *fac*- $[\eta^2-(N,O\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{ON(H)})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]$ ”, C. Krinninger, S. Wirth, J. C. G. Ruiz, P. Klüfers, H. Nöth, I.-P. Lorenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4094–4098.

Posterbeiträge

- “Cytotoxic activity and interactions with double stranded DNA of novel Rhodium(III) and Iridium(III) complexes with 1,2-naphthoquinone-1-oximate”, S. Donevski, M. Cieslak, J. Kazmierczak-Baranska, S. Wirth, C. J. Rohbogner, I.-P. Lorenz, B. Nawrot, Polish-American Symposium on Chemical Biology, 13.–14.09.2009, Lodz, Poland.
- “Monodentating and bridging *C*-nitroso-ligands in the coordination chemistry of Rhodium(III) and Iridium(III)”, S. Wirth, I.-P. Lorenz, 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, 8.–10.10.2008, Garching/München, Deutschland.
- “*N,O*- and *N,N'*-chelating *C*-nitroso ligands in the coordination chemistry of transition metals”, S. Wirth, I.-P. Lorenz, 4th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands in Coordination Chemistry, Metal-Organic Chemistry, Bioinorganic Chemistry & Homogenous Catalysis, 24.–28.08.2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- “Nitroso Ligands in the Organometallic Chemistry of Rhodium(III) and Iridium(III)”, S. Wirth, I.-P. Lorenz, XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, 01–06.09.2007, Sofia, Bulgaria.

Alles was du sagst, sollte wahr sein.

Aber nicht alles was wahr ist, solltest du auch sagen.

Voltaire (1694–1778)