

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

**Metallierung von Pyridylmetallocenen
durch Platin(II), Gold(III), Quecksilber(II) und Iridium(III)**

Stefan Georg Otto Weigand

aus
München

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 28. November 2011 von Prof. Dr. Karlheinz Sünkel betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 20.12.2012

Stefan Weigand

Dissertation eingereicht am 20.12.2012

Erster Gutachter: Prof. Dr. Karlheinz Sünkel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher

Mündliche Prüfung am 25.02.2013

*Gewidmet dem besten Doktorvater der Welt
und einem einzigartigen Menschen.*

*Wer sie nicht konnte
Die Elemente,
Ihre Kraft
Und Eigenschaft
Wäre kein Meister
Über die Geister*

J. W. von Goethe, Faust I, 1277-1282

Inhalt

	Abbildungsverzeichnis.....	5
	Tabellenverzeichnis.....	8
	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	9
1	Einleitung.....	12
2	Ergebnisse.....	16
2.1	Pyridylmetallocene.....	16
2.1.1	Synthese von Pyridylferrocenen.....	17
2.1.1.1	Mono- und 1,1'-Bis(pyridyl)-ferrocene.....	17
2.1.1.2	Metallierung und Funktionalisierung von 2-Pyridylferrocen.....	18
2.1.1.3	Halogenierung von 2-Pyridylferrocen.....	19
2.1.1.4	Weitere <i>ortho</i> -Substitutionen von 2-Pyridylferrocen.....	22
2.1.1.5	Mehrfach substituierte 2-Pyridylferrocene.....	26
2.1.1.6	2-Pyridylferrocene mit substituiertem Pyridylring.....	28
2.1.2	Synthese von 2-Pyridylruthenocenen.....	30
2.1.3	Darstellung und Chlorierung von 2-Pyridylcymantren.....	32
2.1.4	2-Pyridylcyrhetren.....	34
2.1.5	Charakterisierung der Pyridylmetallocene.....	35
2.2	Cyclometallierung.....	37
2.2.1	Platin(II)-Verbindungen.....	38
2.2.1.1	Cycloplatinierungen.....	38
2.2.1.2	Ligandensubstitution am Platin(II)-Zentrum.....	48
2.2.1.3	Charakterisierung der cyclometallierten Platin(II)-Verbindungen.....	50
2.2.2	Gold(III)-Verbindungen.....	56
2.2.2.1	Cycloaurierungen.....	56
2.2.2.2	Ligandensubstitution am Gold(III)-Zentrum.....	60
2.2.2.3	Charakterisierung der cyclometallierten Gold(III)-Verbindungen.....	64
2.2.3	Quecksilber(II)-Verbindungen.....	67
2.2.3.1	Metallierungen mit Quecksilber(II).....	67
2.2.3.2	Charakterisierung der mercurierten Verbindungen.....	72
2.2.4	Iridium(III)-Verbindungen.....	78
2.2.4.1	Cycloiridierungen auf Basis von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)].....	78
2.2.4.2	Spaltung der dimeren Iridium(III)-Komplexe.....	80
2.2.4.3	Ein anderer Weg der Cycloiridierung – oder: die tetraedrische Koordinationssphäre.....	82
2.2.4.4	Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe durch Ummetallierung von Cyclopalladium(II)-Komplexen?...	87
2.2.4.5	Charakterisierung der cyclometallierten Iridium(III)-Verbindungen.....	87
2.3	Ein anderer Ligand – oder: es gibt noch viel zu tun!.....	89
3	Zusammenfassung und Ausblick.....	91
4	Experimenteller Teil.....	99
4.1	Allgemeines.....	99

4.1.1	Chemikalien und Lösemittel.....	99
4.1.2	Allgemeine Arbeitsschritte.....	99
4.1.3	Charakterisierung der Verbindungen.....	100
4.1.3.1	NMR-Spektroskopie.....	100
4.1.3.2	Massenspektrometrie.....	100
4.1.3.3	IR-Spektroskopie.....	101
4.1.3.4	Kristallstrukturanalyse.....	101
4.1.3.5	Elementaranalysen.....	101
4.2	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Pyridylmetallocene.....	102
4.2.1	Pyridylferrocene.....	102
4.2.1.1	Darstellung von 2-Pyridylferrocen.....	102
4.2.1.2	Darstellung von 3-Pyridylferrocen.....	103
4.2.1.3	Darstellung von 1,1'-Bis-(2-pyridyl)-ferrocen.....	104
4.2.1.4	Darstellung von 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	105
4.2.1.5	Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	106
4.2.1.6	Darstellung von 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	107
4.2.1.7	Darstellung von 1-Iod-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	108
4.2.1.8	Darstellung von 1-Deuterio-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	109
4.2.1.9	Darstellung von 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	110
4.2.1.10	Darstellung von 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	111
4.2.1.11	Darstellung von 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	112
4.2.1.12	Darstellung von 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	113
4.2.1.13	Darstellung von 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen.....	114
4.2.1.14	Darstellung von 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen.....	115
4.2.1.15	Darstellung von 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen.....	116
4.2.1.16	Darstellung von [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen.....	117
4.2.1.17	Darstellung von [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen.....	118
4.2.2	Pyridylruthenocene.....	119
4.2.2.1	Darstellung von 2-Pyridylruthenocen.....	119
4.2.2.2	Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen.....	120
4.2.2.3	Darstellung von 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen.....	121
4.2.2.4	Darstellung von 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen.....	122
4.2.3	Pyridylcymantrene.....	123
4.2.3.1	Darstellung von 2-Pyridylcymantren.....	123
4.2.3.2	Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren.....	124
4.2.4	Darstellung von 2-Pyridylcyrhetren.....	125
4.3	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Platin(II)-Komplexe.....	126
4.3.1	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	126
4.3.2	Darstellung von Chlorido-[3-fluor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	127
4.3.3	Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	128

4.3.4	Darstellung von Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	129
4.3.5	Darstellung von Chlorido-[3-iod-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	130
4.3.6	Darstellung von Chlorido-[3-deuterio-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	131
4.3.7	Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	132
4.3.8	Darstellung von Chlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	133
4.3.9	Darstellung von Chlorido-[3-hydroxymethyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	134
4.3.10	Versuch der Darstellung von Chlorido-[3-carboxyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	135
4.3.11	Darstellung von Dichlorido-[1-methylthio-κS-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocen]-platin(II).....	135
4.3.12	Darstellung von Acetylacetonato-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-platin(II).....	136
4.3.13	Darstellung von Acetylacetonato-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-platin(II).....	137
4.3.14	Darstellung von Phenylalaninato-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-platin(II).....	138
4.3.15	Versuch der Darstellung von [(2-(6-Phenyl-κC)-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	139
4.3.16	Versuch der Darstellung von Fluorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	139
4.3.17	Versuch der Darstellung von Phenylacetylenido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	140
4.3.18	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	140
4.3.19	Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	141
4.3.20	Darstellung von Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	142
4.3.21	Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	143
4.3.22	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-cymantrenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	144
4.3.23	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-cyrhetrenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II).....	145
4.4	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Gold(III)-Komplexe.....	146
4.4.1	Darstellung von Dichlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	146
4.4.2	Versuch der Darstellung von Dichlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	147
4.4.3	Darstellung von Dichlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	147
4.4.4	Versuch der Darstellung von Dichlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	148
4.4.5	Versuch der Darstellung von Dichlorido-[(2-(5-fluor)-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	149
4.4.6	Versuch der Darstellung von Dichlorido-[2-(3-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	149
4.4.7	Darstellung von Iodido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	150
4.4.8	Darstellung von Iodido-phenylacetylenido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	151
4.4.9	Darstellung von 1-Butanido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	152
4.4.10	Darstellung von Dicyanido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	153
4.4.11	Versuch der Darstellung von Chlorido-[(2-(6-Phenyl-κC)-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III).....	154
4.4.12	Versuch der Darstellung von Dichlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-gold(III).....	154
4.5	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Quecksilber(II)-Komplexe.....	155
4.5.1	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-κC]-quecksilber(II).....	155
4.5.2	Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-κC]-quecksilber(II).....	156

4.5.3	Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II).....	157
4.5.4	Darstellung von Chlorido-[3-methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II).....	158
4.5.5	Darstellung von Dichlorido-[2,2'-bis-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II).....	159
4.5.6	Versuch der Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ruthenocenyl- κC]-quecksilber(II).....	160
4.5.7	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-cyrhetrenyl- κC]-quecksilber(II).....	161
4.6	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Iridium(III)-Komplexe.....	162
4.6.1	Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	162
4.6.2	Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	162
4.6.3	Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	163
4.6.4	Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-cymantrenyl- κC)]-iridium(III).....	163
4.6.5	Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	164
4.6.6	Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	164
4.6.7	Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	165
4.6.8	Versuch der Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-cymantrenyl- κC)]-iridium(III).....	165
4.6.9	Darstellung von Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-trimethylphosphan-iridium(III).....	166
4.6.10	Versuch der Darstellung von Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-triphenylphosphan-iridium(III) aus einem cyclopalladierten Komplex.....	166
4.6.11	Darstellung von Phenylalaninato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	167
4.6.12	Darstellung von <i>tert</i> -Leucinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	167
4.6.13	Darstellung von Prolinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III).....	168
4.6.14	Darstellung von (R_{Ir}, R_P)- und (S_{Ir}, S_P)-Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-iridium(III).....	168
4.6.15	Darstellung von (R_{Ir}, R_P)- und (S_{Ir}, S_P)-Pentamethylcyclopentadienyl-thiocyanato-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-iridium(III).....	169
4.7	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	170
4.7.1	Darstellung von Chlorferrocen.....	170
4.7.2	Darstellung von 1,2-Dichlorferrocen.....	171
4.7.3	Darstellung von 1,2,3-Trichlorferrocen.....	172
4.7.4	Darstellung von Cyrhetren.....	173
4.7.5	Darstellung von 2-Brom-6-phenylpyridin.....	173
4.7.6	Versuch der Darstellung von (2,5-Pyrazyl- N, N' -dibutyloxycarbonyl)-diferrocen.....	174
4.7.7	Darstellung von Di- μ -chloridobis-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-palladium(II).....	175
4.7.8	Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-triphenylphosphin-palladium(II).....	175
5	Anhang	177
6	Literaturangaben	195

Abbildungsverzeichnis

1	Die beiden Sandwichkomplexe Ferrocen und Ruthenocen und die Halbsandwichkomplexe Cymantren und Cyrhetren.....	12
2	Schematische Cyclometallierung an einem Ferrocenderivat.....	13
3	Schematische Darstellung der Anregung cycloiridierter Phenylpyridinkomplexe.....	13
4	Einige Zytostatika auf Platin(II)-Basis.....	14
5	Darstellung von 1 und 2 nach <i>Schlögl et al.</i>	16
6	Synthese von 1 nach <i>C. Imrie et al.</i> via Kumada-Kupplung.....	16
7	Darstellung von 1 und 2 nach <i>C. Imrie et al.</i> via Negishi-Kupplung.....	17
8	Die beiden Modifikationen von 1	17
9	Synthese von 1 und 3 durch Deprotonierung von Ferrocen mit <i>tert</i> -Butyllithium/Kalium- <i>tert</i> -butanolat, Ummetallierung und anschließender Negishi-Kupplung mit 2-Brompyridin.....	18
10	Syntheschema für 1-Halogen-2-(2-pyridyl)-ferrocene.....	19
11	Molekülstruktur von 4	20
12	Charakterisierte Nebenprodukte von Fluorierung und Iodierung von 1	20
13	Molekülstruktur von 6	21
14	Überblick über weitere <i>ortho</i> -substituierte 2-Pyridylferrocene.....	22
15	Molekülstruktur von 12	23
16	Die Molekülstruktur von 13	24
17	Molekülstruktur von 15	25
18	Syntheschema für die Darstellung von 17 und 18	26
19	Molekülstruktur von 18	27
20	[1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-cyclopentadienyl]-triphenylphosphan (22).....	27
21	Molekülstruktur von 22	28
22	2-Pyridylferrocene mit substituiertem Pyridinring: 23 und 24	28
23	Molekülstruktur von 23	29
24	Molekülstrukturen von 24	30
25	Übersicht der dargestellten Pyridylruthenocen-Verbindungen 25-28	30
26	Molekülstruktur von 25	31
27	Molekülstrukturen von 26 und 27	32
28	Die synthetisierten Cymantren-Derivate 29 und 30	33
29	2-Pyridylcyrhetren (31).....	34
30	Molekülstrukturen von 31	34
31	Cyclometallierung am Beispiel von 2-Phenylpyridin.....	37
32	<i>cis</i> -Bis(2-phenyl- κ C-pyridyl- κ N)-platin(II).....	38
33	Cycloplatinierung an Cyclopentadienyl- versus Phenylring nach <i>Zhang et al.</i>	38
34	Synthese der cycloplatinieren Pyridylmetallocene.....	39
35	Die cycloplatinieren Komplexe 32-36	39
36	Molekülstruktur von 33	40
37	Molekülstrukturen der Verbindungen 34 , 35 und 36	41
38	Cycloplatinierung von 11 zu 32 und 37	42

39	Die cycloplatinieren Komplexe 38 und 39	42
40	Molekülstrukturen von 38 und 39	43
41	Geplante Cycloplatinierungsprodukte von 13 und 15	43
42	Die Umsetzung von 16 mit <i>cis</i> -Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) erbringt den <i>N,S</i> -koordinierten Platin(II)-Komplex 42	44
43	Molekülstruktur von 42	44
44	Das geplante, doppelt cycloplatinierete Produkt 43 der Reaktion von 24 mit <i>cis</i> -Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II).....	45
45	Die cycloplatinieren Pyridylruthenocenkomplexe 44-47	45
46	Molekülstrukturen von 45 und 46	46
47	Die cycloplatinieren Komplexe 48 und 49	47
48	Molekülstruktur von 49	47
49	Austausch von Dimethylsulfoxid- und Chloridoligand in 32 beziehungsweise 34 durch einen Acetylacetonatoliganden führt zu 50 beziehungsweise 51	48
50	Molekülstruktur von 51	49
51	Eines der möglichen Konformere von 52	49
52	Versuch des Austauschs des anionischen Liganden.....	50
53	NMR-Nummerierung der dargestellten Komplexe.....	51
54	Schematische Darstellung eines möglichen Bis-(dimethylsulfoxid)-Komplexes.....	51
55	Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von 33	53
56	Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von 51	53
57	Intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von 45	54
58	Intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von 46	54
59	Schematische Darstellung des unterschiedlichen Cyclometallierungsverhaltens von Platin(II) und Gold(III) nach <i>Nonoyama et al.</i>	56
60	Geplante Produkte der Cycloaurierung von 1 (55) und 3 (56).....	57
61	Molekülstruktur von 55	57
62	Die erwarteten Produkte der Reaktion von 6 (57), 13 (58) und 12 (59) mit Tetrachloridogold(III)-säure.....	58
63	Geplantes Cycloaurierungsprodukt von 23	58
64	Versuch der doppelten Cycloaurierung.....	59
65	Geplantes Produkt der Umsetzung von 25 mit Tetrachloridogold(III)-säure.....	60
66	Erwartete Produkte 63 und 64 der Umsetzung von 55 und 59 mit Phenylacetylen unter Kupfer(I)-Katalyse im Basischen.....	60
67	Die bei der Reaktion von 55 beziehungsweise 59 mit Phenylacetylen im Basischen unter Kupfer(I)-Katalyse gebildeten Komplexe 65 und 66	61
68	Molekülstruktur von 65	62
69	Molekülstruktur von 66	62
70	Der cycloaurierte Pyridylferrocenkomplex 67	63
71	Der cycloaurierte Komplex 68	63
72	Molekülstruktur von 68	64
73	Die mercurierten Pyridylferrocene 69-71	67
74	Molekülstrukturen von 69 , 70 und 71	68
75	Die doppelt metallierte Verbindung 72	68

76	Molekülstruktur von 72	69
77	Das mercurierte Pyridylferrocen 73	70
78	Molekülstruktur von 73	70
79	Umsetzung von 2 mit Quecksilber(II)-acetat und Lithiumchlorid führt hauptsächlich zum doppelt mercurierten Produkt 74	71
80	Monomercurierungsprodukte von 25 (75) und 31 (76)	71
81	Molekülstruktur von 76	72
82	Ausschnitt aus der kettenförmigen Molekülanordnung von 71	74
83	Molekülanordnung von 73	75
84	Molekülanordnung von 70	75
85	Molekülanordnung von 72	76
86	Molekülanordnung von 76	76
87	Konventionelle Darstellungsmöglichkeiten von oktaedrischen, cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen.....	78
88	Der Iridium(I)-Komplex 77	79
89	Die cyclometallierten, chloridoverbrückten Iridium(III)-Dimer-Komplexe 78-80	79
90	Der Iridium(III)-Komplex 81	80
91	Die cyclometallierten Acetylacetonatokomplexe 82-84	81
92	Der doppelt cyclometallierte Iridium(III)-Komplex 85	81
93	Dargestellte Iridium(III)-Komplexe mit den Aminosäuren L-Phenylalanin (86), L-tert-Leucin (87) und L-Prolin (88).....	81
94	Der doppelt cyclometallierte Iridium(III)-Komplex 89	82
95	Spaltung der Chloridbrücke in 90 durch Neuverbrückung mit einem organischen Liganden nach <i>I.-P. Lorenz et al.</i>	83
96	Darstellung von (<i>S_p,R_{ir}</i>)- 91 nach <i>J.-P. Djukic et al.</i>	84
97	Cycloiridierung von 1 mit 90	85
98	Molekülstruktur von 92	86
99	Der einfach cyclometallierte Iridium(III)-Komplex (<i>R_{ir},R_p</i>)- 93	86
100	Geplante Ummetallierung von 94 zu 95	87
101	Schematische Darstellung der geplanten Synthese von 96	90
102	Übersicht über die dargestellten Pyridylferrocene und -ruthenocene.....	91
103	Schematische Darstellung der Synthese von 2-Pyridylcymantren, 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren und 2-Pyridylcyrhetren.....	91
104	Synthese von 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen und 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen.....	92
105	Übersicht über die durchgeführten Cycloplatinierungen.....	93
106	Die Umsetzung von 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen mit <i>cis</i> -Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) führt zu einem <i>N,S</i> -koordinierten Komplex.....	93
107	Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Gold(III)-Komplexe.....	95
108	Darstellung der Quecksilber(II)-Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit.....	96
109	Cycloiridierung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] und Spaltung der daraus entstehenden Iridium(III)-Dimere.....	97
110	Cycloiridierung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)].....	97
111	Der nicht erhaltene Pyrazin-Ligand und 2-Thienylferrocen.....	98

Tabellenverzeichnis

1	¹³ C-NMR-spektroskopische Verschiebungen der halogentragenden Kohlenstoffe der halogenierten 2-Pyridylferrocene 4-7	22
2	Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen 1 (zwei Modifikationen), 4 und 6	36
3	Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen 12 , 13 und 15	36
4	Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen 18 , 23 und 24	36
5	Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen 25 , 26 und 27	36
6	¹³ C-NMR-spektroskopische Verschiebungen der halogentragenden Kohlenstoffe der Platinkomplexe 33-36	39
7	Übersicht über wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat der Verbindungen 33 , 34 , 35 , 36 , 38 und 39	55
8	Übersicht über wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat der Verbindungen 45 , 46 und 51	55
9	Übersicht über wichtige Bindungsparameter am Platinzentrum der Verbindungen 33 , 34 , 35 , 36 , 38 und 39 ..	55
10	Übersicht über wichtige Bindungsparameter am Platinzentrum der Verbindungen 45 , 46 , 49 und 51	55
11	Einige wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat der cycloaurierten Komplexe 55 , 65 und 66	66
12	Einige wichtige Bindungsparameter am Goldzentrum der cycloaurierten Komplexe 55 , 65 und 66	66
13	Einige wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat der mercurierten Komplexe 69 , 70 , 71 , 72 und 73	77
14	Einige wichtige Bindungsparameter am Quecksilberzentrum der mercurierten Komplexe 69 , 70 und 71	77
15	Einige wichtige Bindungsparameter am Quecksilberzentrum der mercurierten Komplexe 72 , 73 und 76	77
16	Einige wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat des cycloiridierten Komplexes 92	88
17	Einige wichtige Bindungsparameter am Iridiumzentrum des cycloiridierten Komplexes 92	88
18	Details der Röntgenstrukturanalysen von 1	177
19	Details der Röntgenstrukturanalysen von 4 und 6	178
20	Details der Röntgenstrukturanalysen von 12 und 13	179
21	Details der Röntgenstrukturanalysen von 15 und 18	180
22	Details der Röntgenstrukturanalysen von 22 und 23	181
23	Details der Röntgenstrukturanalysen von 24 und 25	182
24	Details der Röntgenstrukturanalysen von 26 und 27	183
25	Details der Röntgenstrukturanalysen von 31	184
26	Details der Röntgenstrukturanalysen von 33 und 34	185
27	Details der Röntgenstrukturanalysen von 35 und 36	186
28	Details der Röntgenstrukturanalysen von 38 und 39	187
29	Details der Röntgenstrukturanalysen von 45 und 46	188
30	Details der Röntgenstrukturanalysen von 49 und 51	189
31	Details der Röntgenstrukturanalysen von 55 und 65	190
32	Details der Röntgenstrukturanalysen von 66 und 69	191
33	Details der Röntgenstrukturanalysen von 70 und 71	192
34	Details der Kristallstrukturanalysen von 72 und 73	193
35	Details der Röntgenstrukturanalysen von 76 und 92	194

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 2-Pyridylferrocen
- 2 1,1'-Bis(2-pyridyl)-ferrocen
- 3 3-Pyridylferrocen
- 4 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 5 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 6 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 7 1-Iod-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 8 [2-(6-Butyl)-pyridyl]-ferrocen
- 9 1-Fluor-2-[2-(6-butyl)-pyridyl]-ferrocen
- 10 1-Iod-2-[2-(6-butyl)-pyridyl]-ferrocen
- 11 1-Deuterio-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 12 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 13 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 14 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 15 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 16 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen
- 17 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen
- 18 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen
- 19 Chlorferrocen
- 20 1,2-Dichlorferrocen
- 21 1,2,3-Trichlorferrocen
- 22 [1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-cyclopentadienyl]-triphenylphosphin
- 23 [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen
- 24 [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen
- 25 2-Pyridylruthenocen
- 26 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen
- 27 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen
- 28 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen
- 29 2-Pyridylcymantren
- 30 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren
- 31 2-Pyridylcyrhetren
- 32 Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 33 Chlorido-[3-fluor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 34 Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 35 Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 36 Chlorido-[3-iod-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 37 Chlorido-[3-deuterio-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 38 Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 39 Chlorido-[3-hydroxymethyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)

- 40 Chlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 41 Chlorido-[3-carboxyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 42 Dichlorido-[1-methylthio- κS -2-(2-pyridyl- κN)-ferrocen]-platin(II)
- 43 [(2-(6-Phenyl- κC)-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 44 Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ruthenocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 45 Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ruthenocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 46 Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ruthenocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 47 Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κN)-ruthenocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 48 Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-cymantrenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 49 Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-cyrhentrenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 50 Acetylacetonato-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II)
- 51 Acetylacetonato-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II)
- 52 Phenylalaninato-[3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II)
- 53 Phenylacetylenido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 54 Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)
- 55 Dichlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 56 Dichlorido-[2-(3-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 57 Dichlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 58 Dichlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 59 Dichlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 60 Dichlorido-[(2-(5-fluor)-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 61 Chlorido-[(2-(6-Phenyl- κC)-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 62 Dichlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ruthenocenyl- κC]-gold(III)
- 63 Bis-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 64 Bis-phenylacetylenido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 65 Iodido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 66 Iodido-phenylacetylenido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 67 1-Butanido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 68 Dicyanido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)
- 69 Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II)
- 70 Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II)
- 71 Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II)
- 72 Dichlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II)
- 73 Chlorido-[3-methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II)
- 74 Dichlorido-[2,2'-bis-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II)
- 75 Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ruthenocenyl- κC]-quecksilber(II)
- 76 Chlorido-[2-(2-pyridyl)-cyrhentrenyl- κC]-quecksilber(II)
- 77 Di- μ -chlorido-bis-[bis(cycloocten)-iridium(I)]
- 78 Di- μ -chlorido-bis-[bis(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)-iridium(III)]

- 79 Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 80 Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 81 Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-cymantrenyl- κC)]-iridium(III)
- 82 Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 83 Acetylacetonato-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 84 Acetylacetonato-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 85 Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-cymantrenyl- κC)]-iridium(III)
- 86 Phenylalaninato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 87 *tert*-Leucinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 88 Prolinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-iridium(III)
- 89 Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-trimethylphosphan-iridium(III)
- 90 Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)]
- 91 Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[(2-(2-pyridyl- κN)- η^6 -Phenylen- κC)-tricarbonyl-chrom(0)]-iridium(III)
- 92 Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-iridium(III)
- 93 Pentamethylcyclopentadienyl-thiocyanato-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-iridium(III)
- 94 Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-triphenylphosphin-palladium(II)
- 95 Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC)]-triphenylphosphan-iridium(III)
- 96 2,5-Pyrazyl-diferrocen

1. Einleitung

Nach der zufälligen Entdeckung des Ferrocens (siehe Abb. 1) auf der Suche nach Fulvalen durch *T. J. Kealy* und *P. L. Pauson* im Jahre 1951^[1] begann eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Organometallverbindungen. Die unerwartet hohe Stabilität des Ferrocens verlangte nach neuen Konzepten und so postulierten *G. Wilkinson et al.* ein Jahr später die neuartige *Sandwichstruktur*, bei der ein Eisen(II)-Zentrum direkt zwischen zwei planaren Cyclopentadienylingen liegt, die dem Eisen als π -Elektronendonoren zur Edelgaskonfiguration verhelfen. Dadurch ist die hohe Stabilität der Verbindung zu erklären.^[2] Mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigten *E. O. Fischer* und *W. Pfab* noch im selben Jahr diesen Strukturvorschlag.^[3] Binnen kurzer Zeit wurde der aromatische Charakter des Ferrocens durch diverse Derivatisierungen vor allem von den Arbeitsgruppen um *A. N. Nesmeyanov*, *E. O. Fischer*, *G. Wilkinson*, *M. Rausch* und *P. L. Pauson* belegt, was stark zum Verständnis dieser Verbindung beigetragen hat.^[4]

In der Folge wurden die Dicyclopentadienylkomplexe weiterer Übergangsmetalle wie Ruthenium, Osmium und Mangan synthetisiert und untersucht. Ruthenocen (siehe Abb. 1) und Osmocen zeigten sich als ebenso stabil wie Ferrocen und konnten umfangreich funktionalisiert werden.^[5]

Ein weiterer wichtiger Schritt auf dem Gebiet der Metallorganyle war die Entdeckung der *Halbsandwichverbindungen*, bei denen es sich um carbonylhaltige Metallkomplexe mit nur einem Cyclopentadienylliganden handelt. 1953 wurden von *G. Wilkinson* Molybdän- und Wolframcarbonyle entdeckt,^[6] im selben Jahr gelang *E. O. Fischer* und *R. Jira* die Synthese von Cymantren (siehe Abb. 1):^[7] Im Cymantren sind dem Cyclopentadienylring gegenüber drei Carbonylliganden an einem Mangan(I)-Zentrum gebunden. Der Komplex ist stabil an Luft, aber lichtempfindlich. 1958 wurde mit Cyrhetren (siehe Abb. 1) der entsprechende Carbonylkomplex des höheren Homologen Rhenium synthetisiert.^[8] Er zeigt sich gegenüber Licht weniger empfindlich als Cymantren.^[9]

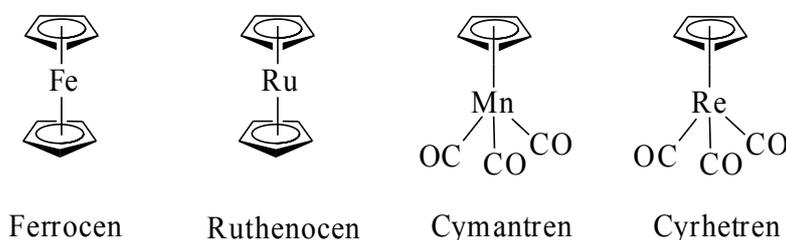


Abb. 1: Die beiden Sandwichkomplexe Ferrocen und Ruthenocen und die Halbsandwichkomplexe Cymantren und Cyrhetren.

Der aromatische Cyclopentadienylring in den Sandwich- und Halbsandwichkomplexen zeigt in vielen Fällen ähnliche Eigenschaften wie der Phenylring in Benzolderivaten. Häufig gelingt die Anwendung einer Derivatisierungsreaktion am Phenylring auch an den Organometallverbindungen. Der einzigartige Aufbau und die einfache Funktionalisierbarkeit der Organometallverbindungen macht diese nach wie vor zum interessanten Forschungsobjekt.

Eine besonders interessante, für Aromaten typische Reaktion ist die *Cyclometallierung*. Dabei wird von einem Elektronendonator des Liganden ein Metallzentrum koordiniert; im Zuge der Ausbildung eines metalltragenden Chelattrings wird eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung am Aromaten durch eine Kohlenstoff-Metall-Bindung ersetzt. Bei Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen führt die Cyclometallierung zu einem Metallcyclus, der aufgrund des Metallcarbonyl- beziehungsweise Metallocenrückgrats eine Planarchiralität besitzt. Damit heben sich cyclometallierte Organometallverbindungen von cyclometallierten Liganden rein organischen Charakters ab, denen dieses Strukturmerkmal fehlt.^[10] Eine schematische Cyclometallierung an einem Metalloen ist in Abb. 2 gezeigt:

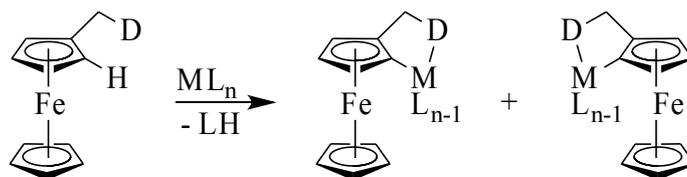


Abb. 2: Schematische Cyclometallierung an einem Ferrocenderivat; D: Donor, z.B. N; M: Metall, z.B. Pd, Pt; L: Ligand zur Absättigung der Koordinationssphäre. Es sind die beiden möglichen Isomere abgebildet.

Als gut geeignete Organometall-Liganden für eine Cyclometallierung haben sich vor allem Ferrocenylimine erwiesen. Sie wurden erfolgreich mit Quecksilber(II), Palladium(II) und Platin(II) umgesetzt.^[10] Durch Reaktion mit chiralen Reagenzien können die Enantiomere voneinander getrennt und dadurch optisch reine Metallkomplexe erhalten werden. Den Hauptnutzen dieser Verbindungen sehen *Wu et al.* in der Funktion als chirales Hilfsreagenz, das bei der Auftrennung von Enantiomergemischen Anwendung finden kann. Außerdem kann die im Komplex enthaltene Stereoinduktion durch Ummetallierung direkt weitergegeben werden.^[10]

Anwendungen können cyclometallierte Komplexe in verschiedenen Bereichen finden. Durch ihre teilweise sehr guten Emittereigenschaften werden vor allem die cycloiridierten Phenylpyridinatonverbindungen in OLEDs (*organic light-emitting diodes*) eingesetzt. Diese haben im ersten Jahrzehnt des 21. Jahrhunderts großes Interesse auf sich gezogen. Die emittierte Wellenlänge kann je nach Anforderung an die Verbindung gesteuert werden: Durch Funktionalisierung an den Liganden lässt sich der angeregte Zustand des Komplexes und damit die emittierte Wellenlänge einfach ändern – je nach Anwendung lässt sich so der passende Ligand designen.^[11] Zudem führen elektronenziehende Substituenten wie Fluor oder Trifluormethyl zu einer Stabilisierung des HOMO (*highest occupied molecular orbital*), während elektronenschiebende Gruppen wie Oxymethyl eine Destabilisierung des HOMO bewirken.^[11] Die emittierte Wellenlänge resultiert aus dem energetischen Abstand von HOMO und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*; angeregter Zustand) und lässt sich durch Beeinflussung desselben steuern. Auch die Position von Substituenten hat Effekte auf die Orbitalstruktur.^[11]

Die Anregung in diesen Komplexen kann auf zwei Arten erfolgen: Durch Ladungsübertragung vom Iridiumzentrum zu einem Liganden wird ein Elektron von einem d-Orbital am Iridium in ein leeres π^* -Orbital eines Liganden angeregt (MLCT-Übergang); weiterhin sind Elektronenübergänge zwischen den π -Orbitalen eines Liganden möglich (LC-Übergang). In beiden Fällen wird ein Singulett-Zustand erreicht. Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung am Iridiumzentrum wird der jeweilige Triplettzustand ähnlicher Energie erhalten. Die beiden Triplettzustände wechselwirken miteinander und bilden einen gemischten Triplettzustand (T_1), aus dem das angeregte Elektron unter Emission von Licht wieder in den Grundzustand übergeht.^[11] Eine schematische Darstellung des angeregten Zustands ist in Abb. 3 veranschaulicht:

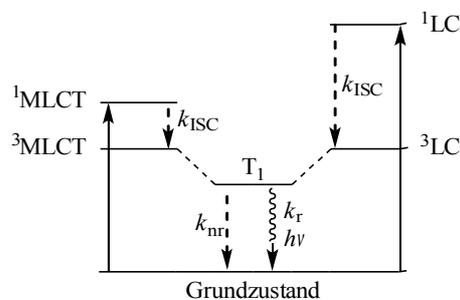


Abb. 3: Schematische Darstellung der Anregung cycloiridierter Phenylpyridinatonkomplexe nach ^[11]. MLCT- und LC-Anregung eines Elektrons führt jeweils zur Ausbildung eines Singulettzustands (¹MLCT beziehungsweise ¹LC), der durch Spin-Bahn-Kopplung in den zugehörigen Triplettzustand (³MLCT beziehungsweise ³LC) leitet (k_{ISC}); die energieähnlichen Triplettzustände wechselwirken zu einem gemischten Triplettzustand, von dem das Elektron über strahlungsfreie Energieabgabe (k_{nr}), wie auch durch Aussendung von Strahlung (k_r) in den Grundzustand relaxiert.

Mittels Funktionalisierung der Liganden können die Orbitale derselben und damit der gemischte Triplettzustand beeinflusst werden, der die Emission bestimmt. Dadurch gelingt die Steuerung der Wellenlänge des emittierten Lichts.

Durch Anbringen bestimmter funktioneller Gruppen an den Liganden ist es möglich, cycloiridierte Verbindungen an Biomoleküle zu binden und so als Fluoreszenzlabel zu verwenden. Eine Anbindung gelingt beispielsweise durch Einführen einer Aldehydgruppe in einen Liganden und Reaktion mit einer Aminogruppe des Biomoleküls. Durch Einbringen von verschiedenen emittierenden cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen ist es möglich, mehrere Fragestellungen simultan durch *multi-colour detection* zu bearbeiten. K. K.-W. Lo et al. führten zu diesem Thema diverse Versuche durch.^[12]

Die elektronischen Eigenschaften ermöglichen zudem die Anwendung derartiger Komplexe als Sauerstoffsensoren: Der angeregte Triplettzustand (T_1) ist in der Lage, Energie effizient in den Triplett-Grundzustand von Sauerstoff zu übertragen, was sich in einer Verminderung der Emission äußert, wenn Sauerstoff anwesend ist.^[11]

S. Bernhard et al. berichteten 2005 über einen Iridium(III)-Komplex, der in der photokatalytischen Spaltung von Wasser deutlich mehr Wasserstoff produziert, als die bisher für die Nutzbarmachung von Licht verwendeten Rutheniumkomplexe.^[13] Durch Licht wird ein Elektron des Komplexes angeregt und kann auf ein Proton übertragen werden, wobei Wasserstoff gebildet wird. Auch für cyclometallierte Platin(II)-Komplexe ist diese Anwendung dokumentiert.^[14] Im Zuge immer knapper werdender Vorräte an fossilen Energieträgern nimmt Wasserstoff als vielversprechender, „sauberer“ Energieträger eine immer wichtigere Rolle ein, die effiziente Darstellung von Wasserstoff ist daher von besonderem Interesse.

Aufgrund ihrer Anti-Tumor-Wirkung stellen Platin(II)-Komplexe ein wichtiges Forschungsfeld dar. Die Tatsache, dass alleine vom Therapeutikum *Carboplatin* (siehe Abb. 4) pro Jahr etwa zwei Tonnen vertrieben werden,^[15] zeigt die Stellung dieser Verbindungsklasse auf.

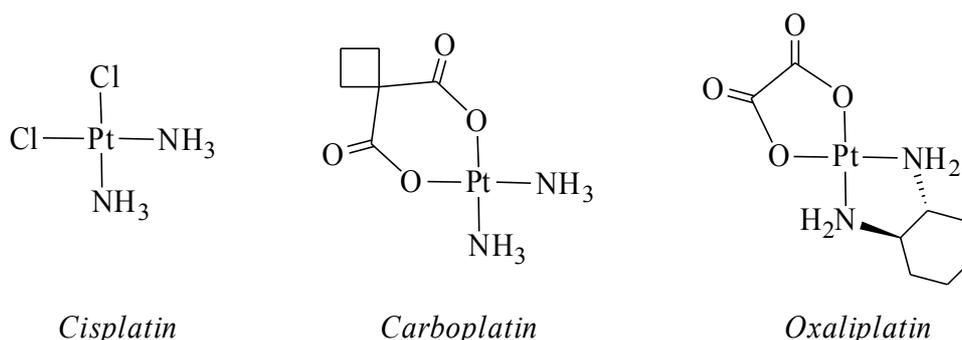


Abb. 4: Einige Zytostatika auf Platin(II)-Basis.

Die grundlegende Voraussetzung für Platin(II)-Komplexe, um als Krebstherapeutikum zum Einsatz zu kommen, ist das Vorhandensein von zwei Stickstoff-Donor-Atomen in *cis*-Position zueinander am Metallzentrum, von denen einer der beiden Stickstoffe einen Wasserstoff gebunden haben muss.^[15] Cyclometallierte Platinkomplexe mit einem Phenylpyridinatligenanden wurden bereits von C.-M. Che et al. erfolgreich auf eine mögliche Anti-Tumor-Wirkung getestet: Die Forscher fanden heraus, dass die Platinkomplexe an G-Quadruplexe binden. Bei G-Quadruplexen handelt es sich um guaninreiche DNA-Abschnitte vor allem in den Telomeren, dem Ende der Chromosomen. Die Länge der Telomere wird vom Enzym Telomerase bestimmt, wobei die Aktivität des Enzyms durch Bindung der Platinreagenzien an die G-Quadrupole deutlich herabgesetzt wird, was sich in einer

Verkürzung der Telomere und im Tod der entsprechenden Zelle äußert.^[16] Da eine hohe Telomeraseaktivität vor allem in Tumorzellen anzutreffen ist, sollte sich eine Behandlung mit dem entsprechenden Platinkomplex vor allem auf Tumorzellen auswirken.

Führt man in einen Sandwich- oder Halbsandwichkomplex einen Pyridylsubstituenten ein, erhält man ein Molekül, das analog zum Phenylpyridin aufgebaut ist: an den Heteroaromaten ist ein weiterer aromatischer Ring gebunden. Neben den Funktionalisierungsmöglichkeiten an Cyclopentadienyl- und Pyridinring bieten derartige Verbindungen mit dem Metallcarbonyl- beziehungsweise dem Metallocenrückgrat weitere Möglichkeiten, um die elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen. Diese Überlegungen lassen cyclometallierte Pyridylmetallocenkomplexe als besonders interessant erscheinen und haben das Thema zur vorliegenden Dissertation inspiriert. Der bisher einzige Komplex, in dem Iridium(III) an ein Pyridylferrocen cyclometalliert ist, wurde 1990 von *K. Tani et al.* publiziert.^[17] Aber auch Cyclometallierungen anderer Metalle an Pyridylmetallocene sind sehr rar: Über entsprechende Komplexe von Platin(II) und Quecksilber(II), sowohl an Pyridylferrocen, wie auch an -ruthenocen, wurde bisher nicht berichtet. Lediglich Palladium(II) wurde mehrfach an Pyridylmetallocenen cyclometalliert: Bereits 1977 setzten *A. Kasahara et al.* 2-Pyridylferrocen (siehe Abb. 5) mit Lithiumtetrachloridopalladat(II) und Natriumacetat um, wodurch sie einen zweikernigen, cyclometallierten Komplex erhielten, in dem sich das Metallzentrum durch verschiedene Substituenten ersetzen ließ. Vor einigen Jahren griffen russische Forscher um *V. I. Sokolov, L. A. Bulygina* und *N. S. Khruscheva* diese Verbindungsklasse auf. Sie synthetisierten ein cyclopalladiertes Bipyridylferrocen,^[18] das sich sowohl als tauglicher Katalysator für die Heck-Reaktion,^[19] wie auch für die Suzuki-Reaktion^[20] – sogar unter lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen^[21] – erwies. Auch an einem Pyridylruthenocenderivat ist eine Cyclopalladierung bekannt: 1992 stellte *I. R. Butler* Bis(pyridyl)-ruthenocen dar und setzte es mit Dichlorido-(1,5-cyclooctadienyl)-palladium(II) um.^[22]

Aufgrund der großen Bandbreite an möglichen Anwendungen cyclometallierter Pyridylmetallocene erscheint die Synthese derartiger Verbindungen als ein sehr nutzbringendes Forschungsgebiet. In dieser Arbeit wurden daher verschiedene pyridylsubstituierte Derivate von Ferrocen, Ruthenocen, Cymantren und Cyrhentren dargestellt und mit den Übergangsmetallen Platin(II), Gold(III), Quecksilber(II) und Iridium(III) mit dem Ziel umgesetzt, cyclometallierte Verbindungen zu erhalten und diese zu charakterisieren.

2. Ergebnisse

2.1 Pyridylmetallocene

Bereits 1962 berichteten *A. N. Nesmeyanov et al.* über die Synthese von 2-Pyridylferrocen (**1**, siehe Abb. 5) aus Ferrocenyllithium und Pyridin.^[23] Ein Jahr später stellten *K. Schlögl* und *M. Fried* basierend auf dieser Arbeit eine Vorschrift zur Synthese von **1** mit 32 % Ausbeute vor. Als Nebenprodukt erhielten sie 1,1'-Bis-(2-pyridyl)-ferrocen (**2**, siehe Abb. 5) mit 3 % Ausbeute. Zudem erweiterten sie die Synthesemethode um die Darstellung weiterer Ferrocen-Heterocyclus-Verbindungen.^[24]

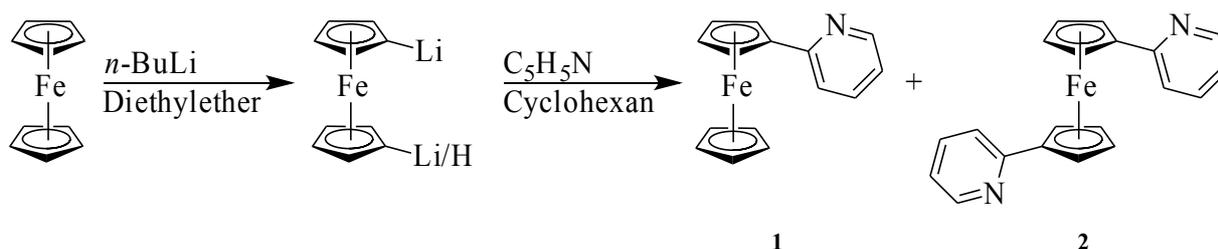


Abb. 5: Darstellung von **1** und **2** nach *Schlögl et al.*

Dieses aufwändige Verfahren, das 24-stündiges Refluxieren, einen Austausch des Lösungsmittels und eine arbeitsintensive Aufarbeitung bei gleichzeitig relativ geringer Ausbeute erforderte, wurde mit der Entdeckung der palladium- beziehungsweise nickelkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen in den 1970er-Jahren hinfällig. Durch sie ist es möglich, in einer Übergangsmetallkatalysierten Reaktion aus Metallorganen und einem mit einer Abgangsgruppe versehenen Reaktionspartner eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu knüpfen. *C. Imrie et al.* entwickelten 2004 ein darauf basierendes Synthesekonzept für Pyridylferrocene. **1** erhielten sie durch eine Kumada-Kupplung, indem sie in einer Reaktion von Bromferrocen mit Magnesium das Magnesiumorganyl herstellten und dieses unter Nickel(0)-Katalyse mit 2-Brompyridin umsetzten (siehe Abb. 6). **1** wurde in 65 prozentiger Ausbeute gewonnen.^[25]

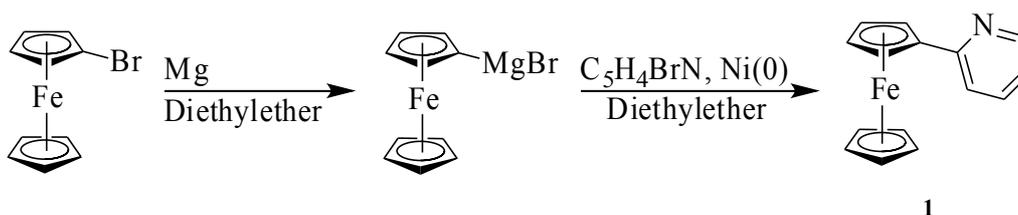


Abb. 6: Synthese von **1** nach *C. Imrie et al.* via Kumada-Kupplung.

Zudem beschrieben *C. Imrie et al.* eine Negishi-Kupplung zur Darstellung von Pyridylferrocenen. Ferrocen wurde dabei mit n -Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Zinkchlorid ummetalliert. Das Zinkorganyl wurde unter Palladium(0)-Katalyse mit 2-Brompyridin umgesetzt, wobei **1** in 55-prozentiger Ausbeute erhalten wurde. Zusätzlich wurde das 1,1'-disubstituierte Produkt **2** in 10 % Ausbeute gewonnen (siehe Abb. 7).^[25] Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit angewendet, um Pyridylmetallocene darzustellen. Im Laufe der Zeit wurde sie stark modifiziert, wodurch deutlich höhere Ausbeuten erzielt und die Reaktionszeiten drastisch verkürzt werden konnten.

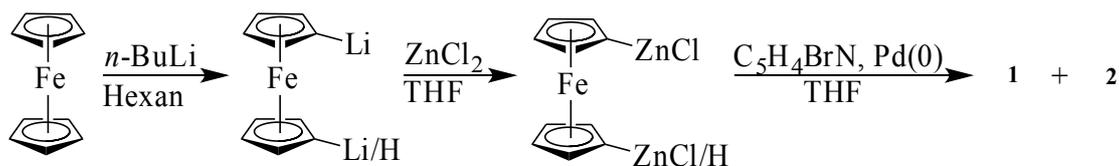


Abb. 7: Darstellung von **1** und **2** nach C. Imrie *et al.* via Negishi-Kupplung.

Im Jahr 2007 griffen O. N. Chupakhin *et al.* die Arbeit von Schlögl und M. Fried^[24] wieder auf und kamen zu dem Schluss, dass die relativ geringen Ausbeuten mit dem Fehlen eines Oxidationsmittels zu erklären sei, das für die Rearomatisierung des Pyridins nach der Bindung an den Cyclopentadienylring des Ferrocens benötigt werde. Durch Einsatz von Dichlordicyanobenzochinon konnten die Ausbeuten deutlich gesteigert werden. **1** erhielten sie mit 67 %, **2** mit 63 % Ausbeute. Zudem gelang es ihnen, Ferrocen mit diversen weiteren aromatischen Heterocyclen in guten Ausbeuten ein- und zweifach zu substituieren.^[26]

2.1.1 Synthese von Pyridylferrocenen

2.1.1.1 Mono- und 1,1'-Bis(pyridyl)-ferrocene

Zunächst wurde die Synthese von **1** und **2** nach der in Abschnitt 2.1 erwähnten Vorschrift von C. Imrie *et al.*^[25] mittels Negishi-Kupplung durchgeführt. Es zeigte sich rasch, dass die erzielbare Ausbeute an **1** dabei geringer, die von **2** jedoch deutlich größer war, als in der Literatur^[25] angegeben: **1** wird zu 43 %, **2** zu 21 % gewonnen. **1** wird als orangefarbener, **2** als orange-roter Feststoff erhalten. Die beiden Verbindungen wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. **1** wurde kristallisiert und die Kristalle wurden für eine Kristallstrukturanalyse verwendet.

1 wurde sowohl in einer orthorhombischen, wie auch in einer monoklinen Modifikation erhalten. In beiden Fällen sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle in der Einheitszelle vorhanden, von denen jeweils eines in Abb. 8 gezeigt ist. Sowohl zwischen beiden Modifikationen, als auch zwischen den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen gibt es nur geringfügige Unterschiede hinsichtlich des Ausmaßes der Verdrillung von Cyclopentadienyl- und Pyridylring, sowie in der Abweichung von der ekliptischen Konformation der Cyclopentadienylringe.

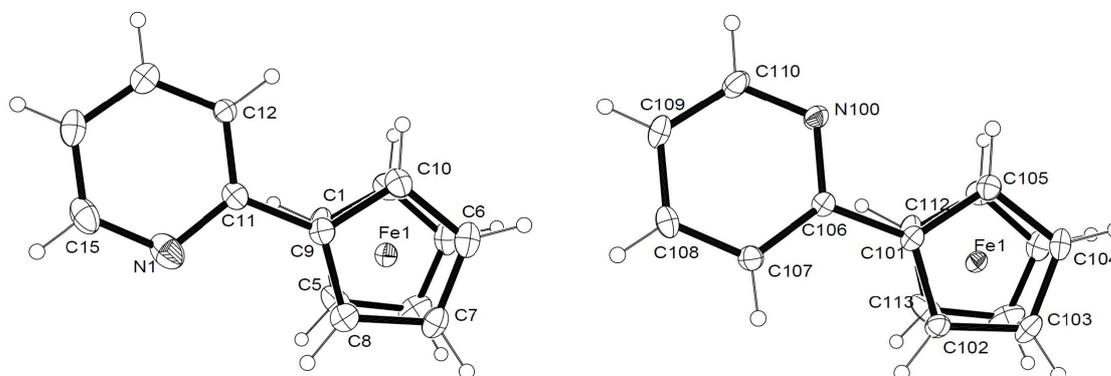


Abb. 8: Die beiden Modifikationen von **1**. Die orthorhombische Modifikation ist links, die monokline rechts dargestellt. Es ist nur jeweils eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle abgebildet.

Da keine Möglichkeit gefunden wurde, **2** weiter zu funktionalisieren und **1** in größerem Maßstab zur Verfügung stehen musste, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Ausbeute an **1** zu erhöhen. Der entscheidende Schritt, der das Verhältnis von **1** zu **2** steuert, ist die Lithiierung des Ferrocens. Mit einer möglichst selektiven, einfachen Lithiierung von Ferrocen befassten sich *R. Sanders* und *U. T. Mueller-Westerhoff* 1996. Sie entwickelten auf der Grundlage zahlreicher Versuche eine Synthesevorschrift, in der Ferrocen durch eine Mischung aus Kalium-*tert*-butanolat und *tert*-Butyllithium in hohen Ausbeuten monolithiiert wird. Durch nachfolgende Umsetzung mit *N,N*-Dimethylformamid erhielten sie Formylferrocen in Ausbeuten zwischen 86 und 90,7 %.^[27] Durch Kombination beider Synthesen – Lithiierung nach *R. Sanders* und *U. T. Mueller-Westerhoff* und Ummetallierung mit nachfolgender Negishi-Kupplung nach *C. Imrie et al.* – schien eine effektivere Darstellung von **1** und dem verwandten 3-Pyridylferrocen (**3**) möglich (siehe Abb. 9). Auf diese Weise wurde die Ausbeute von **1** auf 86 % erhöht und **3** als orange-gelber, luftstabiler Feststoff in 57 % Ausbeute isoliert.

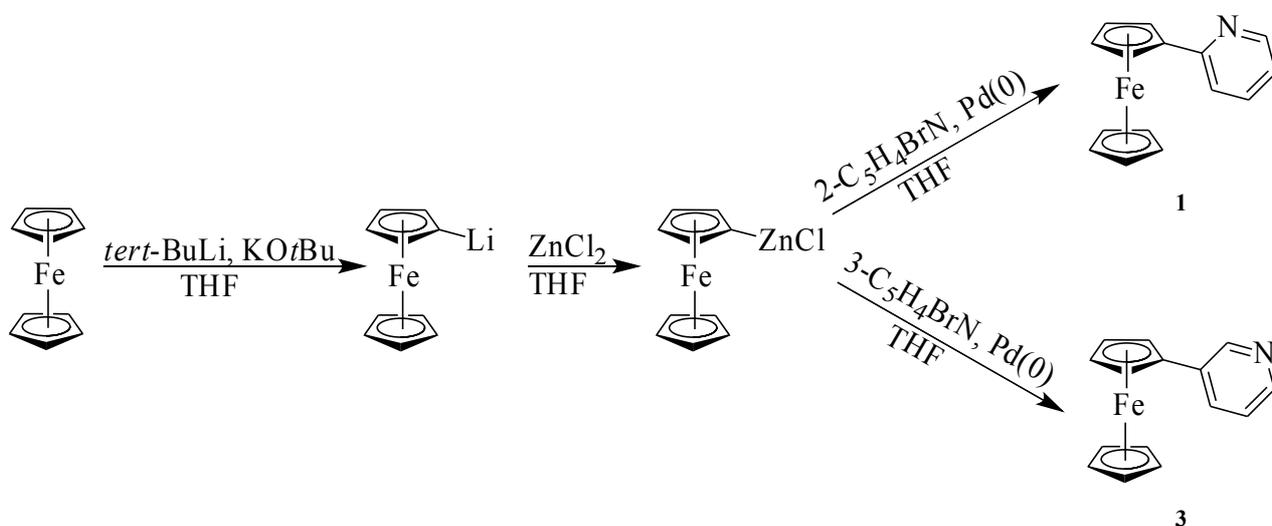


Abb. 9: Synthese von **1** und **3** durch Deprotonierung von Ferrocen mit *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat, Ummetallierung und anschließender Negishi-Kupplung mit 2- beziehungsweise 3-Brompyridin.

2.1.1.2 Metallierung und Funktionalisierung von 2-Pyridylferrocen

Als *directed metalation groups* (DMGs) werden Substituenten verstanden, die eine Metallierung in ihrer Nachbarschaft lenken und damit regioselektive Funktionalisierungen ermöglichen. Dazu muss der Substituent dem Metallorganyl eine attraktive Koordinationsstelle bieten. Zugleich muss der elektrophile Charakter aber in den Hintergrund treten.^[28] 1988 konnten *P. J. Beak et al.* durch kombinierte *stopped flow*-/IR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung eines lithiumkoordinierenden Intermediats bei der Lithiierung eines Amids bestätigen.^[29]

Im Fall von **1** ist der 2-Pyridylsubstituent als DMG zu sehen. Während der Umsetzung mit *n*-Butyllithium koordiniert das Metallion an die freien Elektronenpaare des Stickstoffs. Dies hat zur Folge, dass der Cyclopentadienylring des Ferrocens selektiv in *ortho*-Stellung zum Substituenten deprotoniert wird. Mit der Reaktion von *n*-Butyllithium mit **1** befassten sich *D. J. Booth* und *B. W. Rockett* bereits 1968 sehr intensiv.^[30] Sie untersuchten die Reaktionsprodukte der Umsetzung in Diethylether bei Raumtemperatur nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise nach weiterer Umsetzung mit Benzophenon und kamen zu dem Schluss, dass die Lithiierung in *ortho*-Stellung in Konkurrenz mit der Butylierung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung am Pyridinring steht. Während nach einer Reaktionszeit von einer Stunde das *ortho*-

substituierte Produkt in 82 % Ausbeute erhalten wurde, sank dessen Anteil mit steigender Reaktionszeit, während der Anteil butylierter Produkte anstieg.^[30] Im Jahr 1971 erweiterten sie ihre Untersuchungen zur Lithiierung von **1** um die Reaktionen mit *tert*-Butyllithium und Methyllithium.^[31] Im Fall von *tert*-Butyllithium zeigte sich bei fortschreitender Reaktionsdauer ebenfalls ein Absinken der Ausbeute des *ortho*-metallierten Produkts, wobei zunehmend die Addition des *tert*-Butylrests an den Pyridylring zu beobachten war. Lediglich bei Methyllithium trat die Additionsreaktion als Konkurrenz zur *ortho*-Metallierung nicht auf. Da die Ausbeute der Lithiierung mit *n*-Butyllithium bei optimaler Reaktionsdauer am größten war, wurde dieses Reagenz für die weiteren Funktionalisierungen im Rahmen dieser Arbeit herangezogen.

Prinzipiell zeigt die lithiierte Zwischenstufe bereits das Phänomen der Planarchiralität. Da aber keine weiteren chiralen Hilfsreagenzien verwendet wurden, ist für alle durch Umsetzung mit Elektrophilen erhaltenen Produkte lediglich das Auftreten von Racematen zu erwarten.

Die Benennung der 1,2-disubstituierten Ferrocene wurde teilweise nicht IUPAC-konform durchgeführt. Stattdessen wurde – zur besseren Vergleichbarkeit der verwandten Verbindungen untereinander – im Rahmen dieser Arbeit die niedrigere Priorität stets dem Pyridylsubstituenten zugeordnet, um das wiederkehrende Substitutionsmuster der Verbindungen, unabhängig von der relativen Priorität der Substituenten zueinander, zu betonen.

2.1.1.3 Halogenierung von 2-Pyridylferrocen

Für die Darstellung von 1-Halogen-2-(2-pyridyl)-ferrocenen (**4-7**, siehe Abb. 10) wird **1** zunächst bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium in Diethylether *ortho*-lithiiert. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt anschließend im Zuge der Halogenierung die elektrophile Substitution des Lithiums durch das entsprechende, formal vorliegende Halogenkation. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid werden die halogenierten Produkte isoliert.^[32]

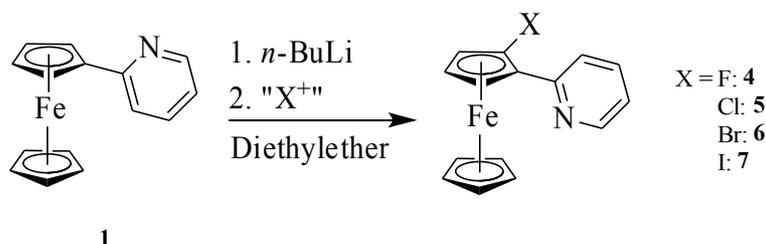


Abb. 10: Syntheschema für 1-Halogen-2-(2-pyridyl)-ferrocene.

Die Darstellung von 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen (**4**) gestaltete sich zunächst schwierig. Als ein für die elektrophile Substitution geeignetes Fluorierungsmittel erwies sich *N*-Fluoro-bis-(phenylsulfonyl)-amin, jedoch wurden stets Gemische aus **1**, **4** und butylierten Nebenprodukten erhalten. In zahlreichen Versuchen wurden Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und die Art der Aufarbeitung variiert, bis eine Reindarstellung von **4** gelang. Das Hauptproblem liegt in der säulenchromatographischen Auftrennung, da **1** und **4** ein ähnliches Elutionsverhalten besitzen. Letztendlich wurde **4** als Pulver in großer Reinheit isoliert, die Ausbeute betrug aber nur 27 %. Aus Diethylether/*iso*-Hexan wurden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine starke ^{13}C -/ ^{19}F -Kopplung. Auffällig ist die große Kopplungskonstante zwischen dem fluortragenden Kohlenstoff des Cyclopentadienylrings und dem Fluorsubstituenten von 273.0 Hz. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Wert, den *M. S. Sanford et al.* bei 2-(3-Trifluormethyl-6-fluor)-pyridin für die Kopplung zwischen dem fluortragenden Kohlenstoff des Phenylrings und dem Fluorsubstituenten beobachtet haben; sie geben die Kopplungskonstante mit 253.3 Hz an.^[33]

4 ist erst das zweite bekannte Fluorferrocen und durch die Kristallisation konnte die erste Kristallstrukturanalyse eines Fluorferrocens vorgenommen werden.^[32]

4 kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Abb. 11 zeigt das *R*_P-Enantiomer von Molekül A sowie das *S*_P-Enantiomer von Molekül B. Aufgrund der zentrosymmetrischen Raumgruppe sind die jeweils anderen Enantiomere allerdings auch in der Elementarzelle vorhanden. Die Hauptunterschiede der beiden Moleküle liegen in der gegenseitigen Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring und in der gegenseitigen Verdrehung der Cyclopentadienylringe. Während in Molekül A der Pyridylring nahezu koplanar zum Cyclopentadienylring ist, ist er in Molekül B mit circa 13° signifikant verdrillt. In Molekül A liegt die Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe ziemlich genau zwischen gestaffelter und ekliptischer Konformation (Torsion 18.5°), während sie in Molekül B als ideal ekliptisch (Torsion 2.2°) angesehen werden kann.

Besonders zu erwähnen ist die dem Stickstoff des Pyridylrings abgewandte Position des Fluoratoms, für die die Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung vom Fluor zum benachbarten, pyridylgebundenen Wasserstoff ($d_{\text{H-F}}$: 2.279(3) Å in Molekül A und 2.450(2) Å in Molekül B) verantwortlich zu sein scheint.

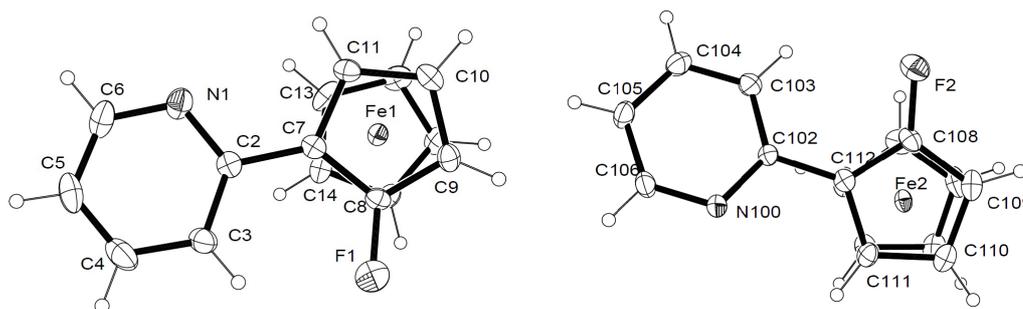


Abb. 11: Molekülstruktur von **4**. Die Verbindung kristallisiert in zwei symmetrieunabhängigen Molekülen (links Molekül A, rechts Molekül B).

Ferner konnten als Komponenten der Mischung **8** und **9** (siehe Abb. 12) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

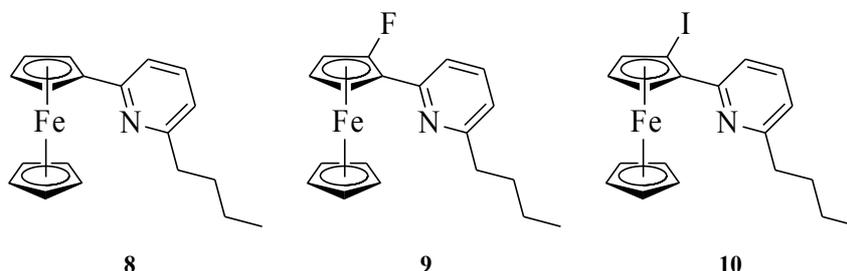


Abb. 12: Charakterisierte Nebenprodukte von Fluorierung und Iodierung von **1**.

1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen^[34] (**5**) wurde mit Hexachlorethan als Chlorierungsmittel als Öl in guter Reinheit und mit 74 % Ausbeute erhalten. In Lösung zersetzt sich **5** bei Raumtemperatur mit der Zeit und bildet einen in organischen Lösemitteln unlöslichen Rückstand. In Diethylether/*iso*-Hexan werden bei -32 °C wenige Kristalle erhalten. Auf eine Röntgenstrukturanalyse wurde allerdings verzichtet. Die massenspektrometrische Analyse zeigt Spuren eines dichlorierten Produkts.

Zunächst wurde versucht, 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen^[34] (**6**) mit 1,2-Dibromethan darzustellen. Da die Reaktionsfähigkeit dieses Bromierungsmittels offenbar nicht ausreicht und nahezu nur Edukt erhalten wurde, wurde 1,2-Dibromtetrachlorethan verwendet. **6** wurde hierbei als Öl in großer Reinheit und in 77-prozentiger Ausbeute erhalten. Massenspektrometrisch lassen sich jedoch Spuren von **5** im Produkt nachweisen, die zeigen, dass 1,2-Dibromtetrachlorethan auch als Chlorierungsmittel wirken kann. Ferner sind Spuren eines disubstituierten Produkts zu finden. In Lösung erwies sich **6** bei Raumtemperatur als instabil. Binnen einiger Stunden entfärbt sich die orangefarbene Lösung und ein brauner Niederschlag fällt aus. Bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ können hingegen in Diethylether/*iso*-Hexan einige Einkristalle erhalten werden.

6 kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül. In Abb. 13 ist das R_p -Isomer abgebildet. Aufgrund der Zentrosymmetrie ist aber auch das S_p -Enantiomer in der Elementarzelle vorhanden. Auffälligstes Strukturmerkmal ist die mit $23.6(2)^{\circ}$ deutliche Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring, wobei sich der Pyridyl-Stickstoff auf der dem Eisen abgewandten Seite befindet. Wie bei **4** ist der Halogensubstituent auf der dem Pyridyl-Stickstoff entgegengesetzten Seite des Cyclopentadienylrings lokalisiert, um mit dem benachbarten Wasserstoff des Pyridylrings eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden zu können. Wegen der deutlichen Ringverdrillung ist der Brom-Wasserstoff-Abstand aber relativ groß ($d_{\text{H-Br}}$: $2.862(1)\text{ \AA}$).

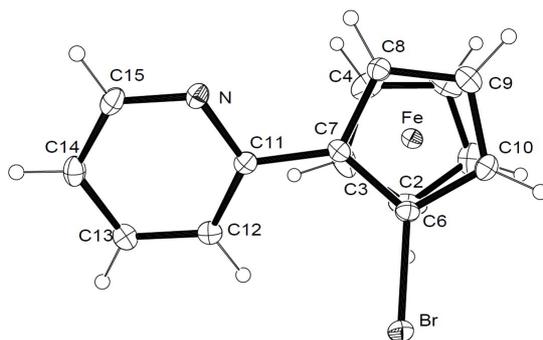


Abb. 13: Molekülstruktur von **6**.

Um **1** zu iodieren, wurde nach der *ortho*-Lithiierung mit Iod umgesetzt. Hierbei zeigt sich eine stärkere Konkurrenz der Butyladdition als bei den anderen Halogenierungsreaktionen, weshalb die Reaktionszeit verkürzt werden muss, um **7**^[35] in Reinform zu isolieren. Die Verbindung wird in 85-prozentiger Ausbeute in großer Reinheit als visköses Öl erhalten. **7** zersetzt sich bei Raumtemperatur in gelöstem Zustand rasch. Selbst bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten keine Kristalle erhalten werden. Bei längerer Reaktionszeit überwiegt die Butylierungsreaktion am Pyridylring. So konnten **8** und **10** (siehe Abb. 12) nach mehrstündiger Reaktionszeit als überwiegender Teil der Produktmischung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Als Trend im ^{13}C -NMR-Spektrum der halogenierten 2-Pyridylferrocene zeigt sich eine Abnahme der Tieffeldverschiebung des halogentragenden Kohlenstoffs bei höheren Homologen des Halogensubstituenten (siehe Tab. 1):

Tab. 1: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebungen der halogentragenden Kohlenstoffe der halogenierten 2-Pyridylferrocene **4-7** (Messfrequenz: 101 MHz; **7**: 68 MHz; Lösungsmittel CDCl_3).

	4	5	6	7
δ [ppm]	134.7	92.0	78.2	42.0

2.1.1.4 Weitere *ortho*-Substitutionen von 2-Pyridylferrocen

Die Einführung weiterer Substituenten verläuft nach demselben Prinzip wie die in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebenen Halogenierungsreaktionen: Die Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium ergibt das *ortho*-lithiierte Derivat, das nachfolgend mit einem Elektrophil umgesetzt wird. Abb. 14 zeigt eine Übersicht der dargestellten *ortho*-substituierten Verbindungen:

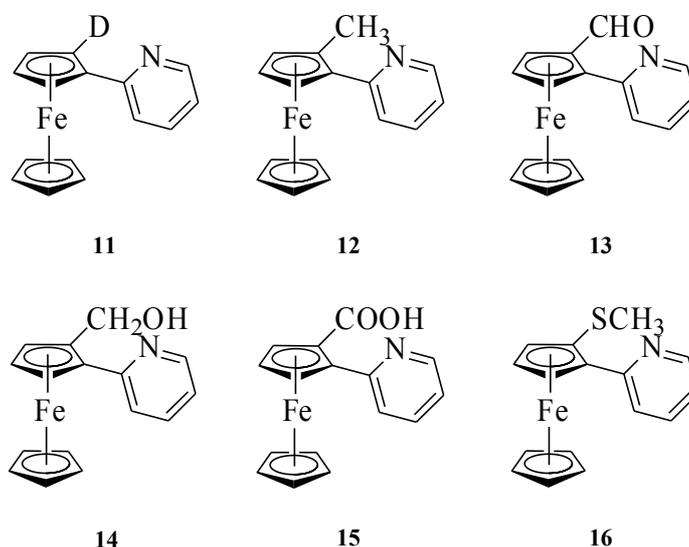


Abb. 14: Überblick über weitere *ortho*-substituierte 2-Pyridylferrocene.

Um die Deprotonierung bei der in Abschnitt 2.2.1.1 beschriebenen Cycloplatinierung ^1H -NMR-spektroskopisch besser untersuchen zu können und um die Chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum von **1** sicher zuordnen zu können, wurde **1** deuteriert. Durch Umsetzung des *ortho*-lithiierten Pyridylferrocens mit monodeuteriertem Methanol wird 1-Deuterio-2-(2-pyridyl)-ferrocen^[36] (**11**) in fast quantitativer Ausbeute und mit hoher Reinheit erhalten. Zugleich ist festzustellen, dass die in der Literatur^[30] angegebenen Ausbeuten für die *ortho*-Lithiierungsreaktionen weit übertroffen werden können.

Eine Umsetzung mit dem Methylierungsreagenz Iodmethan ergibt 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen (**12**) als rotes Öl in 79 % Ausbeute und in großer Reinheit. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Methylgruppe ein Signal bei 2.35 ppm, im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Methylsignal bei 15.6 ppm. Trotz geringer Kristallisationstendenz konnten einige Einkristalle erhalten werden, die eine Strukturanalyse ermöglichten.

12 kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der monoklinen Elementarzelle. Abb. 15 zeigt das R_p -Enantiomer von Molekül A; wegen der Zentrosymmetrie ist aber auch das S_p -Enantiomer in der Einheitszelle zu finden. Die beiden Moleküle unterscheiden sich durch die deutlich unterschiedliche Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring (Molekül A: $13.9(2)^\circ$, Molekül B: $5.2(2)^\circ$). Beiden Molekülen gemeinsam ist – im Gegensatz zu den *ortho*-halogenierten

Pyridylferrocenen **4** und **6** – die Anordnung des Substituenten auf der Seite des Pyridyl-Stickstoffs. Offensichtlich ist die Möglichkeit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke vom Pyridyl-Stickstoff zu einem Wasserstoff des Cyclopentadienylrings von untergeordneter Bedeutung.

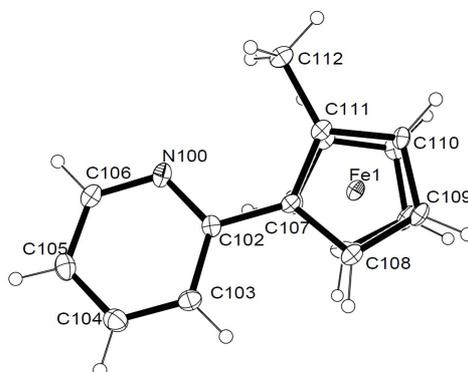


Abb. 15: Molekülstruktur von **12**. Es ist nur eines der beiden symmetrieeunabhängigen Moleküle der Elementarzelle abgebildet.

Die Formylierung von **1** gelang mit *N*-Formylpiperidin nicht befriedigend, da das Produktgemisch nicht sauber aufgetrennt werden konnte. Stattdessen wurde *N,N*-Dimethylformamid eingesetzt. Hierbei wird 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen^[37] (**13**) als rotes Öl in guter Ausbeute erhalten. Der Wasserstoff der Formylgruppe ist im ¹H-NMR-Spektrum bei 10.79 ppm zu finden. Vergleicht man diesen Wert mit dem entsprechenden Protonensignal von Ferrocencarboxaldehyd bei 9.95 ppm^[38], so fällt die deutlich stärkere Tieffeldverschiebung des Protons auf. Auch *C. Metallinos et al.* verzeichneten größere Verschiebungen von Formylprotonen, wenn sich in *ortho*-Stellung zur Aldehydgruppe ein Substituent befindet, der ein Stickstoffatom in räumlicher Nähe zur Formylgruppe beinhaltet. Sie synthetisierten ein Ferrocenderivat, das an einem Ring eine freie Formylgruppe, am anderen Ring eine zu einem Dimethylaminosubstituenten benachbarte Formylgruppe trägt.^[39] Während der von ihnen gefundene Wert für die freie Formylgruppe bei 9.93 ppm^[39] mit dem des Ferrocencarboxaldehyds^[38] gut übereinstimmt, erscheint das Signal der zum Dimethylaminosubstituenten benachbarten Formylgruppe bei 10.13 ppm ppm.^[39] Zudem synthetisierten sie ein Ferrocencarboxaldehyd, bei dem die Formylfunktion zu einem Pyrrolidinsubstituenten benachbart ist und fanden einen Wert von 10.23 für das Formylproton im ¹H-NMR-Spektrum.^[39] *A. Moyano et al.* stellten 2008 mit *rac*-2-(2-Pyrimidyl)-ferrocencarboxaldehyd ein Ferrocenderivat dar, das eine Formylgruppe in *ortho*-Stellung zu einem aromatischen, stickstoffhaltigen Substituenten trägt.^[40] Die Autoren geben die Chemische Verschiebung des Formylprotons im ¹H-NMR-Spektrum mit 11.13 ppm an.^[40] Es ist daher zu vermuten, dass durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbarten Stickstoffatom eine Verschiebung des Formylprotons im ¹H-NMR-Spektrum ins Tieffeld stattfindet. Je größer die Donoreigenschaften des jeweiligen Stickstoffs sind, desto weiter scheint das Signal ins Tieffeld verschoben zu werden. Da es sich bei Stickstoffatomen in aromatischen Systemen in der Regel um besonders gute Elektronenpaardonoren handelt, lässt sich auch die besonders starke Tieffeldverschiebung des Formylprotons von **13** und *rac*-2-(2-Pyrimidyl)-ferrocencarboxaldehyd^[40] im ¹H-NMR-Spektrum erklären. Sämtliche erwähnten Chemischen Verschiebungen sind in deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel angegeben und daher gut vergleichbar. In Diethylether/*iso*-Hexan wurden bei –32 °C Kristalle erhalten, die für eine Strukturbestimmung verwendet werden konnten.

13 kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül. Die beiden Cyclopentadienylringe sind mit $23.3(5)^\circ$ deutlich zueinander verdreht, ebenso ist mit $16.4(2)^\circ$ eine deutliche Verdrillung zwischen Pyridyl- und Cyclopentadienylring zu beobachten. Wie bei **12** ist auch hier der Substituent auf der dem Pyridyl-Stickstoff zugewandten Seite des Cyclopentadienylrings zu finden, wofür die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom Pyridyl-Stickstoff zum Wasserstoff der Formylgruppe ($d_{\text{H-N}}$: $2.53(3) \text{ \AA}$) zumindest mitverantwortlich sein könnte. Allerdings kann dies nicht allein ausschlaggebend sein, da bei geringerer Verdrillung der Ringebenen von Cyclopentadienyl- und Pyridylring ein deutlich kürzerer Abstand zwischen einem cyclopentadienylgebundenen Wasserstoff und dem Pyridin-Stickstoff möglich wäre. Die Molekülstruktur von **13** ist in Abb. 16 veranschaulicht:

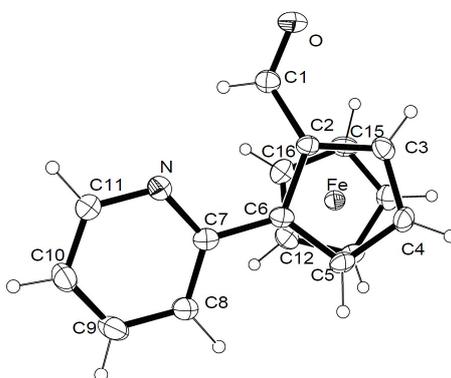


Abb. 16: Die Molekülstruktur von **13**.

Durch den Einsatz von Paraformaldehyd gelang die saubere Darstellung von racemischem 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen (**14**). Es liegt als orangefarbenes Öl vor, das in Lösung stabil ist, aber nicht kristallisiert werden konnte. (+)-1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen wurde von *A. Kasahara et al.* bereits 1989 durch enzymatische Reduktion von **13** mit Bäckerhefe in 20-prozentiger Ausbeute dargestellt.^[37] Das Signal der Hydroxylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 6.77 ppm ist ungewöhnlich weit ins Tieffeld verschoben. So wird bei Hydroxymethylferrocen das Hydroxylproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 1.69 ppm beobachtet.^[41] Befinden sich in Nachbarschaft zur Hydroxymethylgruppe aber stickstoffhaltige Substituenten mit deren Stickstoffatom das Hydroxylproton wechselwirken kann, ist wie bei **13** eine Tieffeldverschiebung des Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu verzeichnen. So synthetisierten *R. Šebesta et al.* ein Ferrocenderivat, bei dem ein Oxazolin-substituent in *ortho*-Stellung zur Hydroxymethylgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Oxazolins mit dem Hydroxylwasserstoff ermöglicht. Sie verzeichneten für das Hydroxylproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Verschiebung von 6.45 ppm.^[42] Noch deutlicher wird der Effekt bei Untersuchungen von *A. Moyano et al.*, in denen eine sich in Nachbarschaft zu einem Pyrimidylsubstituenten befindliche Hydroxymethylgruppe an einem Ferrocen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei 7.09 ppm zeigt.^[40] Sämtliche erwähnten Verschiebungen wurden in deuteriertem Chloroform gemessen.

Als klassisches Elektrophil wurde Kohlenstoffdioxid zur Carboxylierung des lithiierten 2-Pyridylferrocens verwendet. Es wurde in fester Form als Trockeneis dem Ansatz zugegeben, wobei darauf zu achten war, dass während der gesamten Reaktionszeit ab Beginn der Zugabe ein Druckausgleich möglich ist. Nach beendeter Reaktion wird durch wässrige Aufarbeitung das Carboxylat protoniert. 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen (**15**) wird als roter Feststoff erhalten. In Diethylether wurden bei $-32 \text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse verwendet wurden.

15 kristallisiert in der azentrischen, monoklinen Raumgruppe Cc . Abb. 17 zeigt das S_P -Enantiomer, wobei nur eine der beiden fehlgeordneten Positionen des unsubstituierten Cyclopentadienylnrings abgebildet ist. Aufgrund der c -Gleitspiegelebene ist das R_P -Enantiomer ebenfalls in der Elementarzelle zu finden. Pyridyl- und Cyclopentadienylnring sind mit $6.2(3)^\circ$ nur geringfügig gegeneinander verdrillt, wofür vermutlich die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Pyridyl-Stickstoff und dem Proton der Carboxylgruppe, die dem Stickstoff zugewandt ist, verantwortlich ist (d_{H-N} : 1.55(6) Å, d_{O-N} : 2.528(4) Å).

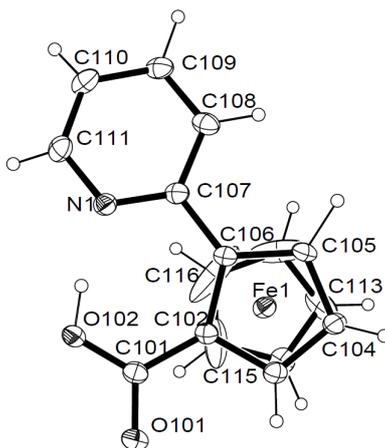


Abb 17: Molekülstruktur von **15**. Es ist nur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle abgebildet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt das Proton der Carboxylgruppe in **15** eine erstaunlich starke chemische Verschiebung ins Tieffeld. Der Wert von 18.25 ppm deutet auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff des Pyridylrings hin, was durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt wird. In der Literatur wird das Carboxylproton bei vergleichbaren Verbindungen meist als „unbeobachtet“ beschrieben, was aber auch daran liegen kann, dass nicht weit genug ins Tieffeld gemessen wurde. *V. I. Sokolov et al.* ermittelten für 1-Carboxyl-2-methylferrocen, bei dem die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung nicht möglich ist, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Säureproton eine Verschiebung von 7.95 ppm,^[43] während *J. Park et al.* in einer Ferrocencarbonsäure, in der die Carboxylgruppe zu einem modifizierten Oxazolinsubstituenten benachbart ist, für das Carboxylproton einen Wert von 11.04 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten.^[44]

Mit 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen (**16**) wurde neben den in Abschnitt 2.1.1.2 beschriebenen Halogenverbindungen **4-7** eine weitere Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung aufgebaut. Besonders interessant an **16** ist, dass mit dem Schwefel in der Methylthiogruppe ein weiterer Elektronendonator zur Verfügung steht, der mit dem Stickstoff des Pyridylrings in Konkurrenz zu treten vermag. So ist bei einer Reaktion mit einem Metallzentrum neben einer C,N -Cyclometallierung auch eine C,S -Cyclometallierung oder eine S,N -Koordination denkbar. Einzelheiten zur Umsetzung mit Platin- und Quecksilberverbindungen sind in den Abschnitten 2.2.1.1 und 2.2.3.1 beschrieben. Die Einführung der Methylthiogruppe gelang mit Dimethyldisulfid, wobei das Produkt in 68 % Ausbeute erhalten wurde. Das orangefarbene Öl ist in Lösung beständig, ließ sich aber nicht kristallisieren.

2.1.1.5 Mehrfach substituierte 2-Pyridylferrocene

1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen (**17**, siehe Abb. 18) und 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen (**18**, siehe Abb. 18) wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert, indem zuerst nacheinander die Chlorsubstituenten und dann der Pyridylring eingeführt wurde.

Im Jahr 2008 berichtete *I. R. Butler* über die Darstellung von 1,2,3-Tribromferrocen aus 1,2-Dibromferrocen mit *n*-Butyllithium/2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und dem Elektrophil 1,2-Dibromtetrafluorethan.^[45] 1,2-Dibromferrocen wurde aus 1,1'-Dibromferrocen dargestellt,^[46] das wiederum durch Lithiierung von Ferrocen mit *n*-Butyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und anschließender Umsetzung mit 1,1,2,2-Tetrabromethan erhalten werden kann.^[47]

Die Synthesesequenz von *I. R. Butler* wurde modifiziert und auf die Darstellung von **17** und **18** angewendet, indem ausgehend von Ferrocen durch Lithiierung mit Kalium-*tert*-butanolat/*tert*-Butyllithium nach *R. Sanders* und *U. T. Mueller-Westerhoff*^[27] und nachfolgender Umsetzung mit Hexachlorethan Chlorferrocen (**19**, siehe Abb. 18) erhalten wurde. Dieses wurde, wie *I. R. Butler* für die Synthese von 1,2,3-Tribromferrocen vorschlägt,^[45] mit *n*-Butyllithium/2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und anschließendem elektrophilen Angriff weiter funktionalisiert, wobei zuerst 1,2-Dichlorferrocen (**20**, siehe Abb. 18) und in einem weiteren Schritt 1,2,3-Trichlorferrocen (**21**, siehe Abb. 18) erhalten wurde. Durch erneute Lithiierung mit *n*-Butyllithium/2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, anschließender Ummetallierung mit Zinkchlorid und Negishi-Kupplung mit 2-Brompyridin unter Palladium(0)-Katalyse wird 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen (**17**, siehe Abb. 18) aus **20** und 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen (**18**, siehe Abb. 18) aus **21** dargestellt:

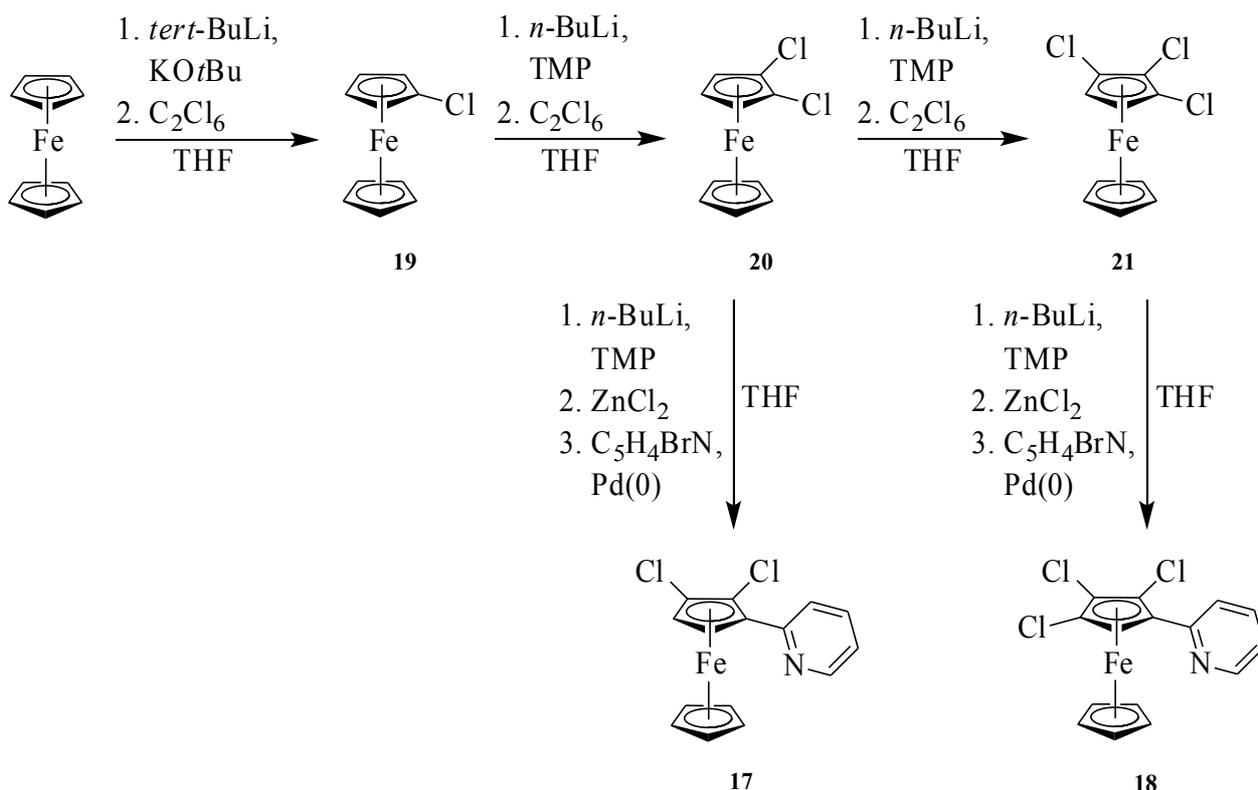


Abb. 18: Syntheschema für die Darstellung von **17** und **18**.

Die Chlorferrocene **19-21** werden in sehr guten Ausbeuten erhalten, wobei **20** im Gemisch mit **19** vorliegt. Sie sind bei Raumtemperatur an Luft beständig und können über Wochen gelagert werden. Erstmalig beschrieben wurden sie bereits in den 1970er Jahren von *H. Rosenberg* und *F. L. Hedberg* im Zuge der Synthese von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen.^[48] Ganz im Gegensatz hierzu sind die Verbindungen **17** und **18** sehr instabil. Während **17** bei -32 °C in einer Lösung aus *iso*-Hexan und Di-

ethylether für wenige Tage gelagert werden kann, zersetzt sich **18** binnen einiger Tage in Lösung auch bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ nahezu vollständig. Die beiden Verbindungen zersetzen sich auch in ungelöstem Zustand relativ rasch. Von **18** konnten jedoch aufgrund der hohen Kristallisationstendenz aus *iso*-Hexan/Diethylether Einkristalle erhalten werden.

18 kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $Pbn2_1$ mit vier symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle und wurde als racemischer Zwilling verfeinert (SHELXL-BASF 0.277). Abb. 19 zeigt Molekül D. Auch hier unterscheiden sich die Moleküle hauptsächlich im Ausmaß der Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring einerseits (von $1.9(2)^{\circ}$ bis $28.1(2)^{\circ}$), sowie in geringerem Maße in der Verdrehung der beiden Cyclopentadienylringe zueinander (von $11.6(4)^{\circ}$ bis $24.5(4)^{\circ}$). Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Pyridylferrocenen fällt ferner auf, dass der unsubstituierte Cyclopentadienylring mit circa 1.660 \AA deutlich weiter vom Eisenzentrum entfernt ist, als der substituierte Cyclopentadienylring (circa 1.628 \AA). Die bisher beschriebenen Pyridylferrocene zeigen im Gegensatz dazu nahezu gleich große Abstände der Cyclopentadienylringe zum Eisenzentrum. In allen vier Molekülen ist der einzige Wasserstoff des substituierten Cyclopentadienylrings dem Pyridyl-Stickstoff zugewandt, was wiederum die Bedeutung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt ($d_{\text{H-Cl}}$ und $d_{\text{H-N}}$ liegen im Bereich von 2.6 bis 2.7 \AA).

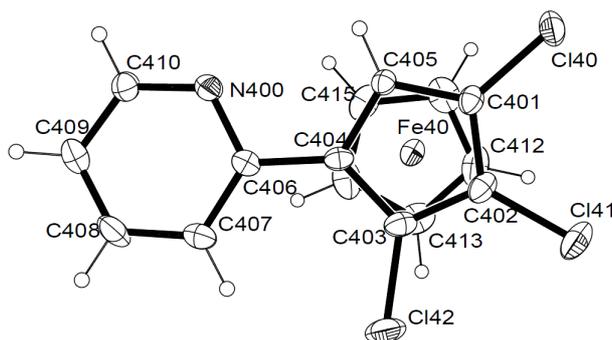


Abb. 19: Molekülstruktur von **18**. Mit Molekül D ist eines von vier symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle gezeigt.

Die in einer Lösung aus **17** in *iso*-Hexan/Diethylether gebildeten Kristalle wurden als [1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-cyclopentadienyl]-triphenylphosphan (**22**, siehe Abb. 20) identifiziert, das vermutlich durch eine Zerfallsreaktion von **17** mit Resten von Triphenylphosphan aus dem Palladium-Katalysator zurückzuführen ist.

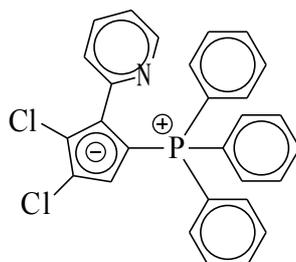


Abb. 20: [1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-cyclopentadienyl]-triphenylphosphan (**22**).

22 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in trikliner Elementarzelle. Der Pyridyl-Stickstoff ist dem Chlorsubstituenten des Cyclopentadienylrings abgewandt und zeigt in Richtung des Phosphors. Die Molekülstruktur von **22** ist in Abb. 21 gezeigt:

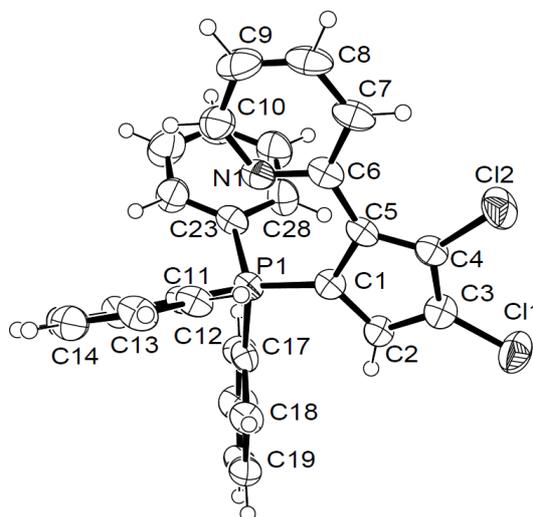


Abb. 21: Molekülstruktur von **22**.

2.1.1.6 2-Pyridylferrocene mit substituiertem Pyridylring

Mit 2-Brom-5-fluorpyridin ist ein interessantes, für die Kupplung an Ferrocen geeignetes Pyridinderivat käuflich zu erwerben. Durch Negishi-Kupplung an das durch *n*-Butyllithium/ *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin lithiierte, mit Zinkchlorid ummetallierte Ferrocen wird [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen (**23**, siehe Abb. 22) in 39 % Ausbeute als oranger Feststoff erhalten, der an Luft stabil ist. Die massenspektrometrische Analyse belegt zusätzlich die Bildung geringer Mengen der disubstituierten Verbindung.

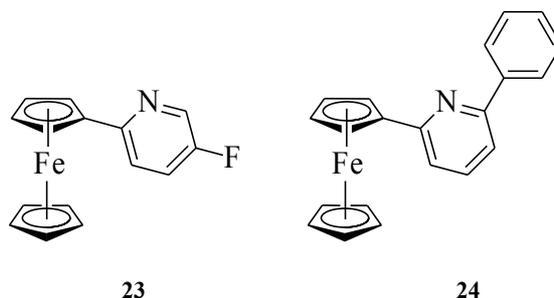


Abb. 22: 2-Pyridylferrocene mit substituiertem Pyridinring: **23** und **24**.

In *iso*-Hexan werden Kristalle von **23** erhalten, mit denen eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt wurde.

23 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$. Hauptunterschied zu **1** ist die gegenseitige Verdrehung der beiden Cyclopentadienylringe um circa 18° , was eine Konformation zur Folge hat, die genau zwischen ideal ekliptischer (Torsion 0°) und ideal gestaffelter Konformation (Torsion 36°) liegt. Die Molekülstruktur von **23** ist in Abb. 23 veranschaulicht:

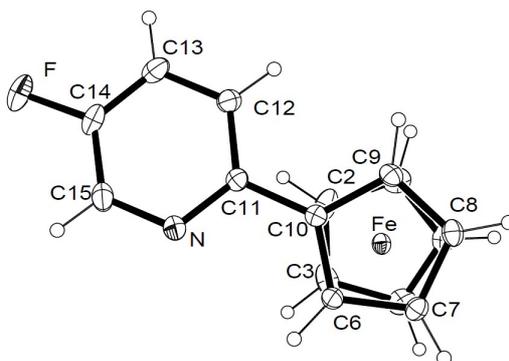


Abb. 23: Molekülstruktur von **23**.

Die Darstellung von [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen (**24**, siehe Abb. 22) erfordert im Vorfeld die Synthese von 2-Brom-6-phenylpyridin, die von *P. Gros* und *Y. Fort* 2003 beschrieben wurde.^[49] Negishi-Kupplung mit dem Zinkorganyl des Ferrocens unter Nickel(0)-Katalyse liefert **24** in 38 % Ausbeute. Wird statt Nickel(0) als Katalysator Palladium(0) verwendet, tritt keine Reaktion ein. **24** wird – je nach Reinheitsgrad – als hochviskoses Öl oder als oranger Feststoff erhalten und ist an Luft auch in Lösung beständig. Bei -32°C wurden in *iso*-Hexan/Dichlormethan Kristalle erhalten.

24 kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der triklinen Elementarzelle. Der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Molekülen ist das Ausmaß der Verdrillung von Phenyl- und Pyridylring, sowie die ebenfalls beobachtete Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring. Während in Molekül A der Pyridylring mit dem Phenylring einen Winkel von $47.68(13)^\circ$ und mit dem Cyclopentadienylring von $7.2(1)^\circ$ einschließt, sind die entsprechenden Parameter in Molekül B $6.58(11)^\circ$ und $16.6(1)^\circ$. Die beiden Moleküle sind in Abb. 24 abgebildet:

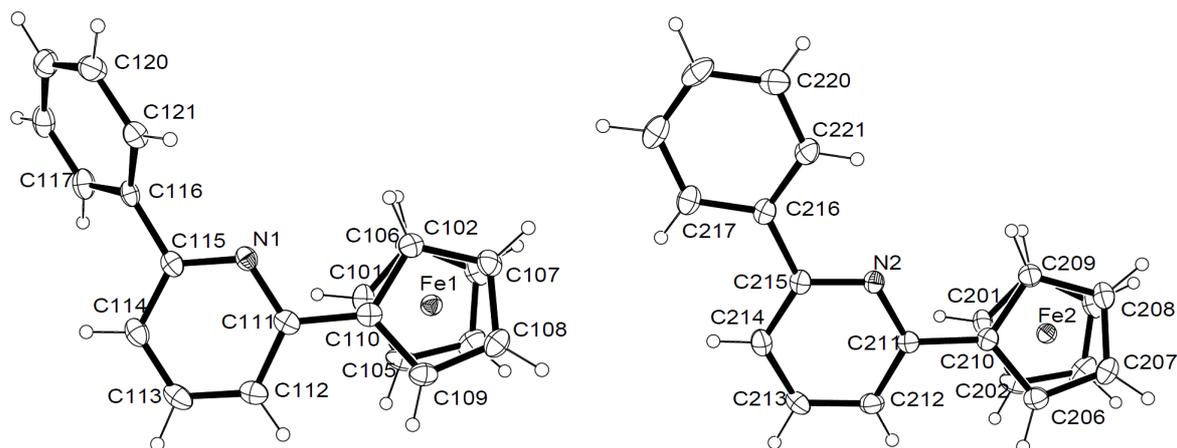


Abb. 24: Molekülstrukturen von **24**. Molekül A ist links, Molekül B rechts abgebildet.

2.1.2 Synthese von 2-Pyridylruthenocenen

E. O. Fischer, Pionier auf dem Gebiet der Metallocene und Chemie-Nobelpreisträger von 1973, verglich 1960 die Eigenschaften von Ferrocen mit denen der Cyclopentadienylkomplexe der höheren Homologen Ruthenium und Osmium. Er stellte bei Ruthenocen eine geringere elektrophile, dagegen aber eine höhere nukleophile Reaktivität fest. Der nukleophilere Charakter, den er mit einer stärkeren Bindung der Cyclopentadienylringe zum Zentralmetall beim Ruthenocen erklärt, äußert sich in einer erhöhten Reaktivität gegenüber Metallierungsreagenzien.^[5]

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1.1 beschrieben, untersuchten *R. Sanders* und *U. T. Mueller-Westerhoff* die möglichst selektive Monolithierung von Ferrocen.^[27] Im selben Artikel befassten sie sich mit der Lithiierung von Ruthenocen und legten die erhöhte Reaktivität von Ruthenocen bezüglich *tert*-Butyllithium dar: Die Monolithierung von Ruthenocen erfordert demzufolge eine deutlich kürzere Reaktionsdauer als die von Ferrocen. Die geringeren Ausbeuten erklärten sie mit der höheren Reaktivität von Ruthenocen-Lithium-Organen gegenüber dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran.^[27] Im Rahmen dieser Arbeit wird die Darstellung von 2-Pyridylruthenocen und einiger *ortho*-substituierter Derivate vorgestellt.

Die Synthese von 2-Pyridylruthenocen (**25**, siehe Abb. 25) wurde analog der Darstellung von **1** durchgeführt, wobei die Reaktionszeit für die Lithiierung deutlich kürzer gewählt wurde. **25** wurde in 37 % Ausbeute als schwach gelber Feststoff erhalten.

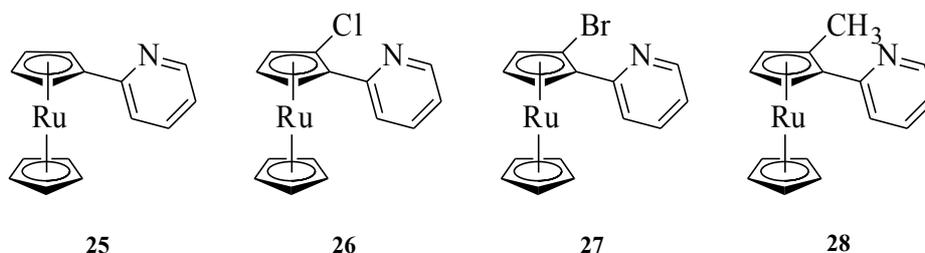


Abb. 25: Übersicht der dargestellten Pyridylruthenocen-Verbindungen **25-28**.

In *iso*-Hexan/Dichlormethan wurden Kristalle der Verbindung erhalten.

25 kristallisiert wie die monokline Modifikation von **1** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen. Die Zellparameter der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich – so ist das Zellvolumen der Rutheniumverbindung nur um circa 1 % größer als das von **1**. Abb. 26 zeigt Molekül A. Die Unterschiede zwischen den Molekülen A und B sind deutlich geringer als bei der monoklinen Modifikation von **1**; Molekül B zeigt sowohl bei der gegenseitigen Verdrehung der Cyclopentadienylringe als auch bei der Verdrillung von Pyridyl- und Cyclopentadienylring die geringeren Abweichungen von der ideal ekliptischen und koplanaren Anordnung (Molekül B: $6.1(5)^\circ$ beziehungsweise $4.4(2)^\circ$, Molekül A: $9.9(5)^\circ$ beziehungsweise $8.6(2)^\circ$).

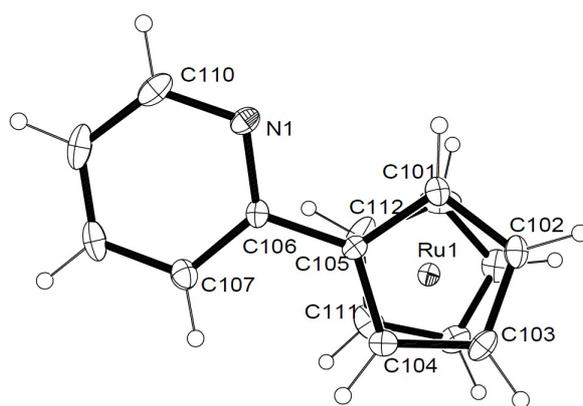


Abb. 26: Molekülstruktur von **25**. Gezeigt ist Molekül A.

25 wurde mit *n*-Butyllithium in *ortho*-Stellung zum Pyridylring lithiiert und anschließend mit Hexachlorethan umgesetzt. 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen (**26**, siehe Abb. 25) wurde in guter Ausbeute als gelber Feststoff erhalten.

Mit dem Bromierungsmittel 1,2-Dibromtetrachlorethan wurde 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen (**27**, siehe Abb. 25) aus dem Lithiumorganyl von **25** erfolgreich dargestellt.

Von beiden Verbindungen wurden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

Die beiden α -halogensubstituierten Pyridylruthenocene **26** und **27** sind isostrukturell mit nahezu gleichen Zellparametern und kristallisieren mit jeweils zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P-1$. Abb. 27 zeigt jeweils beide Moleküle von **26** und **27**. Wegen der Zentrosymmetrie sind bei beiden Verbindungen die jeweiligen Enantiomere ebenfalls in der Elementarzelle vorhanden. Die symmetrieunabhängigen Moleküle unterscheiden sich jeweils hauptsächlich im Grad der Verdrillung von Cyclopentadienyl- und Pyridylring, wobei zwischen chlor- und bromsubstituierter Verbindung keine signifikanten Unterschiede bestehen: **26** weist Verdrillungswinkel von $16.8(3)^\circ$ und $22.3(3)^\circ$ auf, während **27** entsprechende Winkel von $15.9(3)^\circ$ und $22.5(3)^\circ$ zeigt. Beiden Verbindungen gemeinsam und analog zu den halogensubstituierten Pyridylferrocenen ist die Position des Halogens auf der dem Pyridyl-Stickstoff abgewandten Seite des Cyclopentadienylrings. Die relevanten Abstände betragen $d_{\text{H-Cl}}$: $2.669(2)$ Å beziehungsweise $2.743(2)$ Å (**26**) und $d_{\text{H-Br}}$: $2.8137(8)$ Å beziehungsweise $2.7439(6)$ Å (**27**). In allen Fällen befindet sich der Pyridyl-Stickstoff auf der distalen Seite des Cyclopentadienylrings.

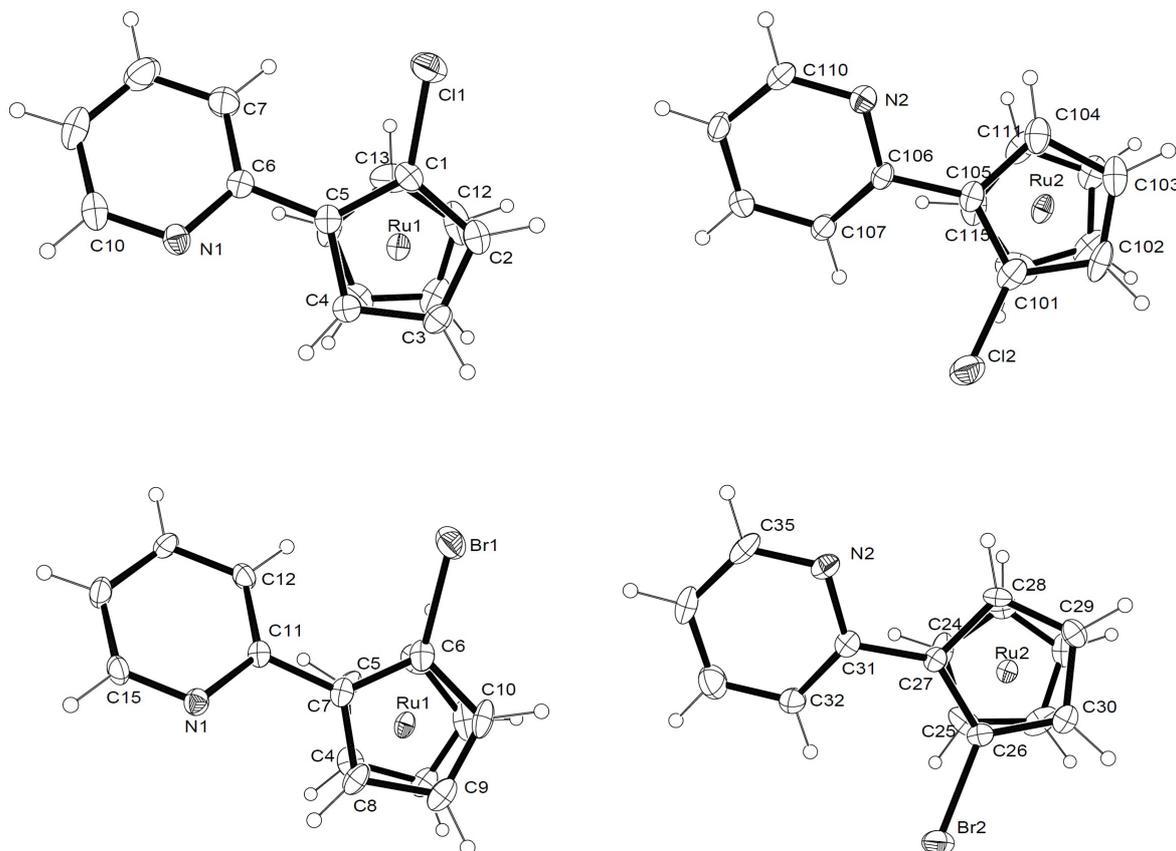


Abb. 27: Molekülstrukturen von **26** (oben) und **27** (unten). Es sind jeweils beide symmetrieunabhängigen Moleküle der Elementarzelle abgebildet (Molekül A links, Molekül B rechts).

1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen (**28**, siehe Abb. 25) wurde durch Methylierung des Lithiumorganyls mit Iodmethan als gelber Feststoff in guter Ausbeute gewonnen. Auf eine Kristallstrukturanalyse des teilweise kristallinen Feststoffs wurde verzichtet.

Im Vergleich zu den Pyridylferrocenderivaten ist bei den Pyridylruthenocenen eine deutlich höhere Kristallisationstendenz zu beobachten. Zudem verbleiben die Verbindungen nach dem Entfernen des Lösungsmittels meist als Feststoffe, während die Pyridylferrocenderivate zum größten Teil als Öle anfallen, die nur schwierig und wenn, dann nur zu einem kleinen Teil kristallisiert werden können. Die halogenierten Ruthenocen-Verbindungen sind in Lösung stabiler als die entsprechenden Ferrocen-Derivate.

2.1.3 Darstellung und Chlorierung von 2-Pyridylcymantren

In den Jahren 1954 und 1955 wurde erstmals von zwei unabhängigen Arbeitsgruppen über die Synthese von Cymantren berichtet. *E. O. Fischer* und *R. Jira* stellten die Verbindung durch Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Dicyclopentadienylmangan(II) unter hohem Druck dar,^[7] während kurz darauf *G. Wilkinson et al.* eine Synthese direkt aus Natriumcyclopentadienid und Mangan(II)-bromid mit anschließender Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid unter hohem Druck vorstellten.^[50] Mittels Deprotonierung des Cyclopentadienylrings durch *n*-Butyllithium ergeben sich für dessen Funktionalisierung vielfältige Möglichkeiten. In seiner Dissertation berichtete *M. Biersack* 1992 über die Synthese diverser am Ring substituierter Cymantrenverbindungen.^[51] Die Deprotonierung

erfolgte in abgewandelter Form nach einer Vorschrift von *A. N. Nesmeyanov et al.*^[52] Das Lithiierungsprodukt setzte er mit verschiedenen Elektrophilen um.

Um 2-Pyridylcymantren (**29**, siehe Abb. 28) zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit Cymantren durch *n*-Butyllithium deprotoniert, das entstandene Lithiumorganyl mit Zinkchlorid ummetalliert und unter Palladium(0)-Katalyse eine Kumada-Kupplung mit 2-Brompyridin durchgeführt. Im Gegensatz zu den Darstellungen von **1** und **25** wurden sämtliche Reaktionsschritte beim Cymantren bis zur Zugabe von 2-Brompyridin bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter Lichtausschluss durchgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erbringt **29** in 78 % Ausbeute.^[32]

Die Arbeitsgruppe von *O. N. Chupakhin* publizierte im Jahr 2011 – wenige Monate nach der Veröffentlichung oben beschriebener Synthese^[32] – eine weitere Vorschrift zur Darstellung von **29**, die eine Deprotonierung von Cymantren mit *tert*-Butyllithium und eine Reaktion des Lithiumorganyls mit Pyridin und anschließende Oxidation mit Dichlordicyanobenzochinon vorsieht. Die darin erzielte Ausbeute liegt jedoch nur bei 40 %.^[53]

29 wird nach der Aufarbeitung als gelbes, zähes Öl erhalten, das sich mit der Zeit verfestigt. NMR-spektroskopische Untersuchungen an der Verbindung zeigen in den Spektren ein auffällig schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, das auf die Instabilität von **29** hindeutet; es ist zu vermuten, dass **29** in teilweise paramagnetische Folgeprodukte zerfällt. Ferner beobachtet man nach wenigen Stunden das Ausfallen eines Feststoffs in der NMR-spektroskopisch untersuchten Lösung. So berichtete *K. G. Caulton* 1981 in einem Review-Artikel über die Reaktionen des Fragments $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2$ (M: Mangan, Rhenium), das durch Lichteinwirkung aus dem jeweiligen Tricarbonyl entsteht und in gelöstem Zustand teilweise durch Koordination eines Lösungsmittelmoleküls stabilisiert wird. Dieses Fragment ist sehr reaktiv und neigt zu raschen Folgereaktionen.^[9] Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings deutlich größere Verschiebungen ins Tieffeld, als sie bei den entsprechenden Kohlenstoffatomen der Eisen- und Ruthenium-Metallozene **1** und **25** auftreten.

Die Synthese des *ortho*-substituierten 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantrens (**30**, siehe Abb. 28) erfolgt analog der *ortho*-Substitution bei Ferrocen und Ruthenocen. Im Gegensatz dazu muss jedoch die Temperatur während der Lithiierung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten werden, da sonst keine kontrollierbare Reaktion abläuft. Durch Umsetzung mit Hexachlorethan wird **30** in 65 % Ausbeute als orange-gelbes Öl erhalten. Wie bei **29** ist in den NMR-Spektren ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis erkennbar und nach wenigen Stunden bildet sich ein Feststoff in den vermessenen Lösungen, was auf die Instabilität des Produkts hindeutet.

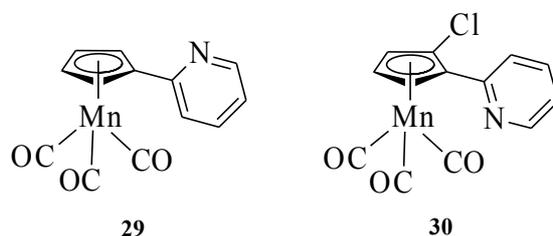


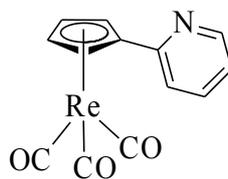
Abb. 28: Die synthetisierten Cymantren-Derivate **29** und **30**.

2.1.4 2-Pyridylcyrhetren

Durch Substitution des Manganzentrums in Cymantren durch dessen höheres Homologes Rhenium gelangt man zu Cyrhetren, das sich durch ähnliche Eigenschaften auszeichnet, aber eine höhere Stabilität besitzt.^[51] Es ist thermisch stabiler und bezüglich Lichteinwirkung weniger anfällig als Cymantren.^[9] Durch Reaktion mit *n*-Butyllithium ist das Lithiumorganyl zugänglich, das die Grundlage für eine weitere Derivatisierung bildet.

Cyrhetren wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Reaktion von Dirheniumdecarbonyl mit Nickelocen nach Vorschrift von *G. Jaouen et al.* erhalten.^[54] Durch Lithiierung, Ummetallierung mit Zinkchlorid und anschließender Kumada-Kupplung mit 2-Brompyridin unter Palladium(0)-Katalyse wurde 2-Pyridylcyrhetren (**31**, siehe Abb. 29) in guter Ausbeute erhalten. Der leicht kristallisierbare, farblose Feststoff ist an Luft beständig und in Lösung stabil. Im Gegensatz zum Cymantren-Derivat zeigen die NMR-Spektren ausgezeichnete Signal-Rausch-Verhältnisse. Zu erwähnen sind die Signale der Cyclopentadienylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum, die deutlich weiter tieffeldverschoben sind, als die entsprechenden Protonen in **29**.

Zeitgleich zur Synthese von **31** im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verbindung auf dieselbe Art auch von *H. Klahn* und *C. López* dargestellt.^[55]



31

Abb. 29: 2-Pyridylcyrhetren (**31**).

31 kristallisiert sowohl in einer triklinen, wie auch in einer monoklinen Modifikation mit jeweils nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der Elementarzelle (siehe Abb. 30). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich vor allem in der relativen Orientierung der $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Einheit und dem C-C-Vektor von Cyclopentadienyl- und Pyridylring. Während in der triklinen Modifikation eine Re-C-O-Gruppe nahezu genau unter der exocyclischen C-C-Bindung liegt (Torsion C6-C5-Re1-C11: $-11.6(7)^\circ$), ist sie in der monoklinen Modifikation *trans*-ständig dazu zu finden (Torsion C9-C4-Re1-C1: $165.8(5)^\circ$).

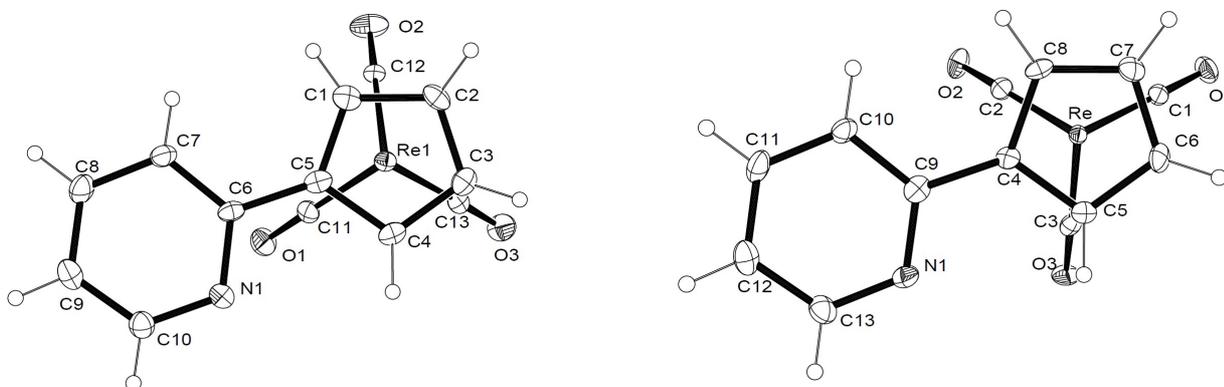


Abb. 30: Molekülstrukturen von **31**. Die Verbindung kristallisiert in einer triklinen (links) und in einer monoklinen Modifikation (rechts).

2.1.5 Charakterisierung der Pyridylmetallocene

Sowohl die ^1H - wie auch die ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der Pyridylmetallocene gelang sehr gut. Es wurden stets gute Spektren erhalten, in denen die jeweilige Verbindung einwandfrei zu identifizieren ist. Die Verbindungen mit Ruthenocenrückgrat zeigen im ^1H -NMR-Spektrum im Pyridylbereich etwas geringere Tieffeldverschiebungen als die anderen Metallocene. Im Cyclopentadienylring hingegen weisen die Ferrocene und die Cymantrene geringere Verschiebungen als die Ruthenocene auf, wobei 2-Pyridylcyrhetren in der Tieffeldverschiebung der Cyclopentadienylsignale die anderen Verbindungen übertrifft. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im Pyridylbereich für die Ferrocen- und die Ruthenocenverbindungen vergleichbare Verschiebungen erhalten; ebenso zeigen die beiden Cymantrene und das Pyridylcyrhetren ähnliche Signallagen. Die chemischen Verschiebungen im pyridyltragenden Cyclopentadienylring erfahren eine Zunahme in der Reihenfolge Ferrocen, Ruthenocen, Cymantren, Cyrhetren.

Die Instabilität der chlor-, brom- und iodsubstituierten Pyridylferrocene sowie der Pyridylcymantrene zeigt sich durch die rasche Zersetzung der NMR-Proben. Wird eine Probe nicht unmittelbar vermessen, finden sich neben den zu erwartenden Signalen diverse weitere Signale, die einen Zerfall der jeweiligen Verbindung verdeutlichen.

Massenspektrometrisch gelang die Charakterisierung der Produkte einwandfrei. In einigen Fällen wurden bei den Ferrocen- und Ruthenocenverbindungen nach der Funktionalisierung Signale von difunktionalisierten Produkten gefunden, was durch eine doppelte Lithiierung mit anschließender elektrophiler Substitution zu erklären ist. Durch Kristallstrukturanalysen von cyclometallierten Komplexen der entsprechenden Pyridylmetallocene (siehe Abschnitte 2.2.1.1 und 2.2.1.2) ist durch eine erhöhte Elektronendichte am eigentlich unsubstituierten Cyclopentadienylring ersichtlich, dass der zweite Substituent dort gebunden sein muss. Dieser Umstand ist vor allem bei den halogensubstituierten Pyridylferrocenen und -ruthenocenen zu beobachten.

Die Pyridylferrocene zeigen eine recht geringe Kristallisationstendenz, allerdings wurden in *iso*-Hexan/Diethylether trotzdem Kristalle erhalten, die Strukturanalysen ermöglichten. Die Pyridylruthenocene können deutlich einfacher kristallisiert werden, ebenso wurden Kristalle von 2-Pyridylcyrhetren erhalten. Erfolglos verliefen die Kristallisationsversuche der beiden Verbindungen mit Cymantrenrückgrat, die sich in Lösung als sehr instabil zeigen.

Im Kristall ist der Abstand der beiden Cyclopentadienylringe vom Eisen sowohl in den Ferrocen-, wie auch in den Ruthenocenverbindungen untereinander sehr ähnlich. Bei den Ferrocenen werden zwischen unsubstituiertem Ring und dem Eisenzentrum Werte zwischen 1.65 und 1.66 Å erhalten, der pyridyltragende Ring ist etwa 1.62 bis 1.65 Å vom Eisen entfernt. Aufgrund des größeren Zentralmetalls werden in den Ruthenocenderivaten größere Abstände beobachtet: Die beiden Cyclopentadienylringe sind mit 1.80 bis 1.82 Å etwa gleich weit vom Eisen entfernt. Sowohl in den Ferrocen- wie auch in den Ruthenocenverbindungen liegen die beiden Ringe nahezu genau untereinander. Der Winkel zwischen den Ringmittelpunkten mit Scheitelpunkt im Eisenzentrum zeigt Werte zwischen 177 und 180°.

Die Verdrehung der beiden Cyclopentadienylringe zueinander folgt keinem klaren Trend. Es wurde sowohl die ekliptische, wie auch die gestaffelte Konformation gefunden, meist wurde jedoch eine Zwischenkonformation beobachtet. Ebenso lässt sich die Verdrehung der Pyridylringebene im Vergleich zur Ebene des substituierten Cyclopentadienylrings keinem Trend zuordnen. Sie scheint besonders abhängig von der Größe des Substituenten in *ortho*-Stellung zum Pyridyl und dessen Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu sein. Interessant ist die Orientierung des Pyridylrings zum *ortho*-ständigen Substituenten: Während in den halogensubstituierten Pyridylmetallocenen der Pyridyl-Stickstoff dem Substituenten abgewandt ist, befindet dieser sich bei den methylierten, formylierten und carboxylierten Verbindungen auf der Seite des Substituenten. Die Stabilisierung letztgenannter Metallocene durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasserstoffatom des Substituenten und dem Pyridyl-Stickstoffatom ist offensichtlich zumindest

mitentscheidend für die Ausrichtung des Pyridyls.

Einige wichtige Bindungsparameter der Pyridylmetallocene sind in den Tab. 2-5 zusammengefasst:

Tab. 2: Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen **1** (zwei Modifikationen), **4** und **6**.

ID-Code	1		1		4		6
	nn492		qo017		on046		oo149
Molekül	A	B	A	B	A	B	
Ct'-Fe	1.653(2)	1.651(2)	1.651(2)	1.652(2)	1.652(2)	1.651(2)	1.653(2)
Ct(py)-Fe	1.648(2)	1.642(2)	1.649(2)	1.649(2)	1.645(2)	1.645(2)	1.638(2)
Ct'-Fe-Ct(py)	178.86(9)	179.63(9)	177.55(6)	179.36(6)	178.30(8)	179.02(9)	178.39(9)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	3.4(5)	8.0(5)	4.0(3)	-8.3(3)	-18.5(4)	-2.2(4)	-6.8(5)
C _N -C _i -C _{ii} -N	4.0(5)	8.9(5)	5.3(3)	-12.2(3)	2.8(4)	13.0(4)	-24.5(5)
< (Cp, Py)	4.7(2)	7.0(2)	5.8(1)	11.6(1)	3.2(2)	12.8(2)	23.6(2)

Tab. 3: Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen **12**, **13** und **15**.

ID-Code	12		13	15
	po041		oo214	pn008
Molekül	A	B		
Ct'-Fe	1.6481(16)	1.6577(15)	1.6614(16)	(fehlgeordnet)
Ct(py)-Fe	1.6401(15)	1.6462(14)	1.6490(16)	1.651()
Ct'-Fe-Ct(py)	178.62(7)	178.08(8)	177.20(8)	----
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	3.0(5)	3.7(5)	-23.3(5)	----
C _N -C _i -C _{ii} -N	13.5(5)	-5.4(5)	-13.0(5)	-4.4(5)
< (Cp, Py)	13.9(2)	5.2(2)	16.4(2)	6.2(3)

Tab. 4: Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen **18**, **23** und **24**.

ID-Code	18				23	24	
	pn124				on071	oo193	
Molekül	A	B	C	D		A	B
Ct'-Fe	1.6633(19)	1.6525(17)	1.6623(16)	1.6615(17)	1.6484(9)	1.652(1)	1.648(1)
Ct(py)-Fe	1.6217(15)	1.6244(15)	1.6336(14)	1.6255(14)	1.6425(7)	1.643(1)	1.642(1)
Ct'-Fe-Ct(py)	177.41(11)	178.76(10)	178.53(9)	178.80(9)	178.44(4)	179.35(7)	179.69(7)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	24.5(4)	-14.4(4)	11.6(4)	-17.1(4)	17.9(2)	9.6(3)	11.0(3)
C _N -C _i -C _{ii} -N	-18.4(4)	-27.1(4)	-4.2(4)	0.7(4)	12.1(2)	4.1(3)	-16.7(3)
< (Cp, Py)	20.1(2)	28.1(2)	5.0(1)	1.9(2)	10.60(9)	7.2(1)	16.6(1)

Tab. 5: Übersicht über wichtige Bindungsparameter der Verbindungen **25**, **26** und **27**.

ID-Code	25		26		27	
	po133		on226		oo203	
Molekül	A	B	A	B	A	B
Ct'-Fe	1.815(2)	1.810(2)	1.815(3)	1.812(3)	1.803(3)	1.818(3)
Ct(py)-Fe	1.815(2)	1.809(2)	1.806(3)	1.804(3)	1.798(3)	1.815(3)
Ct'-Fe-Ct(py)	179.77(9)	177.16(9)	177.75(14)	179.59(15)	179.84(12)	177.79(11)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	9.9(5)	6.1(5)	-9.4(8)	-6.5(8)	5.0(8)	11.2(8)
C _N -C _i -C _{ii} -N	8.5(5)	3.6(6)	-15.8(8)	-20.5(8)	-19.7(8)	-16.5(8)
< (Cp, Py)	8.6(2)	4.4(2)	16.8(3)	22.3(3)	22.5(3)	15.9(3)

2.2 Cyclometallierung

Unter *Cyclometallierung* wird die Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung verstanden, die durch Koordination eines Metallzentrums an ein Donoratom des Liganden und nachfolgendem Ringschluss unter Einbeziehung des Metallzentrums zustande kommt (siehe Abb. 31), wobei das Wasserstoffatom vom Kohlenstoff abgespalten wird. Bei den Chelatringen handelt es sich üblicherweise um Fünfringe, in einigen Fällen ist aber auch die Ausbildung anderer Ringgrößen – vor allem von Sechsringen – möglich.^[56]

Die erste Cyclometallierung beobachteten *J. P. Kleiman* und *M. Dubeck* 1963, als sie Nickelocen in Azobenzol refluxierten. Unter Abspaltung eines Cyclopentadienylrings des Nickelocens wurde die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung am Phenyl-Kohlenstoff, der sich in *ortho*-Stellung zur Azobrücke befindet, durch eine Kohlenstoff-Nickel-Bindung ersetzt. Zudem unterhält ein Stickstoff der Azobrücke zum Metallzentrum eine dative Bindung. Der dabei entstandene, cyclometallierte Komplex zeigte sich luftstabil und konnte umfangreich charakterisiert werden.^[57]

I. Omae teilt 1988 in einem Review-Artikel cyclometallierte Verbindungen nach dem Donoratom ein, das an das Metallzentrum koordiniert. Als häufigste Donoratome nennt er Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff und Schwefel, zudem können Doppelbindungen als Donoren auftreten.

Besonderes Interesse bescheinigt er den stickstoffhaltigen Komplexen, die in ihrer schnellen Cyclometallierungsreaktion und vergleichsweise einfachen Isolation Vorteile bieten.^[58] Cyclometallierten Verbindungen wird besondere Aufmerksamkeit zuteil, da sie vielseitig verwendet werden können. So werden zum Beispiel cyclometallierte Iridium(III)-Verbindungen als Phosphoreszenzfarbstoffe in organischen Leuchtdioden eingesetzt,^[59] cyclometallierte Platin(II)-Verbindungen finden Verwendung in der Tumorbekämpfung^[16] oder die Cyclometallierung dient als Grundlage zur weiteren Funktionalisierung mittels elektrophiler Austauschreaktionen.

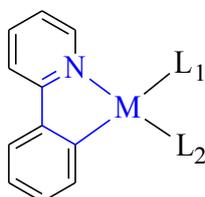


Abb. 31: Cyclometallierung am Beispiel von 2-Phenylpyridin; der metalltragende Fünfring ist blau hervorgehoben. M: Pd(II), Pt(II) etc.; L₁, L₂: Liganden zur Absättigung der Koordinationssphäre des Metallzentrums.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abschnitt 2.1 gezeigten Pyridylmetallocene dargestellt, um sie im Anschluss zu metallieren. Dabei wurden Verbindungen mit Platin(II), Gold(III), Iridium(III) und Quecksilber(II) als Zentralatom erhalten, die charakterisiert und teilweise weiter umgesetzt wurden.

2.2.1 Platin(II)-Verbindungen

2.2.1.1 Cycloplatinierungen

Besondere Ähnlichkeit mit den im Abschnitt 2.1 dargestellten Verbindungen haben im Hinblick auf die Cyclometallierung Phenylpyridine, bei denen die beiden aromatischen Ringe an einer Cyclometallierung beteiligt sind: Der Stickstoff des Pyridylsubstituenten koordiniert das Metallzentrum, während der Phenylring den Kohlenstoff zur Verfügung stellt, zu dem das Metallzentrum eine σ -Bindung ausbildet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Pyridylmetallocenen ist mit einer vergleichbaren Reaktivität zu rechnen, wobei der substituierte Cyclopentadienylring an die Stelle des Phenylrings tritt.

Neben cyclometallierten Palladium(II)-Komplexen finden sich besonders häufig cyclometallierte Platin(II)-Verbindungen. Bereits 1983 wurde ein cycloplatinierter Phenylpyridin-Komplex durch Ummetallierung von lithiiertem Phenylpyridin mit *trans*-Dichlorido-bis(dimethylsulfid)-platin(II) erhalten. *A. von Zelewsky* und *L. Chassot* stellten hierbei *cis*-Bis(2-phenyl- κ C-pyridyl- κ N)-platin(II) (siehe Abb. 32) dar.^[60]

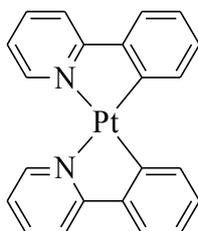


Abb. 32: *cis*-Bis(2-phenyl- κ C-pyridyl- κ N)-platin(II).

2006 publizierten *H.-X. Wang et al.* einen Artikel über die Cycloplatinierung an Ferrocenderivaten. Sie synthetisierten Amine, die sowohl einen Ferrocen- als auch einen Phenylrest tragen, um zu untersuchen, wo bevorzugt die Cycloplatinierung stattfindet (siehe Abb. 33). In allen Fällen wurden lediglich auf der Seite des Ferrocens cycloplatinierter Komplexe gefunden. Die Autoren erklärten diesen Sachverhalt mit der höheren Elektronendichte im Cyclopentadienylring des Ferrocens im Vergleich zum Phenylring.^[61]

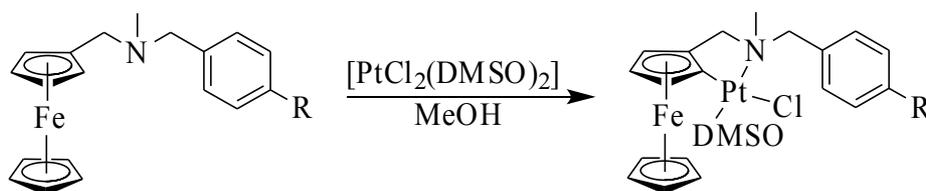


Abb.33: Cycloplatinierung an Cyclopentadienyl- versus Phenylring nach *Zhang et al.*^[61]

Zur Cyclometallierung im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vorschrift von *Y. J. Wu et al.* verwendet. In dieser findet *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) als Platinierungsmittel Anwendung; weiter wird Natriumacetat zur Deprotonierung zugegeben.^[62]

Die Umsetzung der aus Abschnitt 2.1 bekannten Pyridylmetallocene mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) (siehe Abb. 34) liefert meist gute Ausbeuten. Im Gegensatz zur Beobachtung von *Wu et al.*, die feststellten, dass eine Umsetzung von Ferrocenylketiminen mit dem Platinierungsmittel ohne Zugabe von Natriumacetat nur zu einem stickstoffkoordinierten Komplex führt,^[62] ist bei den Pyridylmetallocenen auch ohne Natriumacetatzugabe die Cyclometallierungsreaktion zu verzeichnen.

Die cycloplatinieren Komplexe mit Ferrocenrückgrat zeigen eine intensive rote Farbe, während die Ruthenocenverbindungen intensiv gelb sind. Wenig auffällige Farben haben dagegen die Komplexe

mit Metallcarbonylrest: Die Umsetzung von 2-Pyridylcymantren mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) erbringt einen schwach gelb gefärbten Feststoff, während das Cycloplatinierungsprodukt des höheren Homologen 2-Pyridylcyrhetren als farbloser, kristalliner Feststoff anfällt. In den dargestellten cycloplatinieren Komplexen liegt der Chloridoligand jeweils in *trans*-Stellung zum Cyclopentadienyl-Kohlenstoff, während sich der Dimethylsulfoxidligand *trans* zum Pyridin-Stickstoff anordnet.

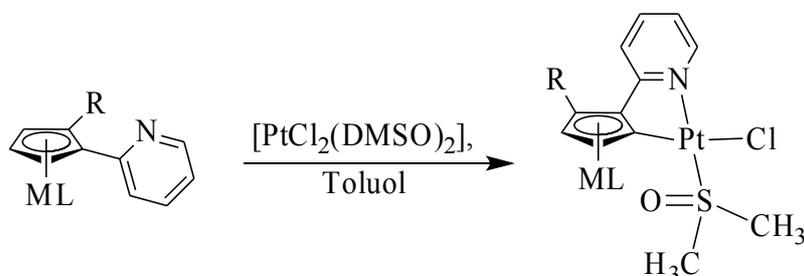


Abb. 34: Synthese der cycloplatinieren Pyridylmetallocene; ML: FeC_5H_5 , RuC_5H_5 , $\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Re}(\text{CO})_3$; R: z.B. F, Cl, CH_3 , CH_2OH .

Die Cycloplatinierung von **1** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) zu **32** (siehe Abb. 35) führte bereits *R. Branzan* 2010 durch, wobei **32** kristallisiert und eine Kristallstrukturanalyse vorgenommen werden konnte.^[63] Die Verbindung zeigt sich sowohl in Lösung, als auch als Feststoff stabil. Analog wurden die *ortho*-halogenierten **4-7** zu den Komplexverbindungen **33-36** (siehe Abb. 35) cycloplatinieren. **33-35** sind durchwegs stabil, **36** (siehe Abb. 35) zersetzt sich unter Bildung von **32**.

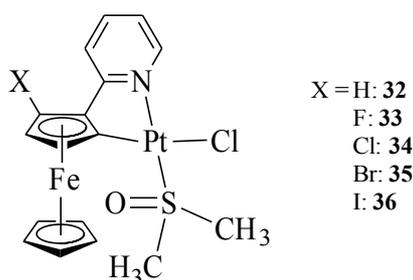


Abb. 35: Die cycloplatinieren Komplexe **32-36**.

Wie die halogenierten Pyridylferrocene **4-7** zeigen auch die entsprechenden Platin(II)-Verbindungen **33-36** im ^{13}C -NMR-Spektrum bei höheren Homologen des Halogensubstituenten eine Abnahme der Tieffeldverschiebung des halogentragenden Kohlenstoffs. Im Vergleich zu den freien Pyridylferrocenen tritt bei **33** eine leichte Tieffeld-, bei den anderen Derivaten eine Hochfeldverschiebung auf. Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 6 zusammengefasst:

Tab. 6: ^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebungen der halogentragenden Kohlenstoffatome der Platinkomplexe **33-36** (Messfrequenz: 101 MHz).

	33	34	35	36
δ [ppm]	135.3	91.3	77.0	39.0

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** sind diverse $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Kopplungen zu sehen. Die $^1J_{\text{C-F}}$ -Kopplungskonstante von 277.0 Hz liegt nahe an dem Wert der entsprechenden Kopplungskonstante in **4**.

Es gelang, die Komplexe **33-36** zu kristallisieren; in allen Fällen war eine Strukturbestimmung möglich. Die Tendenz zur Kristallisation ist vom Halogensubstituenten abhängig und nimmt vom Fluor zum Iod ab, jedoch ist sie in allen Fällen deutlich größer als bei den nicht cycloplatinieren Pyridylferrocenen.

33 kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der Hauptunterschied der beiden Moleküle besteht in der Orientierung des Dimethylsulfoxidliganden: Während die Bindung vom Schwefel zum Sauerstoff im Dimethylsulfoxid bei Molekül A um $32.0(7)^\circ$ aus der Ebene herausragt, die das Platinzentrum mit dem cyclometallierten Kohlenstoff des Cyclopentadienylrings und dem Schwefel bildet, wird bei Molekül B ein Wert von $20.3(7)^\circ$ beobachtet. Der Abstand des Platinzentrums zum Dimethylsulfoxid-Schwefel ist in beiden Fällen hingegen nahezu identisch (Molekül A: $2.202(5)$ Å, Molekül B: $2.206(5)$ Å). Ein weiterer Unterschied besteht im Abstand des Chloridoliganden zum Platin: In Molekül B ist er mit $2.415(4)$ Å größer als in Molekül A ($2.379(5)$ Å). Molekül A ist in Abb. 36 veranschaulicht:

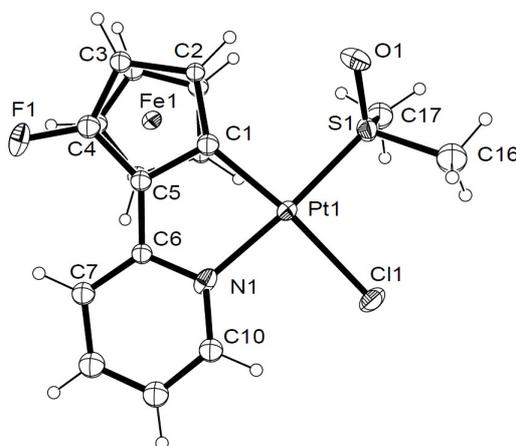


Abb. 36: Molekülstruktur von **33**. Mit Molekül A ist eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle der Elementarzelle abgebildet.

Die *ortho*-halogensubstituierten Komplexe **34-36** kristallisieren mit jeweils nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$. Die Größe der Elementarzelle steigt mit der Größe des Halogensubstituenten an: Während bei **34** die Zelle ein Volumen von $2142.6(2)$ Å³ einnimmt, sind die Zellen bei **35** ($2162.68(8)$ Å³) und **36** ($2199.6(5)$ Å³) größer. Die Elementarzelle beinhaltet jeweils vier Moleküle.

Die Strukturen von **34-36** sind sehr ähnlich. Das Platin(II)-Zentrum ist erwartungsgemäß etwas verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Nennenswerte Unterschiede bestehen lediglich im Pt-Cl-Abstand, der von **34** ($2.396(3)$ Å) über **35** ($2.4277(13)$ Å) zu **36** ($2.454(4)$ Å) zunimmt. Außerdem ist in derselben Reihenfolge ein zunehmender Abstand zwischen dem Chloridoliganden und dem pyridylgebundenen Wasserstoff von 2.60 Å über 2.63 Å hin zu 2.65 Å zu verzeichnen.

Die Bindung vom Schwefel zum Sauerstoff ragt um $12.6(5)^\circ$ (**34**), $14.3(3)^\circ$ (**35**) beziehungsweise $13.6(10)^\circ$ (**36**) aus der Ebene, die das Platinzentrum mit dem cyclometallierten Kohlenstoff und dem Schwefel bildet.

In **34** und **35** sind die beiden Cyclopentadienylringe $12.9(13)^\circ$ beziehungsweise $12.8(9)^\circ$ zueinander verdreht; in **36** ist eine Verdrillung von nur $9(2)^\circ$ zu beobachten.

Besonders zu erwähnen ist eine Restelektronendichte am unsubstituierten Cyclopentadienylring bei den Verbindungen **34** und **35**. Dies spricht dafür, dass durch teilweise Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Halogen am zweiten Cyclopentadienylring im eingesetzten Edukt das jeweils erwartete Produkt mit Spuren eines dihalogenierten Cycloplatinierungsprodukts verunreinigt ist.

Durch massenspektrometrische Untersuchung der eingesetzten Liganden **5** beziehungsweise **6** wurde diese Hypothese bestätigt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **34-36** sind in Abb. 37 gezeigt:

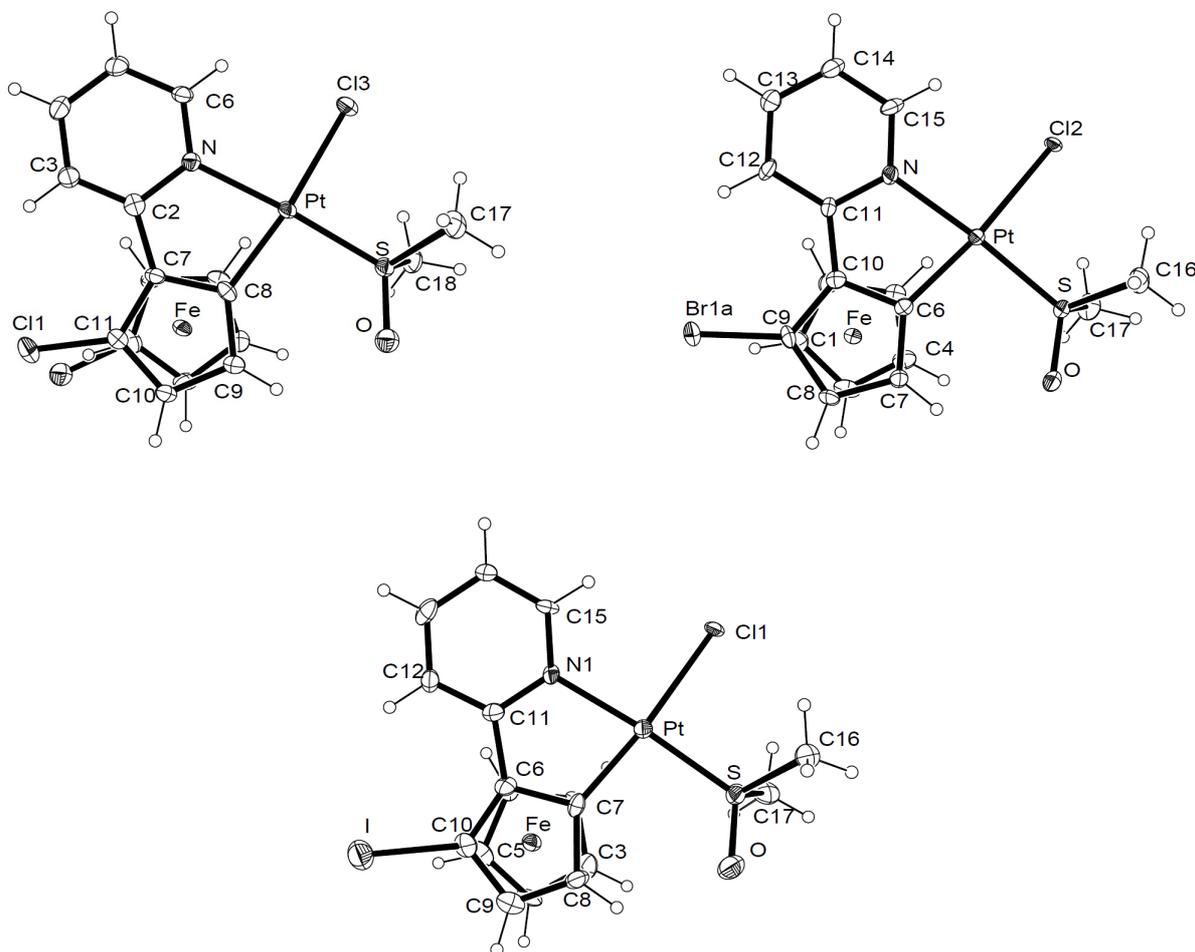


Abb. 37: Molekülstrukturen der Verbindungen **34** (oben links), **35** (oben rechts) und **36** (unten). Die bei **34** ermittelte erhöhte Elektronendichte am zweiten Cyclopentadienylring ist in der Abbildung als teilweise Bindung zu einem Chlorsubstituenten veranschaulicht.

Die massenspektrometrische Analyse von **33** zeigt deutlich die Bildung des erwarteten Produkts. Weiter gibt es Hinweise auf das Vorhandensein eines Komplexes aus zwei cyclometallierten Pyridylferrocen-Liganden an einem Platin(II)-Zentrum. Auch die Bildung von **34** und **35** wurde massenspektrometrisch bestätigt.

Durch die Cycloplatinierung von **11** ist es möglich zu untersuchen, ob das Isotop des bei der Reaktion abzuspaltenden Wasserstoffatoms Einfluss auf die Geschwindigkeit der Cyclometallierungsreaktion hat (siehe Abb. 38). Das Verhältnis des Integrals des zum Pyridin *ortho*-ständigen Wasserstoffs zu den Integralen der beiden anderen Cyclopentadienylprotonen des Rings im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der cycloplatinieren Produktmischung aus **32** und **37** (siehe Abb. 38) wird durch das Verhältnis der beiden Produkte bestimmt und gibt damit das Verhältnis der abgespaltenen Wasserstoffisotope wider. Das Integral des *ortho*-ständigen Wasserstoffs besitzt ungefähr 40 % der Intensität der Integrale der beiden anderen Ringprotonen, was mit einer Abspaltung eines Deuteriums in vier von zehn Fällen korreliert. Es lässt sich – freie Drehbarkeit des Pyridylrings vorausgesetzt – ein

geringer, wenn überhaupt vorhandener Einfluss des Wasserstoffisotops auf das Deprotonierungsverhalten ableiten. Die freie Drehbarkeit des Pyridylsubstituenten kann wegen der nahezu quantitativen Cycloplatinierung kombiniert mit dem nahezu ausgeglichenen Verhältnis von **32** und **37** als sicher angenommen werden.

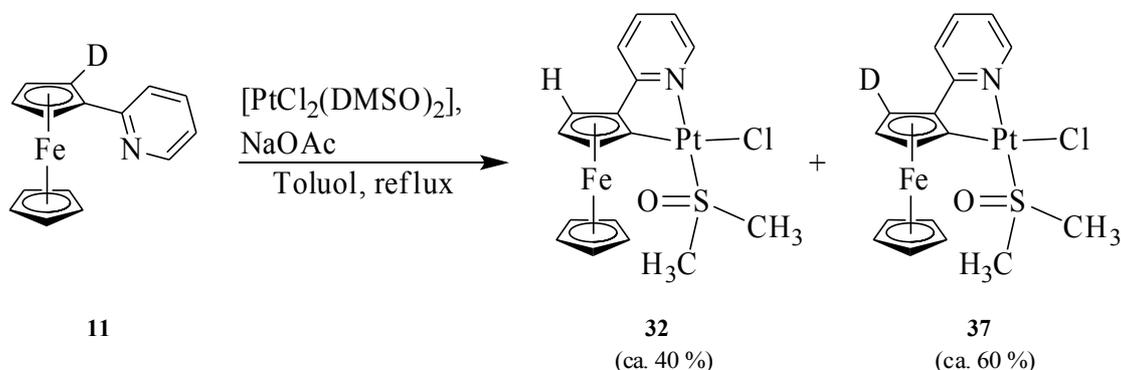


Abb. 38: Cycloplatinierung von **11** zu **32** und **37**.

Die Cycloplatinierung der mit einem organischen Rest substituierten Pyridylferrocenderivate **12** und **14** ergibt die sehr stabilen Produkte **38** und **39** (siehe Abb. 39), die in beiden Fällen NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden konnten. Ferner gelang die Kristallstrukturbestimmung der beiden Verbindungen. Auffällig ist die deutlich geringere Tieffeldverschiebung des Hydroxylprotons im ^1H -NMR-Spektrum von **39** im Vergleich zu **14**: Liegt das Signal im ^1H -NMR-Spektrum vor der Cycloplatinierung noch bei 6.77 ppm (CDCl_3), so ist es in **39** bei 1.92 ppm (CD_2Cl_2) zu finden. Mit der Cycloplatinierung geht eine Drehung des Pyridylsubstituenten einher, was dazu führt, dass die Hydroxygruppe mit dem freien Elektronenpaar des Pyridyl-Stickstoffs keine Wasserstoffbrückenbindung mehr eingehen kann. Dies bedingt die deutlich niedrigere Verschiebung des Signals im Protonen-NMR.

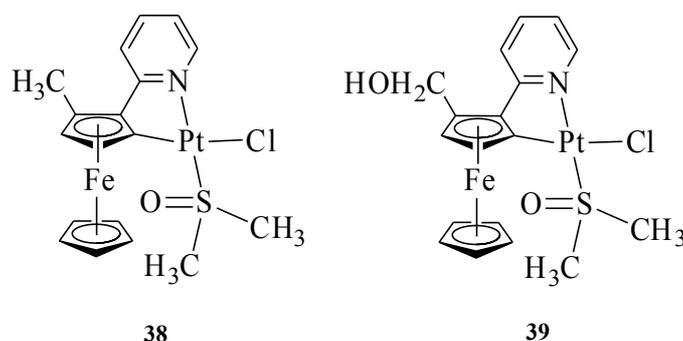


Abb. 39: Die cycloplatinieren Komplexe **38** und **39**.

38 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$. Die erfolgreiche Cycloplatinierung bedingt die dem Pyridyl-Stickstoff entgegengesetzte Lage des Methylsubstituenten, die einer 180° -Drehung des Pyridylrings ausgehend von **12** entspricht. Die Schwefel-Sauerstoff-Bindung ragt $14.8(3)^\circ$ aus der Ebene, die das Platinzentrum mit dem cyclometallierten Kohlenstoff und dem Schwefel bildet. Alle anderen Bindungsparameter sind sehr ähnlich zu denen der halogensubstituierten Komplexe **33-36**.

39 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Auffällig ist die Anordnung des Dimethylsulfoxidliganden: Die Schwefel-Sauerstoff-Bindung ragt nur um $2.9(2)^\circ$ aus der Kohlenstoff-Platin-Schwefel-Ebene.

Während die beiden Cyclopentadienylringe in **38** und **39** mit $11.5(9)^\circ$ beziehungsweise $11.3(6)^\circ$

nahezu gleich zueinander verdreht sind, zeigen sich im Winkel, den der Pyridylring mit dem Cyclopentadienylring einschließt, signifikante Abweichungen. In **38** ist er mit $4.1(4)^\circ$ deutlich kleiner als in **39** ($11.9(2)^\circ$).

Die Molekülstrukturen der Komplexe **38** und **39** sind in Abb. 40 gezeigt:

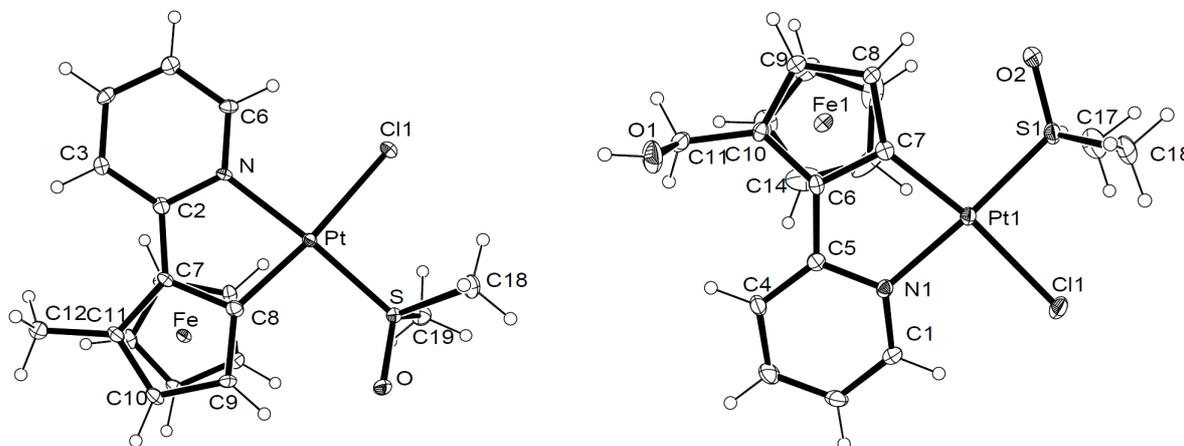


Abb. 40: Molekülstrukturen von **38** (links) und **39** (rechts).

Die Cyclometallierung von **13** zu **40** (siehe Abb. 41) gelingt ebenfalls, liefert allerdings nur ein instabiles Produkt, das sich rasch zersetzt. Obwohl es nicht in Reinform isoliert werden konnte, war es möglich, die Signale mit Ausnahme derer der quartären Kohlenstoffatome in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zuzuordnen. Die Chemische Verschiebung des Wasserstoffatoms der Formylgruppe liegt im ^1H -NMR-Spektrum bei 10.06 ppm. Im Vergleich zu **13** ist dies um 0.73 ppm weniger weit tieffeldverschoben. Wenngleich dieser Trend weniger deutlich ausfällt als beim hydroxymethylsubstituierten Analogon, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Formylgruppe und dem Pyridyl-Stickstoff durch Drehung des Pyridylrings im Zuge der Cycloplatinierung aufgebrochen wird. Die fehlende Stabilisierung durch die Wasserstoffbrückenbindung bedingt möglicherweise die Instabilität von **40**.

Diese These kann auch als Erklärung dafür angewendet werden, dass zwar **15** sehr stabil ist, die Cycloplatinierung allerdings nicht das geplante Produkt **41** (siehe Abb. 41) erbringt. In **15** scheint die Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung besonders stark zu sein, was sich durch die enorme Tieffeldverschiebung des Carboxylprotons im ^1H -NMR-Spektrum von **15** zeigt. Die Vermutung liegt nahe, dass ein Aufbruch dieser Bindung im Rahmen der Cyclometallierung entweder nicht stattfinden kann oder das Molekül nach dem Lösen der Wasserstoffbrücke seine Stabilität verliert und zerfällt.

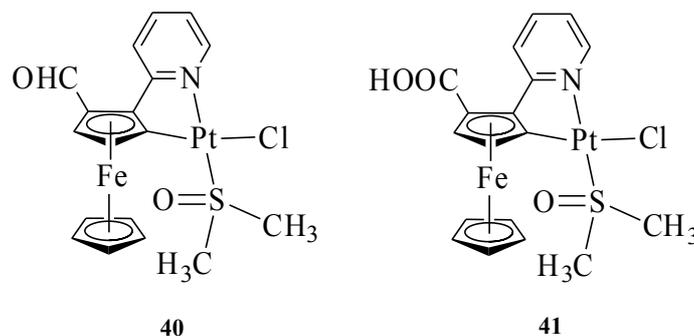
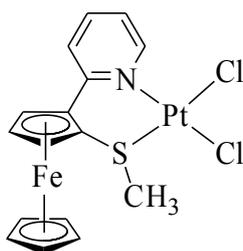


Abb. 41: Geplante Cycloplatinierungsprodukte von **13** und **15**. **40** zeigte sich als instabil, **41** wurde nicht erhalten.

Im methylthiosubstituierten 2-Pyridylferrocen **16** liegt neben dem Stickstoffatom des Pyridylrings mit dem Schwefelatom der Methylthiogruppe ein weiterer Elektronendonator vor, der dazu befähigt ist, ein Metallzentrum dativ zu binden. An welchen Donor das Metallzentrum koordiniert, wird nach dem *HSAB-Konzept* durch die Härte des Metallions entschieden, die durch dessen Größe und Ladung bestimmt wird. Ein hartes Zentralmetall sollte bevorzugt am vergleichsweise harten Stickstoff, ein weiches Metall am weichen Schwefel koordinieren.

Die Umsetzung von **16** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) hat keine Cyclometallierung zur Folge; stattdessen koordiniert das Platin(II)-Zentrum unter Abspaltung der beiden Dimethylsulfoxidliganden an die beiden Elektronendonatoren von **16**, ohne mit dem Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrings eine Bindung aufzubauen. Der resultierende *N,S*-koordinierte Platin(II)-Komplex **42** ist in Abb. 42 dargestellt.



42

Abb. 42: Die Umsetzung von **16** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) erbringt den *N,S*-koordinierten Platin(II)-Komplex **42**.

Anhand eines erhaltenen Einkristalls wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **42** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 43 gezeigt:

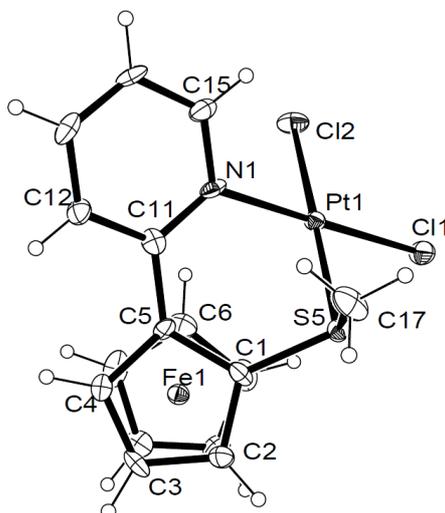
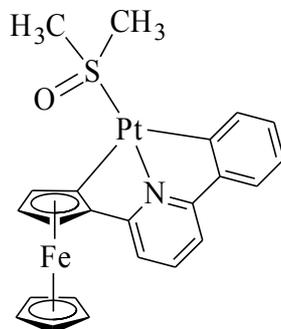


Abb. 43: Molekülstruktur von **42**. Durch die *N,S*-Koordination wird ein Chelat-Sechsring ausgebildet.

Mit der Verbindung **24** wurde ein Ligand dargestellt, der zwei potentiell cyclometallierbare Positionen enthält: Prinzipiell kann das vom Pyridyl-Stickstoff fixierte Metallzentrum mit dem ortho-Kohlenstoffatom sowohl des Phenylrests als auch des Cyclopentadienylrings des Ferrocens eine Bindung aufbauen. J. P. Rourke et al. stellten 1999 mit 2,6-Diphenylpyridin als Ligand den analogen, doppelt cycloplatinieren Komplex dar.^[64] Somit wurde erwartet, dass zumindest eine einfache, eventuell auch eine doppelte Cycloplatinierung möglich sein sollte. Die Umsetzung von **24** zum

gewünschten, doppelt cycloplatinieren Produkt **43** (siehe Abb. 44) gelang jedoch nicht. Die Reaktion erbrachte auch keine einfach cycloplatinieren Verbindungen, sondern es wurden lediglich Eduktreste zurück erhalten. Die Tatsache, dass während der Reaktion ein metallischer Belag gebildet wurde, legt eine Redoxreaktion zwischen den Reaktionspartnern nahe.



43

Abb. 44: Das geplante, doppelt cycloplatinieren Produkt **43** der Reaktion von **24** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II). **43** wurde nicht erhalten.

Die bereits von *E. O. Fischer et al.* 1960 festgestellte, höhere Reaktivität von Ruthenocen gegenüber *n*-Butyllithium im Vergleich zu Ferrocen^[5] und die höhere Oxidationsstabilität des Ruthenocens lassen es nach den Erfahrungen mit den Pyridylferrocenen als wahrscheinlich erscheinen, dass Cycloplatinierungsversuche an Pyridylruthenocenen erfolgreich verlaufen.

R. Branzan setzte 2010 in ihrer Masterarbeit **25** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) um und charakterisierte das entstandene cycloplatinieren Produkt **44** (siehe Abb. 45).^[63] Um **44** mit den Produkten der Cycloplatinierung *ortho*-substituierter Pyridylruthenocene besser vergleichen zu können, wurde die Darstellung wiederholt; **44** wurde in guter Ausbeute als kristalliner Feststoff erhalten.

Die leicht zugänglichen *ortho*-halogenierten Pyridylruthenocene **26** und **27** wurden mit dem Platinierungsmittel unter Anwendung von Natriumacetat als Hilfsbase umgesetzt. Bei den dabei erhaltenen Produkten handelt es sich um die erwarteten cycloplatinieren Komplexe **45** und **46** (siehe Abb. 45), die analog den entsprechenden Komplexen mit Ferrocenrückgrat aufgebaut sind. **45** und **46** wurden in sehr guter Ausbeute als intensiv-gelbe Feststoffe erhalten, die im Lösungsmittelgemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan leicht kristallisiert werden konnten.

Auch die Reaktion von *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) mit dem *ortho*-methylierten Pyridylruthenocen **28** erbringt in sehr guter Ausbeute den erwarteten cycloplatinieren Komplex **47** (siehe Abb. 45) als gelben Feststoff. Eine Kristallisation in *iso*-Hexan/Dichlormethan gelingt problemlos; auf die Untersuchung der so erhaltenen Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings verzichtet.

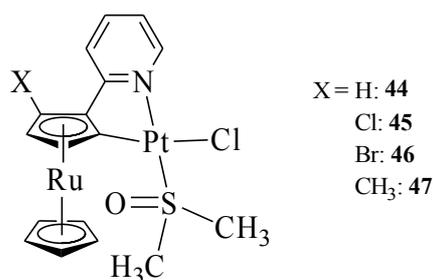


Abb. 45: Die cycloplatinieren Pyridylruthenocenkomplexe **44-47**.

45 und **46** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Bindungslängen vom Platinzentrum zu den einzelnen Koordinationsstellen sind mit denen der entsprechenden Ferrocenverbindungen vergleichbar; auch die Bindungswinkel zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Schwefel-Sauerstoff-Bindung ragt um $9.6(3)^\circ$ (**45**) beziehungsweise $9.8(3)^\circ$ (**46**) aus der Ebene, die das Platinzentrum mit dem cyclometallierten Kohlenstoff und dem Schwefel bildet. Dies ist ein kleinerer Winkel als bei den Ferrocenanaloga.

Wie bei den Ferrocenkomplexen ist der Platin-Chlor-Abstand im *ortho*-bromsubstituierten Komplex (**46**; $2.4322(13)$ Å) größer, als im *ortho*-chlorsubstituierten Derivat (**45**; $2.3925(14)$ Å).

Im Falle von **45** wurde am unsubstituierten Cyclopentadienylring eine etwas erhöhte Elektronendichte verzeichnet. Wie bei **34** ist dies vermutlich darauf zurückzuführen, dass während der Chlorierung des Pyridylmetallocens ein kleiner Teil an 1,1'-dichloriertem Produkt erzeugt wurde und dies bei der Cycloplatinierung gemeinsam mit dem einfach chlorierten Pyridylmetallocen als Edukt eingesetzt wurde.

Die beiden Molekülstrukturen sind in Abb. 46 gezeigt:

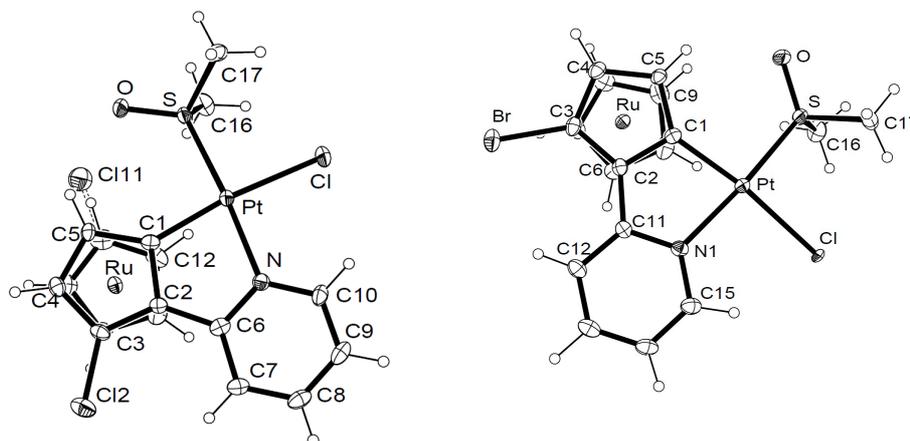


Abb. 46: Molekülstrukturen von **45** (links) und **46** (rechts). Die bei **45** ermittelte erhöhte Elektronendichte am zweiten Cyclopentadienylring ist in der Abbildung als teilweise Bindung zu einem Chlorsubstituenten veranschaulicht.

Aufgrund der höheren Stabilität der *ortho*-halogenierten Pyridylferrocene in cycloplatinierem Zustand gegenüber den freien Liganden lag die Hoffnung nahe, dass auch die Cycloplatinierungsprodukte der Pyridylcymantrene stabiler als die Ausgangsstoffe sein könnten. Wie bei *R. Branzan*^[63] führte die Umsetzung von **29** zum cycloplatinieren Komplex **48**. Dieser zeigt sich allerdings als instabil. In Lösung zersetzt er sich auch im Dunkeln innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines unlöslichen Niederschlags und auch in festem Zustand bei -32°C ist die Zersetzung durch ein zunehmend schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von zu unterschiedlichen Zeiten vermessenen Teilen der Probe offensichtlich. Mehrere Versuche, eine mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmende Elementaranalyse zu erhalten, scheiterten. **48** (siehe Abb. 47) konnte allerdings sowohl ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, als auch massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden. Der Versuch, Einkristalle der Verbindung zu erhalten, scheiterte an der großen Instabilität der Verbindung in Lösung und an deren geringer Kristallisationstendenz.

Ebenso, wie sich **31** als deutlich stabiler als sein Mangan-Analogon zeigt, ist das Produkt der Cycloplatinierung (**49**, siehe Abb. 47) von **31** deutlich stabiler als **48**. Der farblose Feststoff zeigt sich sowohl in Lösung als auch in Reinform beständig und kann leicht kristallisiert werden. In den ^1H -

2.2.1.2 Ligandensubstitution am Platin(II)-Zentrum

Chelatliganden bieten einem Metallzentrum mehrere Donorfunktionen an. Durch Koordination eines Chelatliganden werden besonders stabile Komplexe erhalten, da das Metallzentrum seine Koordinationsstellen mit weniger Liganden besetzen kann. Dies äußert sich in einem Entropiegewinn gegenüber dem mit mehreren Liganden koordinierten Metallzentrum. Daher können durch Chelatliganden oftmals bereits koordinierte Liganden ausgetauscht werden. In dieser Arbeit wurde dieses Substitutionsprinzip angewendet, wobei als Chelatliganden Acetylacetonat und Phenylalaninat eingesetzt wurden.

Die cyclometallierten Platin(II)-Komplexe **32** und **34** wurden in Aceton mit Natriumacetylacetonat umgesetzt. Dabei wurden die Komplexe **50** beziehungsweise **51** (siehe Abb. 49) erhalten, bei denen der Dimethylsulfoxid- und der Chloridoligand durch ein Acetylacetonat ersetzt sind. Beide Verbindungen wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei sich gute Signal-Rausch-Verhältnisse zeigten. Ferner konnten beide Komplexe kristallisiert werden. Von **51** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt, die Strukturdaten von **50** sind bereits bei R. Branzan^[63] beschrieben.

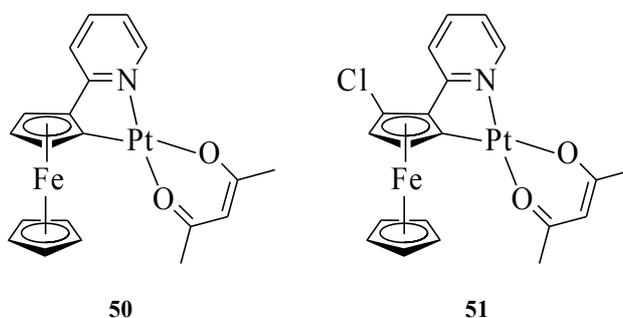


Abb. 49: Austausch von Dimethylsulfoxid- und Chloridoligand in **32** beziehungsweise **34** durch einen Acetylacetonatoliganden führt zu **50** beziehungsweise **51**.

51 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Im Vergleich zu **34** zeigen sich die Bindungsparameter im cycloplatinieren Molekülteil nahezu unverändert, lediglich die Pt-N-Bindungslänge nimmt entsprechend dem geringeren *trans*-Einfluss von Sauerstoff verglichen mit Schwefel von 2.090(8) Å auf 2.014(2) Å ab und der Winkel C-Pt-N steigt von 80.4(3)° auf 81.5(1)°. Allerdings sind die beiden Cyclopentadienylringe mit 3.4(4)° deutlich weniger zueinander verdreht, als in **34** (12.9(13)°).

Die etwas erhöhte Elektronendichte im unsubstituierten Cyclopentadienylring ist durch den Einsatz des verunreinigten **5** zu erklären. Die Molekülstruktur von **51** ist in Abb. 50 gezeigt:

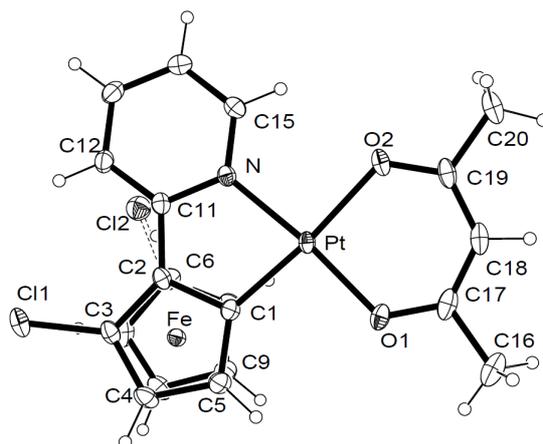
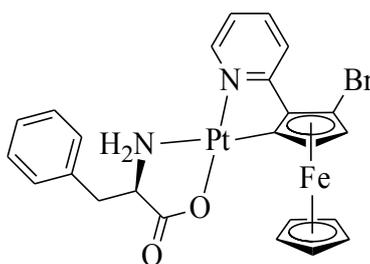


Abb. 50: Molekülstruktur von **51**. Die ermittelte erhöhte Elektronendichte am zweiten Cyclopentadienylring ist in der Abbildung als teilweise Bindung zu einem Chlorsubstituenten veranschaulicht.

Deprotonierte Aminosäuren stellen Chelatliganden natürlichen Ursprungs dar. Aminosäuren nehmen in der Natur einen unschätzbaren Stellenwert ein, daher ist die Untersuchung ihres Koordinationsverhaltens von besonderem Interesse. *W. Beck* leistete mit seiner Publikationsreihe *Metal complexes of biologically important ligands* wertvolle Arbeit zur Komplexchemie von Aminosäuren mit Übergangsmetallzentren.^[65]

R. Branzan setzte 2010 bereits **32** mit den Aminosäuren Glycin, β -Alanin, Phenylalanin und 4-Iodphenylalanin um.^[63] In dieser Arbeit wurde *D*-Phenylalanin deprotoniert und mit **35** zur Reaktion gebracht, wobei der rote, ölige Feststoff **52** (siehe Abb. 51) erhalten wird. Aufgrund der geringen Menge an erhaltenem Produkt und dessen Verunreinigung mit Resten der freien Aminosäure war eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich; jedoch konnte die Bildung von **52** massenspektrometrisch belegt werden. Im Gegensatz zu den anderen cycloplatinieren Pyridylferrocenen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zeigt **52** kaum Kristallisationstendenz – es konnten keine Einkristalle der Verbindung erhalten werden.



52

Abb. 51: Eines der möglichen Konformere von **52**.

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuche, nur einen Liganden der cycloplatinieren Pyridylferrocene zu substituieren, scheiterten. Es wurde angestrebt, durch Reaktion von **34** mit deprotoniertem Phenylacetylen den Komplex **53** (siehe Abb. 52) darzustellen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde versucht, den tiefroten Rückstand der Reaktion säulenchromatographisch aufzureinigen, wobei dieser sich ins Braune verfärbte und teilweise auf der Säule verblieb. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des eluierten Teils zeigen ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis, extrem breite Signale und sind nicht interpretierbar.

Auch der Versuch, den Chloridoliganden in **35** in einer Reaktion mit Silber(I)-fluorid durch einen Fluoridoliganden zu ersetzen, war nicht erfolgreich – das gewünschte Produkt **54** (siehe Abb. 52)

wurde nicht erhalten; es konnten lediglich Reste von **35** zurückgewonnen werden.

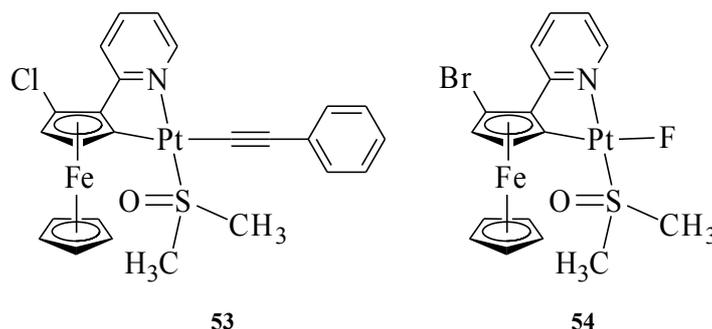


Abb. 52: Versuch des Austauschs des anionischen Liganden: **53** und **54** wurden nicht erhalten.

2.2.1.3 Charakterisierung der cyclometallierten Platin(II)-Verbindungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung der dargestellten Platin(II)-Komplexe gelang – bis auf **52** – erfolgreich. Die Spektren – durchgängig aufgenommen in deuteriertem Dichlormethan – zeigen ausgezeichnete Signal-Rausch-Verhältnisse, mit Ausnahme der instabilen Produkte **36**, **40** und **49**.

In den ^1H -NMR-Spektren treten die durch die ^1H -/ ^{195}Pt -Kopplung bedingten Satelliten des Pyridyl-Protons H6 (Nummerierung siehe Abb. 53) sowie – falls vorhanden – der Protonen der beiden Methylgruppen des Dimethylsulfoxidliganden häufig hervor. Die Kopplungskonstante von H6 mit dem Platinzentrum liegt meist bei etwa 35 Hz, bei Substitution der Liganden durch einen Acetylacetonatoliganden ist ein Wert von etwa 45 Hz zu beobachten. Die Kopplungskonstanten der Methylprotonen im Dimethylsulfoxidliganden betragen circa 25 Hz. Die cycloplatinieren Komplexe mit Ruthenocen-Rückgrat zeigen zusätzlich in den meisten Fällen an den Signalen des substituierten Cyclopentadienylrings Platinsatelliten. Die Kopplungskonstanten liegen bei etwa 10 Hz.

Für die erfolgreiche Koordination des Platin(II)-Zentrums an den Stickstoff des Pyridyls spricht ferner die deutliche Tieffeldverschiebung von knapp 1 ppm des Protons H6 im Vergleich zum nicht koordinierten Pyridylmetallocen, was durch die Wechselwirkung des Protons mit dem Chloridoliganden verursacht wird. H6 ist im ^1H -NMR-Spektrum bei den Komplexen mit Dimethylsulfoxid- und Chloridoligand im Bereich von ca. 9.2 bis 9.4 ppm zu finden, bei den Acetylacetonatokomplexen liegen die Werte bei nur 8.8 bis 8.9 ppm, was dafür spricht, dass H6 mit dem Acetylacetonatoliganden geringer wechselwirkt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung des entsprechenden Protons in den jeweiligen Phenylpyridinatokomplexen: Während das Signal im Komplex mit Acetylacetonat bei 9.00 ppm liegt,^[66] erscheint das Protonensignal im Komplex mit Chlorido- und Dimethylsulfoxidligand mit 9.60 ppm deutlich weiter ins Tieffeld verschoben.^[67]

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen zeigen – je nach Güte des jeweiligen Spektrums – zahlreiche ^{13}C -/ ^{195}Pt -Kopplungen. So sind in den meisten Fällen die Signale der Pyridylkohlenstoffe C3, C5 und C6 von Satelliten umgeben, wie auch die Kohlenstoffsignale des substituierten Cyclopentadienylrings. Sowohl bei Dimethylsulfoxid-, als auch bei Acetylacetonatoliganden ist bei einem Teil der Kohlenstoffatome eine Kopplung mit dem Platinzentrum zu erkennen. In einigen Fällen reicht die Qualität des Spektrums sogar, um die Satelliten von quartären Kohlenstoffatomen zu erkennen. Die Kopplungskonstante ist im Pyridylring bei C2 am höchsten und liegt im Bereich von etwas über 60 Hz. C3 und C5 zeigen mit etwa 30 Hz ähnliche Werte; die Kopplungskonstante von C6 liegt unter 20 Hz, Satelliten von C4 sind nur selten zu sehen. Die wasserstofftragenden Kohlenstoffe des substituierten Cyclopentadienylrings zeigen Kopplungen mit circa 45 beziehungsweise 90 Hz, die Kopplungskonstanten der Methylgruppen des Dimethylsulfoxidliganden liegen im

Bereich von 70 Hz. Im Acetylacetonatoliganden tritt eine Kopplung des zentralen Kohlenstoffatoms mit dem Platin auf; hier wurden Werte von etwas über 60 Hz bestimmt. Ferner ist dort eine Kopplung eines äußeren Kohlenstoffs mit einer Kopplungskonstante von knapp 50 Hz zu beobachten. In den ^{13}C -NMR-Spektren ist die Tieffeldverschiebung von C2 der cycloplatiniierten Komplexe auffällig: Die Signale liegen etwa um 9 ppm im Vergleich zu den unmetallierten Pyridylmetallocenen weiter ins Tieffeld verschoben. Werden der Dimethylsulfoxidligand und der Chloridoligand durch einen Acetylacetonatoliganden ersetzt, findet eine weitere Verschiebung ins Tieffeld des Signals von C2 um gut 2 ppm statt. Einen Erklärungsansatz bietet die Ausbildung des Chelatrings während der Cycloplatinierung, der sich offenbar intensiv auf die elektronische Umgebung von C2 auswirkt. Die Zuordnung der Signale erfolgte bei den cycloplatiniierten Komplexen durch zweidimensionale Spektren und über die ^1H -/ ^{195}Pt - beziehungsweise die ^{13}C -/ ^{195}Pt -Kopplungen, wobei angenommen wurde, dass die Größe der Kopplungskonstanten mit zunehmendem Abstand des jeweiligen Atoms zum Platinzentrum abnimmt.

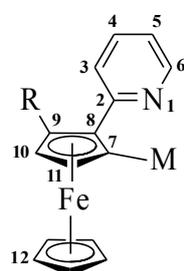


Abb. 53: NMR-Nummerierung der dargestellten Komplexe; R: Substituent (z. B. Cl, SCH_3 , CHO); M: Zentralmetall (Pt, Au, Hg, Ir). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden in der Graphik die weiteren Liganden am Metallzentrum weglassen.

Die massenspektrometrische Analyse der Produkte der Cycloplatinierungen bestätigte – sofern durchgeführt – die NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die jeweilige cycloplatiniierte Komplexverbindung ist deutlich erkennbar, in der Regel wird ein gutes Isotopenmuster erhalten. Zudem wird durch Abspaltungsreaktionen die erwartete Struktur gestützt.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion von **4** mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) zeigt neben **33** auch geringe Spuren einer doppelt cycloplatiniierten Spezies. Ob diese Nebenreaktion während der eigentlichen Umsetzung erfolgt oder im Massenspektrometer abläuft, ist nicht bekannt.

Im Fall der Verbindungen **33**, **39**, **40** und **45** sind im Massenspektrum die jeweiligen Bis-(dimethylsulfoxid)-Komplexe (siehe Abb. 54) zu finden. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Folgeprodukte einer Reaktion im Massenspektrometer.

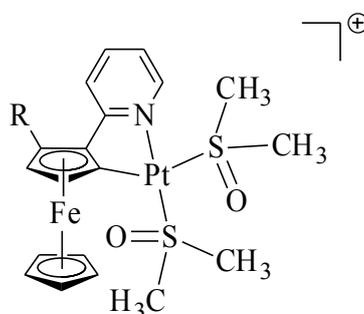


Abb. 54: Schematische Darstellung eines möglichen Bis-(dimethylsulfoxid)-Komplexes. R: z.B. CH_3 , CH_2OH .

Die cycloplatinieren Komplexe zeigen eine sehr hohe Kristallisationstendenz, sodass es möglich war, von den meisten der dargestellten Verbindungen Einkristalle für die Strukturanalyse zu erhalten. Im Zuge der Cycloplatinierung ist keine signifikante Änderung der Bindungsparameter im Metalloccen-Rückgrat zu erkennen: Die Abstände des unsubstituierten und des pyridyltragenden Cyclopentadienylrings vom Metall sind sowohl in der Ferrocen- (1.65 bis 1.67 Å beziehungsweise 1.63 bis 1.67 Å) wie auch in der Ruthenocenverbindung (circa 1.82 Å beziehungsweise 1.80 bis 1.81 Å) nahezu identisch zu den jeweiligen Abständen in den nicht cyclometallierten Pyridylmetallocenen. Auch die Linearität des Metalloccen-Rückgrats ändert sich nicht: Die Winkel zwischen den Ringmittelpunkten mit Scheitelpunkt im Eisenzentrum zeigen sich nahezu unverändert. Die Drehung der Ebene des Pyridyl- bezogen auf den Cyclopentadienylring liegt in den cycloplatinieren Komplexen zwischen $1.4(11)^\circ$ (**36**) und $5.2(8)^\circ$ (**33**, Molekül 1). Damit sind die beiden Ringe nur wenig zueinander verdreht, was sich durch die Ausbildung eines Chelatrings bei der Cyclometallierung erklären lässt, der die beiden Ringe verbindet. Eine Ausnahme bildet **39**, in dem mit $22.9(2)^\circ$ eine signifikante Verdrillung vorliegt.

Die Pt-C-Bindungslängen der cyclometallierten Pyridylferrocene und -ruthenocene liegen zwischen 1.978(6) (**35**) und 1.986(9) Å (**34**). *V. Guerschais et al.* bestimmten 2006 in cycloplatinieren Phenylpyridinen Pt-C-Abstände zwischen 1.958(13) und 1.966(12) Å.^[68] Die Bindungslängen zwischen Platin und Stickstoff zwischen 2.077(13) und 2.093(11) Å weichen hingegen deutlich von den Werten der Phenylpyridinatokomplexe ab: *V. Guerschais et al.* fanden Werte zwischen 1.968(10) und 1.988(6) Å.^[68] Eine Besonderheit ist der Acetylacetonatokomplex **51**, dessen Pt-C-Abstand mit 1.998(2) Å größer als der in anderen Platinverbindungen ist; im Gegenzug ist die Pt-N-Bindung mit 2.014(2) Å deutlich kürzer. Die Rheniumverbindung **49** zeigt eine besonders kurze Pt-C-Bindung (1.969(15) Å), wohingegen die Pt-N-Bindung im Größenbereich entsprechender Bindung bei den anderen cycloplatinieren Komplexen liegt (2.378(4) Å). Die C-Pt-N-Winkel zwischen $79.9(6)$ und $81.3(6)^\circ$ liegen geringfügig unter den Werten der Phenylpyridinatokomplexe ($80.9(5)$ - $82.2(4)^\circ$).^[68] Der Winkel, den die S-O-Bindung in den Dimethylsulfoxidkomplexen mit der C-Pt-S-Ebene bildet, folgt keinem klaren Trend. Es wurden Winkel zwischen $2.3(7)$ (**49**) und $32.0(7)^\circ$ (**33**, Molekül A) beobachtet. Die Position des Dimethylsulfoxidliganden scheint recht variabel zu sein.

Bei den Pyridylmetallocenen, in denen der Pyridyl-Stickstoff dem Substituenten in *ortho*-Position zugewandt ist, dreht sich der Pyridylring im Zuge der Cycloplatinierung, um dem Stickstoff die Koordination des Metallzentrums zu ermöglichen. Vermutlich ist die Instabilität von **40** und **41** mit dem Verlust der Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Substituent und Stickstoff in den freien Pyridylmetallocenen zu erklären.

Die cycloplatinieren Pyridylferrocene **33** und **51** sowie die Pyridylruthenocene **45** und **46** weisen im Kristall Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei benachbarten Molekülen auf, deren gemeinsames Merkmal die parallele Ausrichtung der Platin-Koordinationsebenen ist (siehe Abbildungen 55, 56, 57 und 58). Dabei kommen in **33**, **45** und **46** zum einen die Platinatome nahezu senkrecht übereinander zu liegen, sodass sich Pt-Pt'-Abstände von 3.5785(2) (**33**), 3.8623(2) (**45**) und 3.8266(1) Å (**46**) ergeben. Zum anderen sind π -Wechselwirkungen jeweils zwischen dem Cyclopentadienylring des einen Moleküls mit dem Pyridylring des anderen Moleküls anzunehmen. Dabei kommt jeweils der koordinierte Pyridyl-Stickstoff des einen Moleküls nahezu senkrecht über dem metallierten Cyclopentadienyl-Kohlenstoff des anderen Moleküls zu liegen. So ergibt sich zum Beispiel in **46** ein Abstand N1-C1' von 3.6146(1) Å. In **51** ist zwar ein besonders kurzer Abstand der Koordinationsebenen von 3.251 Å erkennbar, es liegen aber wohl nur π -Wechselwirkungen der Pyridylringe vor. Der Pt-Pt'-Abstand von 5.3952(1) Å schließt wohl jede Wechselwirkung zwischen den Metallatomen aus.

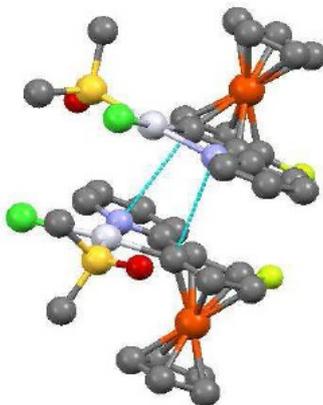


Abb. 55: Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von **33**. Es ist die Wechselwirkung eines Cyclopentadienylrings mit dem Pyridylring des jeweils anderen Moleküls angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; F: gelbgrün; Fe: orange; N: violett; O: rot; Pt: hellgrau; S: gelb. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

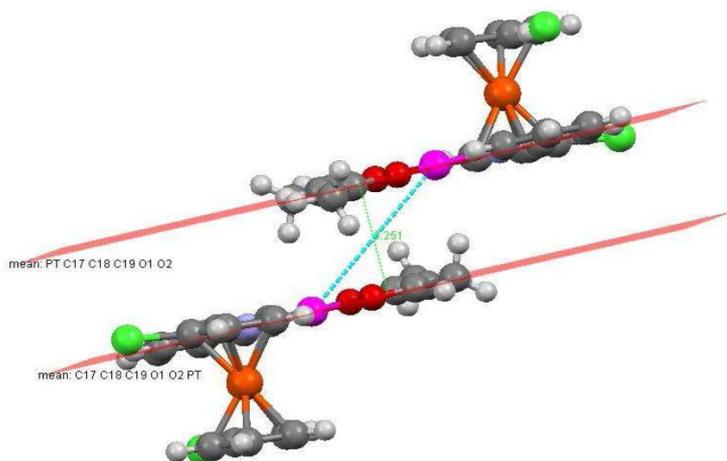


Abb. 56: Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von **51**. Es ist der kürzeste Pt-Pt-Abstand hervorgehoben. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; Fe: orange; H: hellgrau, kleine Kugeln; N: violett; O: rot; Pt: rosa. Am jeweils nicht an der Koordination beteiligten Cyclopentadienylring ist ein Chlorsubstituent dargestellt, der durch verunreinigtes Edukt in einem geringen Teil der kristallisierten Moleküle vorliegt.

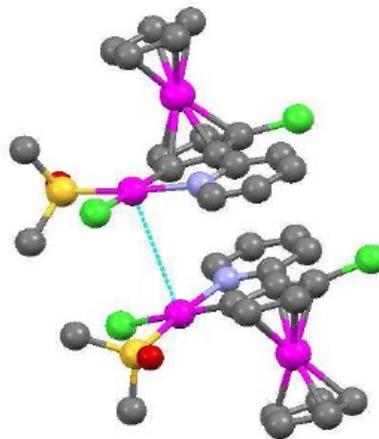


Abb. 57: Intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **45**. Es ist der kürzeste Pt-Pt-Abstand skizziert. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; N: violett; O: rot; Pt: rosa; Ru: rosa, zwischen den Cyclopentadienylringen; S: gelb.

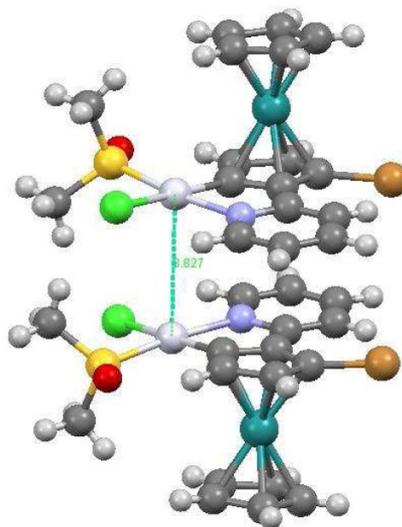


Abb. 58: Intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **46**. Es ist der kürzeste Pt-Pt-Abstand skizziert. Farbschema: Br: braun; C: dunkelgrau; Cl: grün; H: hellgrau, kleine Kugeln; N: violett; O: rot; Pt: hellgrau; Ru: türkis; S: gelb.

Einige wichtige Bindungsparameter cycloplatinierter Komplexe sind in den Tab. 7-10 zusammengefasst:

Tab. 7: Übersicht über wichtige Bindungsparameter im Metalloccentrückgrat der Verbindungen **33**, **34**, **35**, **36**, **38** und **39**.

	33		34	35	36	38	39
ID-Code	oo221		oo168	on211	oo171	po040	oo191
Molekül	A	B					
Ct'-Fe	1.657(7)	1.662(8)	1.654(5)	1.655(4)	1.670(10)	1.651(3)	1.648(3)
Ct(py)-Fe	1.634(7)	1.642(7)	1.642(5)	1.633(3)	1.669(9)	1.648(3)	1.636(2)
Ct'-Fe-Ct(py)	179.6(3)	179.0(4)	179.1(2)	179.2(3)	179.5(3)	179.38(17)	177.85(12)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	7(2)	-9(2)	-12.9(13)	-12.8(9)	-9(2)	-11.5(9)	11.3(6)
C _N -C _i -C _{ii} -N	-6(2)	3(2)	2.0(13)	1.7(9)	-2(2)	0.8(9)	3.6(6)
< (Cp, Py)	5.2(8)	2.5(8)	4.0(6)	3.6(4)	1.4(11)	4.1(4)	11.9(2)

Tab. 8: Übersicht über wichtige Bindungsparameter im Metalloccentrückgrat der Verbindungen **45**, **46** und **51**.

	45	46	51
ID-Code	oo172	on321	on253
Molekül			
Ct'-Ru	1.818(3)	1.817(3)	1.6544(17)
Ct(py)-Ru	1.801(3)	1.807(3)	1.6428(15)
Ct'-Ru-Ct(py)	176.42(11)	176.78(12)	178.53(8)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	7.6(7)	6.7(8)	-3.4(4)
C _N -C _i -C _{ii} -N	1.8(7)	-0.8(8)	-3.5(4)
< (Cp, Py)	5.0(3)	4.8(32)	3.39(16)

Tab. 9: Übersicht über wichtige Bindungsparameter am Platinzentrum der Verbindungen **33**, **34**, **35**, **36**, **38** und **39**.

	33		34	35	36	38	39
ID-Code	oo221		oo168	on211	oo171	po040	oo191
Molekül	A	B					
Pt-C [Å]	1.982(15)	1.983(16)	1.986(9)	1.978(6)	1.984(17)	1.981(7)	1.985(4)
Pt-Cl	2.379(5)	2.415(4)	2.396(3)	2.4277(13)	2.454(4)	2.4050(17)	2.3965(12)
Pt-N	2.077(13)	2.081(14)	2.090(8)	2.082(5)	2.093(11)	2.095(5)	2.081(3)
Pt-S	2.202(5)	2.206(5)	2.200(3)	2.2003(16)	2.207(4)	2.2017(17)	2.2025(12)
C-Pt-N [°]	81.3(6)	80.3(6)	80.4(3)	80.3(2)	79.9(6)	80.5(2)	80.12(14)
C-Pt-Cl	172.8(4)	171.6(4)	172.9(3)	172.99(19)	173.4(6)	1727(2)	171.74(10)
C-Pt-S-O	-32.0(7)	20.3(7)	-12.6(5)	-14.3(3)	-13.6(10)	-14.8(3)	-2.9(2)
„H6“...Cl [Å]	2.61	2.63	2.60	2.63	2.65	2.62	2.64
„H _a ...O	2.52	2.43	2.34	2.33	2.37	2.34	2.35

Tab. 10: Übersicht über wichtige Bindungsparameter am Platinzentrum der Verbindungen **45**, **46**, **49** und **51**.

	45	46	49	51
ID-Code	oo172	on321	po096	on253
Molekül				
Pt-C [Å]	1.986(5)	1.986(5)	1.969(15)	1.998(2)
Pt-Cl	2.3925(14)	2.4322(13)	2.378(4)	-
Pt-N	2.076(4)	2.091(5)	2.099(11)	2.014(2)
Pt-S	2.1993(13)	2.2076(15)	2.193(3)	-
C-Pt-N [°]	80.69(11)	80.3(2)	80.9(5)	81.5(1)
C-Pt-Cl	172.92(14)	172.67(14)	174.3(4)	-
C-Pt-S-O	-9.6(3)	9.8(3)	-2.3(7)	-
„H6“...Cl [Å]	2.63	2.49	2.65	[H...O : 2.42]
„H _a ...O	2.34	2.28	2.39	[H...O': 3.05]

2.2.2 Gold(III)-Verbindungen

2.2.2.1 Cycloaurierungen

Während zahlreiche cyclometallierte Verbindungen mit fünfgliedrigen Chelatringen bekannt sind, existieren deutlich weniger Beispiele, bei denen die Cyclometallierung unter Ausbildung eines Sechsrings stattfindet.^[69] Gold(III)-Verbindungen tendieren im Gegensatz zu den häufig untersuchten Metallen Palladium(II) und Platin(II) bei der Cyclometallierung eher zur Ausbildung eines Chelat-Sechsrings. Die bekannten cycloaurierten Komplexe mit Chelat-Fünfring werden meist durch Ummetallierung von Organoquecksilber(II)-Verbindungen erhalten.^[56] *M. Nonoyama et al.* verglichen 2001 das Cyclometallierungsverhalten von Palladium(II) und Gold(III), indem sie einen geeigneten Liganden einsetzten, der sowohl unter Ausbildung eines fünf-, als auch eines sechsgliedrigen Chelattrings cyclometalliert werden kann. Während sich bei der Cycloplatinierung ein Fünfring ausbildete, reagierte das Gold(III)-Zentrum mit dem Liganden unter Bildung eines Sechsrings (siehe Abb. 59).^[56]

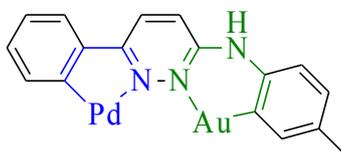


Abb. 59: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Cyclometallierungsverhaltens von Platin(II) und Gold(III) nach *Nonoyama et al.*^[56] Der durch Cycloplatinierung entstehende Fünfring ist blau, der bei der Cycloaurierung gebildete Sechsring ist grün hervorgehoben. Die weiteren Liganden an den Metallzentren sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Die Cyclometallierung von **1** führt, wie bereits in 2.2.1.1 beschrieben, zu einem Chelat-Fünfring, während aus der Cyclometallierung von **3** ein Sechsring resultieren würde. Daher wurde zunächst im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob 2- oder 3-Pyridylferrocene zur Cycloaurierung geeignet sind. Im Anschluss daran wurde getestet, inwiefern Substituenten an Pyridyl- und Cyclopentadienylring die Reaktion beeinflussen.

Die Cycloaurierungsreaktionen wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von *Y. Fuchita et al.* vorgenommen:^[70] Der jeweilige Ligand wurde in Acetonitril gelöst und mit einer Lösung aus Tetrachloridogold(III)-säure oder Natriumtetrachloridoaurat(III) in Wasser versetzt. Als Lösungsmittel stellte sich das Acetonitril/Wasser-Gemisch als unersetzbar heraus, da mit anderen Lösungsmitteln keine Cyclometallierung erreicht werden konnte. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und gewaschen. Es ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zur Vorschrift von *Y. Fuchita et al.* nicht erwärmt werden darf, da sonst – vermutlich auf Grund konkurrierender Redoxreaktionen – keine Cycloaurierung eintritt. Ebenfalls deuten die geringen Ausbeuten auf konkurrierende Nebenreaktionen hin: Einige Umsetzungen gelingen überhaupt nicht, die restlichen liefern nur schlechte Ausbeuten. Bei Zugabe der Gold(III)-Lösung bildet sich bei den Liganden mit Ferrocen-Rückgrat durchgängig ein flockiger, türkisfarbener Niederschlag, der sich - mit intensiver Rotfärbung einhergehend - wieder auflöst. Die Farbe des ausflockenden Niederschlags deutet auf die Bildung des Ferrocenium-Kations hin, was für eine teilweise Oxidation des Liganden spricht.

1 erbringt in Reaktion mit Natriumtetrachloridoaurat(III) **55** (siehe Abb. 60) in 23 % Ausbeute. Der bei der Reaktion anfallende, dunkle Feststoff ist an Luft sowohl in Dichlormethan wie auch in Reinform stabil. Sowohl ¹H- wie auch ¹³C-NMR-spektroskopisch gelingt die Charakterisierung bei sehr gut aufgelösten Spektren. Massenspektrometrisch zeigt sich neben **55** die kationische, aus zwei an einem gemeinsamen Gold(III)-Zentrum cycloaurierten Liganden bestehende Spezies. Vermutlich wird letztere erst durch die Bedingungen im Massenspektrometer gebildet. In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden Einkristalle von **55** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wur-

den.

Die Umsetzung von **3** mit Gold(III) zu **56** (siehe Abb. 60) gelingt nicht. Die grüne Reaktionslösung lässt auf eine Oxidation des Ferrocenanteils schließen; es ist nicht möglich, einzelne Komponenten der Reaktionsmischung zu identifizieren. Ob die Nichtbildung von **56** für eine Präferenz der Ausbildung eines Chelat-Fünfrings während der Cycloaurierung bei den untersuchten Systemen steht, der nicht gleichmäßig geformte Sechsering in **56** die Cyclometallierung unmöglich macht, oder ob **1** lediglich oxidationsbeständiger als **3** ist, kann anhand der Ergebnisse allerdings nicht gesagt werden.

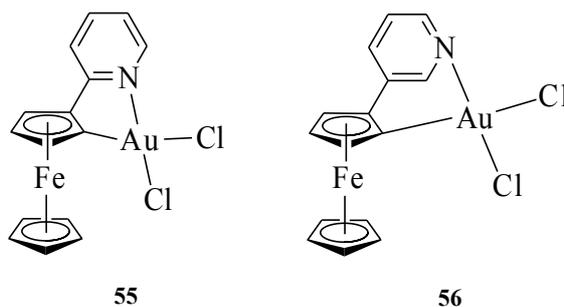


Abb. 60: Geplante Produkte der Cycloaurierung von **1** (**55**) und **3** (**56**). **56** wurde nicht erhalten.

55 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der triklinen Elementarzelle. Die beiden Chloridoliganden sind mit 2.286(4) beziehungsweise 2.368(4) Å unterschiedlich weit vom Goldzentrum entfernt; der Abstand zum Pyridyl-Stickstoff beträgt 2.070(13) Å. Der in *ortho*-Position zum Stickstoff gebundene Wasserstoff ist vom nächsten Chloridoliganden 2.62 Å entfernt. Der C-Au-N-Winkel liegt mit 81.0(6)° in guter Übereinstimmung zum entsprechenden Winkel in den untersuchten Platinkomplexen, während der Winkel C-Au-Cl mit 174.4(4)° etwas größer ist als der entsprechende C-Pt-Cl-Winkel. Die beiden Cyclopentadienyllringe sind um 5.3(16)° zueinander verdreht, die Pyridylebene bildet mit der Ebene des Cyclopentadienyllings einen Winkel von 4.0(7)°. Die Molekülstruktur von **55** ist in Abb. 61 gezeigt:

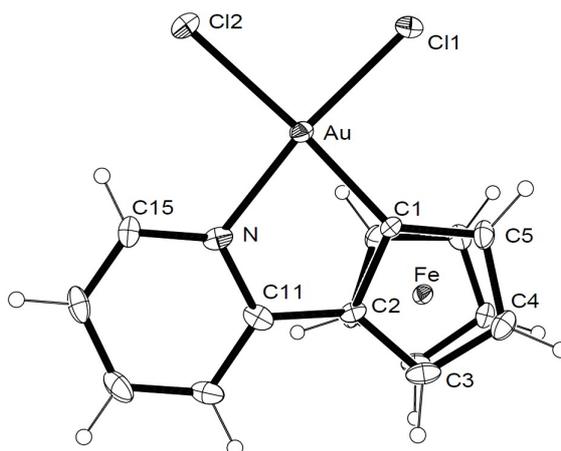


Abb. 61: Molekülstruktur von **55**.

Die Reaktion von **6** mit Tetrachloridogold(III)-säure erbringt zwar einen Feststoff, dieser besteht aber fast ausschließlich aus unlöslichen, metallischen Komponenten; zudem setzt sich ein Goldspiegel an den Innenwänden der Reaktionsgefäße ab. Während der Reaktion ist zudem eine auffällige Verfärbung ins Braune zu beobachten, was abermals auf konkurrierende Nebenreaktionen hindeutet.

tet. Es können keine charakterisierbaren Bestandteile der Reaktionsmischung isoliert werden, jedoch ist es möglich, Spuren des erwarteten Produkts **57** (siehe Abb. 62) im erhaltenen Feststoff massenspektrometrisch nachzuweisen.

Die Umsetzung von **13** mit Tetrachloridogold(III)-säure erbringt nicht das cycloaurierte Produkt **58** (siehe Abb. 62). Die grüne Suspension, die durch Zugabe der Gold(III)-Lösung erhalten wird, zeigt nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemischs massenspektrometrisch keine Hinweise auf die Bildung von **58**. Auch durch erneutes Lösen und Erhitzen unter Zugabe von Natriumcarbonat als Base zur Deprotonierung des Liganden wird keine Cycloaurierung erreicht: Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand abermals massenspektrometrisch untersucht; auch hier werden keine Hinweise auf die Bildung von **58** gefunden.

Erfolgreich verläuft die Cycloaurierung von **12**: Die Umsetzung mit Tetrachloridogold(III)-säure erbringt wenig dunklen Feststoff, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. **59** (siehe Abb. 62) wird sowohl ^1H - wie auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen bei ausgezeichnetem Signal-Rausch-Verhältnis. Auch die massenspektrometrische Analyse zeigt das Produktsignal. Zudem wird der Strukturvorschlag durch die Signale der Abspaltungsreaktion von einem und zwei Chloridoliganden gestützt. Die Ausbeute der Reaktion beträgt allerdings nur 10 %.

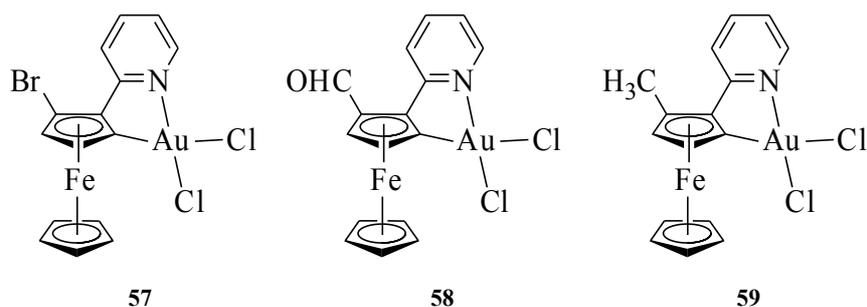


Abb. 62: Die erwarteten Produkte der Reaktion von **6** (**57**), **13** (**58**) und **12** (**59**) mit Tetrachloridogold(III)-säure. **57** wurde nur in Spuren nachgewiesen, **58** wurde nicht erhalten.

Mit dem Versuch der Cycloaurierung von **23** wurde angestrebt, einen cyclometallierten Gold(III)-Komplex mit einem am Pyridylring substituierten Pyridylferrocen darzustellen. Nach Zugabe einer wässrigen Gold(III)-Lösung zu einer Lösung des Liganden in Acetonitril fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert wird und sich unlöslich zeigt. Eine massenspektrometrische Analyse des Filtrats erbringt keine interpretierbaren Signale. Der Versuch, das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch über Silicagel aufzutrennen, endet erfolglos. **60** (siehe Abb. 63) wurde nicht erhalten.

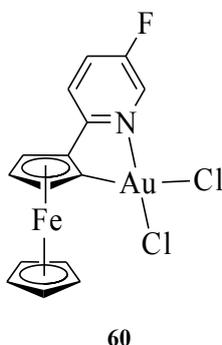


Abb. 63: Geplantes Cycloaurierungsprodukt von **23**; **60** wurde nicht erhalten.

Auf der Suche nach lumineszenten Gold(III)-Verbindungen stellten *V. W.-W. Yam et al.* 2005 eine Reihe doppelt cyclometallierter Gold(III)-Komplexe dar. Dabei ist ein Gold(III)-Zentrum zweifach an einen 2,6-Bis(phenyl)pyridinato-Liganden cyclometalliert und trägt einen Alkynylliganden (siehe Abb. 64). Ihre Untersuchungen belegen eine intensive Lumineszenz in Lösung bei Raumtemperatur, die von der Art des Alkynylliganden kaum abhängt.^[71]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob eine doppelte Cycloaurierung ebenfalls möglich ist, wenn einer der beiden Phenylreste in 2,6-Bis(phenyl)pyridin durch Ferrocen ersetzt ist. Die Umsetzung von **24** mit Tetrachloridogold(III)-säure erbringt eine grau-grüne Suspension, die sich binnen einiger Tage intensiv rot färbt. Der durch Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei sich eine intensiv rote Bande braun verfärbt. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung werden an charakterisierbaren Bestandteilen lediglich Reste von **24** erhalten. Es wird weder das doppelt metallierte Produkt **61** (siehe Abb. 64), noch ein einfach cycloauriertes Produkt erhalten. Die grau-grüne Farbe nach der Vereinigung von **24** mit der Gold(III)-Lösung legt erneut eine konkurrierende Redoxreaktion nahe.

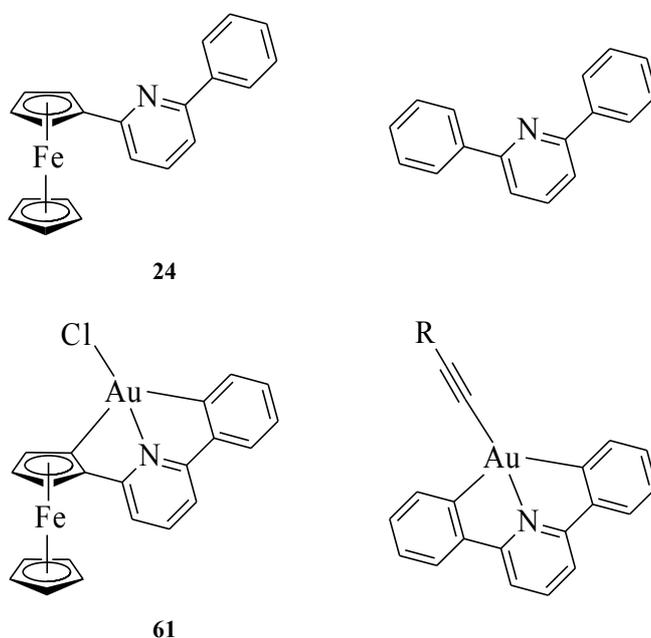
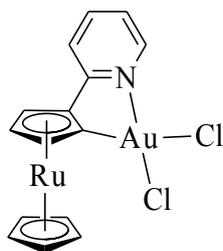


Abb. 64: Versuch der doppelten Cycloaurierung. Links der verwendete Ligand **24** (oben) und das nicht erhaltene, doppelt cycloaurierte Produkt **61** (unten); **61** wurde nicht erhalten. Rechts zum Vergleich ein von *V. W.-W. Yam et al.* verwendeter Ligand (oben) und das zugehörige, doppelt cycloaurierte Produkt (unten) mit Alkynylligand; R: z.B. C₆H₅.^[71]

Die höhere Oxidationsbeständigkeit von Ruthenocen im Vergleich zu Ferrocen lässt vermuten, dass während der Umsetzung von Pyridylruthenocenen mit Tetrachloridogold(III)-säure parallel ablaufende Redoxreaktionen weit weniger stark auftreten als bei den Liganden mit Ferrocenrückgrat. Vereintigt man die schwach gelb gefärbte Lösung aus **25** in Acetonitril mit einer wässrigen, ebenfalls schwach gelb gefärbten Lösung von Tetrachloridogold(III)-säure, so bildet sich schlagartig eine intensive blutrote Farbe. Ein Niederschlag wird nicht erhalten. Eine entnommene Probe wurde massenspektrometrisch untersucht, wobei an interpretierbaren Signalen lediglich Signale von **25** gefunden wurden. Auch nach einstündigem Refluxieren der Mischung gibt es keine Hinweise auf die Bildung charakterisierbarer Produkte. Nach Zugabe von Natriumacetat als Base und erneutem Refluxieren zeigt die massenspektrometrische Untersuchung ein schwaches Signal, das zwar auf die Bildung eines acetatverbrückten, cyclometallierten Gold(III)-Komplexes hindeuten könnte, das erwartete Produkt **62** (siehe Abb. 65) wird aber nicht erhalten. Es können keine charakterisierbaren Bestandteile der Reaktionsmischung isoliert werden.



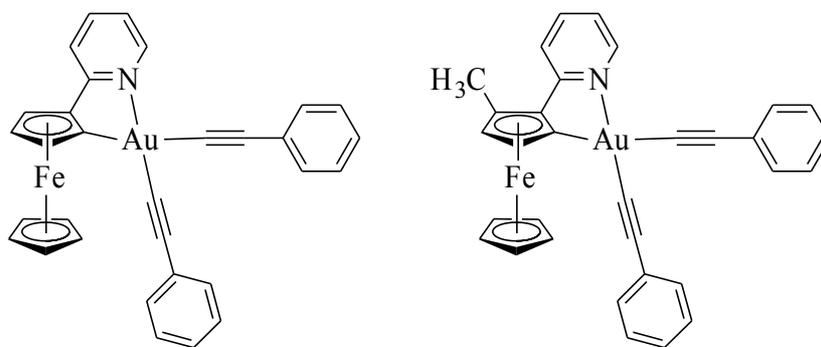
62

Abb. 65: Geplantes Produkt der Umsetzung von **25** mit Tetrachloridogold(III)-säure. **62** wurde nicht erhalten.

2.2.2.2 Ligandensubstitution am Gold(III)-Zentrum

Tauscht man die Chloridoliganden der in Abschnitt 2.2.2.1 synthetisierten, cycloaurierten Komplexe durch Alkinylliganden aus, sollte das Gold(III)-Zentrum aufgrund des starken σ -schiebenden Effekts der Alkinyne eine Erhöhung der Elektronendichte erfahren. Aus diesem Effekt resultiert die Tatsache, dass cyclometallierte Gold(III)-Alkynyl-Komplexe im Hinblick auf ihre Lumineszenzeigenschaften besonders von Interesse sind.^[71]

55 und **59** wurden unter Anwesenheit von Kupfer(I)-iodid und Triethylamin mit Phenylacetylen in Dichlormethan umgesetzt. Es wurde erwartet, dass jeweils die beiden Chloridoliganden durch Phenylacetylenidoliganden ersetzt würden, die durch die Deprotonierung von Phenylacetylen durch Triethylamin unter Kupfer(I)-Katalyse zur Verfügung gestellt werden. Die erwarteten Produkte der beschriebenen Umsetzungen von **55** (**63**) und **59** (**64**) sind in Abb. 66 dargestellt:



63

64

Abb. 66: Erwartete Produkte **63** und **64** der Umsetzung von **55** und **59** mit Phenylacetylen unter Kupfer(I)-Katalyse im basischen Milieu. Die beiden Komplexe wurden nicht erhalten.

63 und **64** wurden nicht erhalten, stattdessen wurde nur jeweils ein Chloridoligand durch Phenylacetylenid ersetzt, der andere wurde durch Iodid substituiert, was durch Röntgenstrukturanalysen eindeutig belegt werden konnte. Die beiden nach der säulenchromatographischen Aufreinigung der Reaktionsmischung erhaltenen Produkte **65** und **66** (siehe Abb. 67) wurden ¹H- wie auch ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Bildung von **66** wurde zudem massenspektrometrisch bestätigt. Es gelang, bei Raumtemperatur in Dichlormethan von beiden Verbindungen Kristalle zu erhalten, die zur Einkristallstrukturanalyse verwendet wurden.

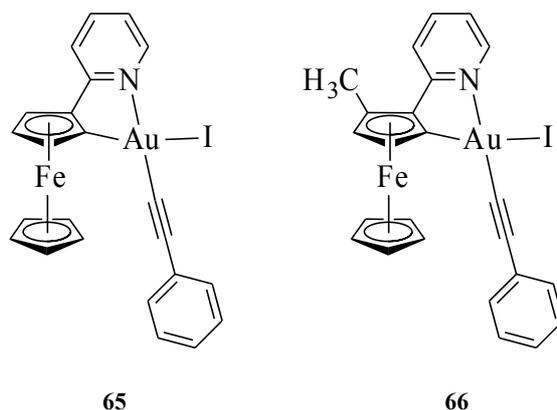


Abb. 67: Die bei der Reaktion von **55** beziehungsweise **59** mit Phenylacetylen im Basischen unter Kupfer(I)-Katalyse gebildeten Komplexe **65** und **66**.

65 und **66** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Während **65** mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in der Elementarzelle kristallisiert, finden sich in der Zelle von **66** drei symmetrieunabhängige Moleküle. Grundsätzlich wird eine Anordnung erhalten, bei der sich der Iodidoligand in *trans*-Stellung zum Cyclopentadienyl-Kohlenstoff und der Phenylacetylenidoligand *trans* zum Pyridyl-Stickstoff befindet. Dies entspricht einer *cis*-Anordnung der beiden Liganden mit dem stärksten *trans*-Einfluss. Im Vergleich zu **55** fallen der größere Abstand des Goldzentrums zum Halogenidoliganden (**65**: 2.6455(4) Å; **66**: 2.6398(9) Å–2.6713(6) Å) und zum Stickstoff (**65**: 2.106(3) Å; **66**: 2.102(7) Å–2.107(7) Å) auf, während der Abstand zum cyclometallierten Kohlenstoff nahezu unverändert bleibt. Der größere Gold-Halogen-Abstand in **65** und **66** ist damit zu erklären, dass Iod deutlich größer als Chlor ist. Der Abstand zwischen Eisen und Gold liegt zwischen 3.50 und 3.54 Å und ist damit niedriger als bei **55** (3.68 Å). Der Abstand des Goldzentrums zum Alkynyl-Kohlenstoff liegt in **65** und **66** zwischen 1.956(7) und 1.973(11) Å. Der Winkel C–Au–N am cycloaurierten Pyridylmetalloen stimmt gut mit dem entsprechenden Winkel in **55** überein und liegt im Bereich von 80.7(3) bis 81.31(17)°, allerdings ist der Winkel vom Halogenidoliganden über das Goldzentrum zum gegenüberliegenden Kohlenstoff in **65** und **66** mit 175.8(2)–177.15(13)° größer als in **55**. Weiterhin ist zu erwähnen, dass in **65** und **66** der Abstand vom in *ortho*-Position zum Stickstoff gebundenen Wasserstoff zum Halogenidoliganden mit 2.83–2.95 Å deutlich größer ist, als in **55**. Dies ist wieder dadurch zu erklären, dass Iod deutlich größer als Chlor ist.

Als Hauptunterschied der erhaltenen Modifikationen von **65** und **66** ist die Drehung der Phenylringebene des Acetylenidoliganden aus der Ebene des Gold-Chelattrings am Pyridylmetalloen zu sehen: In **65** wird ein Winkel von 83.50(19)° erreicht, die drei symmetrieunabhängigen Moleküle in **66** zeigen mit 51.7(4)° (Molekül A), 39.5(4)° (Molekül B) und 17.2(5)° (Molekül C) große Abweichungen. Ein weiterer Unterschied ist die Linearität des Alkynylfragments: Während in Molekül B von **66** der Au–C–C-Winkel mit 178.5(8)° nahezu perfekte Linearität erreicht, zeigen die beiden anderen Moleküle von **66** (Molekül A: 173.9(8)°; Molekül C: 173.6(10)°) sowie **65** (175.5(4)°) deutliche Abweichungen von den idealen 180°.

Die beiden Cyclopentadienylringe sind in **65** um 6.2(6)° zueinander verdreht, in den drei Modifikationen von **66** zeigen sich Werte von 4.1(11)°, 9.6(19)° und 10.4(10)°.

Die Molekülstruktur von **65** ist in Abb. 68 gezeigt, die drei symmetrieunabhängigen Moleküle von **66** sind in Abb. 69 dargestellt.

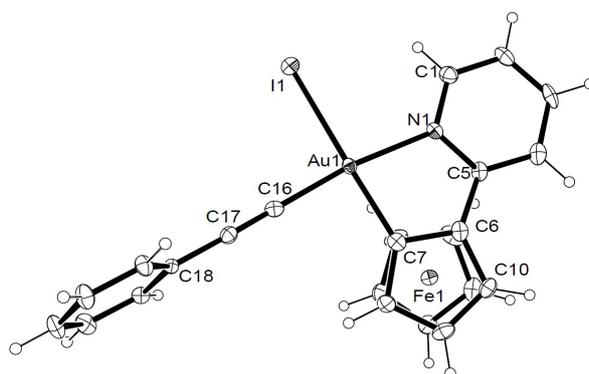


Abb. 68: Molekülstruktur von **65**. Besonders auffällig ist, dass der Phenylring nahezu senkrecht zum Pyridinring steht.

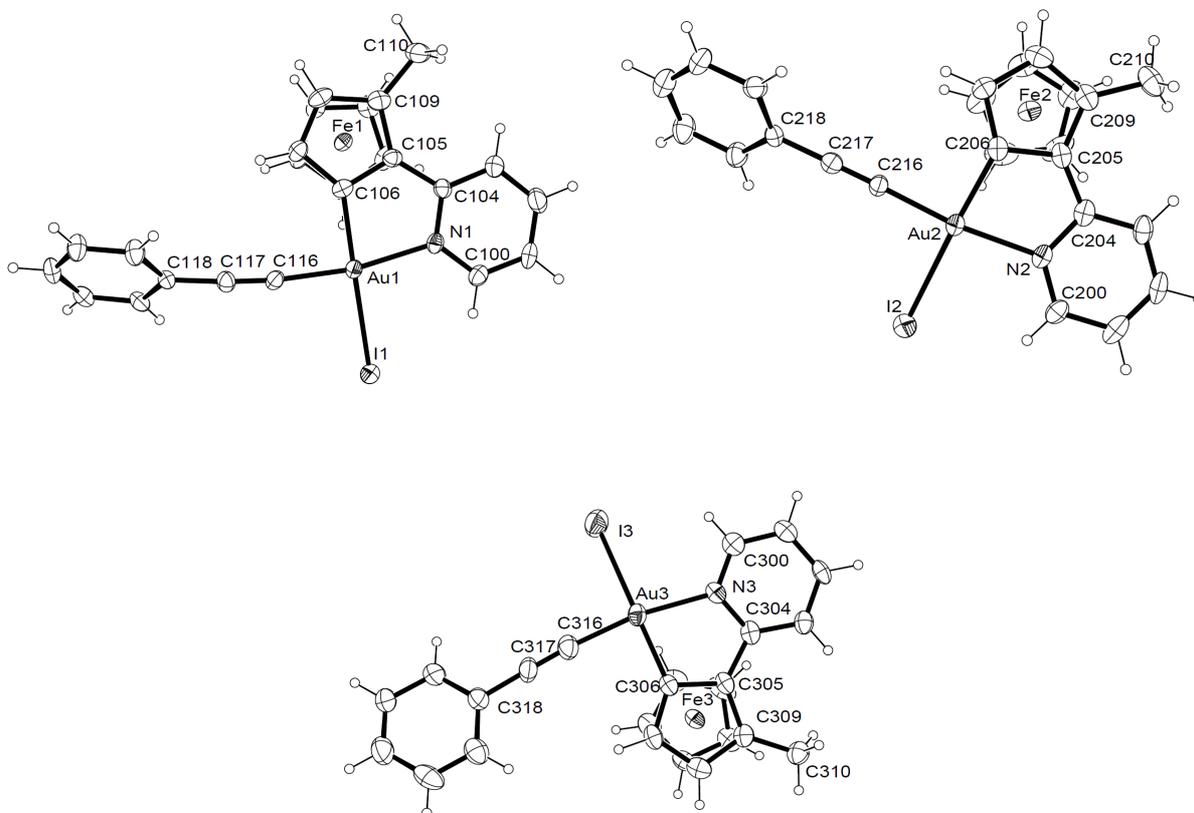
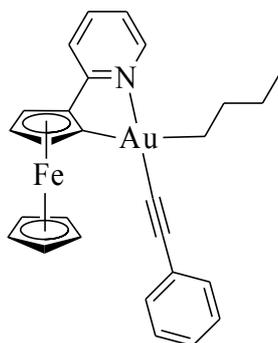


Abb. 69: Molekülstruktur von **66**; es sind alle drei symmetrieunabhängigen Moleküle der Einheitszelle abgebildet (Molekül A: oben links, Molekül B: oben rechts, Molekül C: unten). Auffällig ist die unterschiedliche Drehung des Phenylrings.

Um Komplex **63** dennoch zu erhalten, wurde ein anderes Syntheseverfahren gewählt, bei dem Kupfer(I)-iodid nicht eingesetzt wird. Hierbei wird Phenylacetylen mittels *n*-Butyllithium deprotoniert und im Anschluss mit **55** zur Reaktion gebracht. Man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung einen orange-roten Rückstand, der nur Spuren an **63** enthält und fast ausschließlich aus dem cyclometallierten Komplex **67** besteht, der neben einem Phenylacetylenido- einen Butanido-liganden enthält. **67** ist in Abb. 70 veranschaulicht:



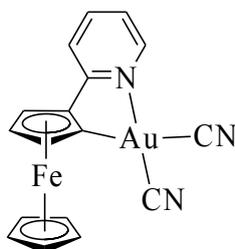
67

Abb. 70: Der cycloaurierte Pyridylferrocenkomplex **67** trägt einen Phenylacetylenido- und einen Butanidoliganden.

67 wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Spektren zeigen alle zu erwartenden Signale der Verbindung. **67** konnte in Reinform isoliert werden und enthält nur Spuren an **63**. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt die Bildung von **67**. Die Gewinnung von **63** gelang nicht.

Gold-Cyanid-Verbindungen spielen in der Goldchemie eine Schlüsselrolle.^[72] So läuft die industrielle Goldgewinnung über den Komplex Natriumdicyanidoaurat(I), durch den feinverteiltes, gediegenes Gold in Lösung gebracht und anschließend wieder reduziert werden kann. Es liegt also nahe, die beiden Chloridoliganden in **55** durch Cyanidoliganden zu ersetzen.

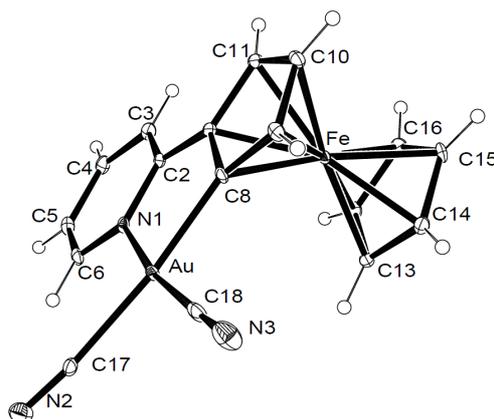
Nach dreitägigem Rühren mit Lithiumchlorid und Natriumcyanid in Dichlormethan und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein intensiv-roter Rückstand. Nach der säulenchromatographischen Auftrennung wird in mäßiger Ausbeute aber guter Reinheit **68** (siehe Abb. 71) als dunkelroter Feststoff erhalten. Die Bildung von **68** wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestätigt, auch die massenspektrometrische Analyse belegt die erfolgreiche Umsetzung.



68

Abb. 71: Der cycloaurierte Komplex **68**, bei dem im Vergleich zu **55** die Chlorido- durch Cyanidoliganden ausgetauscht sind.

Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Bildung von **68**. Abb.72 zeigt die Molekülstruktur von **68**. Wie im Falle der Chloridoliganden in **55** sind die beiden Cyanidoliganden wegen der verschiedenen *trans*-Effekte von Stickstoff und Kohlenstoff unterschiedlich weit vom Gold(III)-Zentrum entfernt.

Abb. 72: Molekülstruktur von **68**.

2.2.2.3 Charakterisierung der cyclometallierten Gold(III)-Verbindungen

Die Cycloaurierungsversuche gelangen lediglich im Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Wasser, wobei das Cycloaurierungsprodukt als Feststoff ausfällt und abfiltriert wird. Entfernt man das Lösungsmittel des Filtrats und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch auf, so zeigen die NMR-Spektren sehr schlechte Signal-Rausch-Verhältnisse, was auf die Bildung paramagnetischer Verbindungen hindeutet. Aus der Lösung konnten lediglich über massenspektrometrische Analyse wenige Komponenten identifiziert werden.

Fügt man vor der Cycloaurierungsreaktion eine Base zu, lässt sich aus dem Rückstand der Lösung ein Teil des jeweiligen Pyridylferrocens zurückgewinnen. Säurezugabe scheint hingegen zur vermehrten Bildung paramagnetischer Nebenprodukte zu führen; zwar können Rückstände des eingesetzten Pyridylferrocens nach säulenchromatographischer Trennung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, die entsprechenden Spektren deuten allerdings durch sehr breite Signale und ein starkes Rauschen auf Paramagnetismus in der untersuchten Probe hin. Nur wenn der Reaktionsmischung weder Säure noch Base zugegeben wird, fällt das jeweilige Cycloaurierungsprodukt als Feststoff aus und kann abgetrennt werden. Der so erhaltene Feststoff liefert in der Regel sehr gute ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie eignen sich beispielsweise Chloroform, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril. Die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln ist darauf zurückzuführen, dass die Stabilität der Komplexe bezüglich chlorierter Lösungsmittel erst im Laufe der Arbeit entdeckt wurde und bis dahin die Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und Acetonitril verwendet wurden, da die Stabilität der Komplexe in ihnen vorausgesetzt wurde.

Im ^1H -NMR-Spektrum der cycloaurierten Pyridylferrocene ist – wie bei den cycloplatinieren Komplexen – die starke Tieffeldverschiebung von H6 (Nummerierung siehe Abb. 53) auffällig. Wie bei den cycloplatinieren Komplexen ist dies durch die Wechselwirkung des Protons mit dem jeweils benachbarten Liganden zu erklären. Die Stärke der Tieffeldverschiebung scheint relativ stark vom Liganden abzuhängen: Während das Signal des Protons im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) im Bereich bei etwa 9.1 ppm liegt, wenn ein Ligand ohne Donoreigenschaften, wie der Cyanido- oder der Butanidoligand, benachbart ist, erscheint das Signal bei Wechselwirkung mit einem Chloridoliganden bei circa 9.5 ppm. In den Spektren der beiden Verbindungen **65** und **66** erfährt das Proton durch die Wechselwirkung mit dem Iodidoliganden sogar eine weitere Tieffeldverschiebung und liegt bei ungefähr 9.8 ppm. Auch das verwendete Lösungsmittel hat einen deutlichen Einfluss auf die Signalagen: So beträgt beispielsweise die Chemische Verschiebung von H6 im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **55** in deuteriertem Dimethylsulfoxid 9.25 ppm (entsprechender Phenylpyridinatokom-

plex: 9.52 ppm^[73]), während das Signal in deuteriertem Dichlormethan bei 9.46 ppm zu finden ist. Verglichen mit den cycloplatinieren Komplexen ist bei den cycloaurierten Verbindungen die Reihenfolge der Protonensignale des substituierten Cyclopentadienylrings im ¹H-NMR-Spektrum anders. Während bei **32** das Signal des mittleren Protons, das durch seine Aufspaltung immer zweifelsfrei erkennbar ist, die größte Tieffeldverschiebung aufweist, zeigt es bei **55** die geringste Verschiebung der drei Protonen. Dies ist vermutlich mit dem elektronischen Einfluss des Gold(III)-Zentrums zu erklären, der offenbar vom Einfluss des Platin(II)-Zentrums deutlich abweicht. Die Ausbildung eines Chelatrings während der Cycloaurierung führt – wie bereits bei den Cycloplatinierungen beobachtet – zu einer Tieffeldverschiebung des quartären Pyridylkohlenstoffsignals (C2) im ¹³C-NMR-Spektrum im Vergleich zum Signal des freien Pyridylferrocens. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **55** ist das Signal bei 162.4 ppm zu finden (deuteriertes Dimethylsulfoxid), während das entsprechende Signal im Phenylpyridinatokomplex bei 167.9 ppm liegt.^[74] Durch Verwendung unterschiedlicher NMR-Lösungsmittel im Rahmen dieser Arbeit ist die Vergleichbarkeit von Edukt- und Produktspektren der Cycloaurierung eingeschränkt. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Lage der Signale tritt zudem bei C2 besonders stark hervor: Im Vergleich zur Messung in Dimethylsulfoxid liegt das Signal von **55** in Acetonitril um 11 ppm weiter tieffeldverschoben. Der Einfluss der Liganden am Gold(III)-Zentrum auf C2 wird anhand der ¹³C-NMR-Spektren von **66**, **67** und **68** deutlich: Zwar liegt das Signal bei **66** und **67** nahezu gleich bei knapp 166 ppm, im Spektrum von **68** erscheint es allerdings um mehr als 7 ppm weiter tieffeldverschoben bei über 173 ppm, wobei durch Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel in allen drei Spektren ein Lösungsmittelfeffekt auszuschließen ist. Die unterschiedlich starke Verschiebung ist vermutlich durch eine unterschiedliche Elektronendichte im Chelating zu erklären, die unter anderem von den Liganden am Gold(III)-Zentrum abhängt.

Neben der ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden die meisten dargestellten Gold(III)-Komplexe massenspektrometrisch bestätigt. Neben dem Produktsignal sind jeweils unterschiedlich ausgeprägte Fragmentierungsreaktionen zu verzeichnen.

Die dargestellten Gold(III)-Komplexe zeigen ein relativ großes Kristallisationsvermögen, sodass von **55**, **65** und **66** Kristallstrukturanalysen angefertigt werden konnten. **55** hat mit 2.286(4) beziehungsweise 2.368(4) Å zwei unterschiedlich lange Au-Cl-Bindungen, wie es auch *C.-T. Yang et al.* im entsprechenden Phenylpyridinatokomplex beobachtet haben. Auch die von ihnen bestimmten Au-Cl-Bindungslängen von 2.282(5) beziehungsweise 2.361(8) Å sind mit denen in **55** fast identisch. Für die Au-N-Bindung geben *C.-T. Yang et al.* einen Wert von 2.034(1) Å an, die Au-C-Bindung hat eine Länge von 1.950(2) Å.^[75] Die entsprechenden Bindungslängen in **55** sind diesen Werten mit 2.070(13) Å (Au-N-Bindung) und 1.992(15) Å (Au-C-Bindung) sehr ähnlich. Der Winkel C-Au-N in **55** ist mit 81.0(6)° etwas kleiner als der entsprechende Winkel im Phenylpyridinatokomplex (83.0(6)°).^[75] Während der Winkel zwischen dem bindenden Kohlenstoff und dem benachbarten Chloridoliganden mit Scheitel im Goldzentrum in **55** mit 91.4(5)° gut mit dem entsprechenden Winkel in der Phenylpyridinaterbindung übereinstimmt, zeigt der Winkel vom bindenden Kohlenstoff zum gegenüberliegenden Chloridoliganden in **55** mit 174.4(4)° eine größere Abweichung von der Linearität (Phenylpyridinatokomplex: 178.0(6)°).

K. Venkatesan et al. ersetzen im Jahr 2011 im von *Yang et al.* hergestellten Phenylpyridinatokomplex die beiden Chloridoliganden durch Phenylalkinyliganden.^[76] Die dabei erhaltenen Strukturdaten lassen sich gut mit denen von **65** und **66** vergleichen. Der von *Venkatesan et al.* angegebene Au-N-Abstand ist mit 2.0596(19) Å^[76] etwas kleiner als in **55** (2.106(3) Å) und in den drei symmetrieunabhängigen Molekülen von **66** (2.102(7) Å, 2.104(6) Å, 2.107(7) Å). Im Gegensatz dazu bestimmten *Venkatesan et al.* mit 2.038(2) Å^[76] einen größeren Abstand zwischen dem Goldzentrum und dem metallierten Cyclopentadienyl-Kohlenstoff als er in **65** (2.012(5) Å) und in **66** (2.008(9) Å, 2.002(9) Å, 1.998(9) Å) auftritt. Der Au-C-Abstand zum Phenylalkinyl-Kohlenstoff, der *trans*-ständig zum Pyridyl-Stickstoff lokalisiert ist, ist mit 1.971(2) Å^[76] zu den entsprechenden Werten in **65** (1.961(5) Å) und in **66** (1.956(7) Å, 1.965(8) Å, 1.973(11) Å) nahezu identisch. Der Winkel

zwischen Cyclopentadienyl-Kohlenstoff und Pyridyl-Stickstoff am Goldzentrum von $81.31(17)^\circ$ (**65**) beziehungsweise $80.7(3)$, $81.2(3)^\circ$ und $81.4(3)^\circ$ (**66**, Molekül A-C) stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Winkel im von *Venkatesan et al.* synthetisierten Phenylpyridinatokomplex überein ($81.33(9)^\circ$).^[76]

Die Molekülstrukturen der cycloaurierten Komplexe zeigen im Ferrocen-Rückgrat kaum Abweichungen zu den nicht cyclometallierten Pyridylferrocenen. Der pyridyltragende Cyclopentadienylring ist minimal näher am Eisenzentrum lokalisiert als der unsubstituierte Cyclopentadienylring; mit Winkeln zwischen $177.2(3)^\circ$ (**66**, Molekül C) und $178.9(4)^\circ$ (**55**) zeigen sich die Cyclopentadienylringe als am Eisen nahezu linear ausgerichtet. Die Orientierung der Cyclopentadienylringe zueinander liegt stets zwischen ekliptischer und gestaffelter Konformation. Mit Winkeln zwischen $3.3(5)^\circ$ (**66**, Molekül A) und $6.8(3)^\circ$ (**65**) liegt bei den Goldkomplexen durch die Ausbildung eines Chelatrings – wie bereits in den cycloplatinieren Verbindungen beobachtet – nur eine relativ geringe Verdrehung der Ebenen von Pyridyl- und Cyclopentadienylring zueinander vor.

Einige wichtige Bindungsparameter cycloplatinierter Komplexe sind in den Tab. 11 und Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 11: Einige wichtige Bindungsparameter im Metalloccenrückgrat der cycloaurierten Komplexe **55**, **65** und **66**.

	55	65	66		
ID-Code	oo185	oo190	on262		
Molekül			A	B	C
Ct'-Fe	1.657(6)	1.660(2)	1.653(4)	1.664(5)	1.660(5)
Ct(py)-Fe	1.639(6)	1.642(3)	1.642(4)	1.643(4)	1.643(4)
Ct'-Fe-Ct(py)	178.9(4)	178.66(13)	178.1(2)	178.4(3)	177.2(3)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	-5.3(16)	6.2(6)	-4.1(11)	-9.6(10)	10.4(10)
C _N -C _i -C _{ii} -N	-4.6(16)	-0.6(6)	-0.9(11)	-1.5(10)	0.0(10)
< (Cp, Py)	4.0(7)	6.8(3)	3.3(5)	3.5(4)	4.4(5)

Tab. 12: Einige wichtige Bindungsparameter am Goldzentrum der cycloaurierten Komplexe **55**, **65** und **66**.

	55	65	66		
ID-Code	oo185	oo190	oo262		
Molekül			A	B	C
Au-X [Å]	2.286(4)/2.368(4)	2.6455(4)	2.6713(6)	2.6520(7)	2.6398(9)
Au-N	2.070(13)	2.106(3)	2.102(7)	2.104(6)	2.107(7)
Au-C(Cp)	1.992(15)	2.012(5)	2.008(9)	2.002(9)	1.998(9)
Au-C(alkinyl)	-	1.961(5)	1.956(7)	1.965(8)	1.973(11)
Au...Fe	3.68	3.54	3.52	3.50	3.50
(Au...Au') _{min}	5.35	5.26	5.19	5.12	5.19
H6...X	2.62	2.94	2.95	2.83	2.94
C(Cp)-Au-N [°]	81.0(6)	81.31(17)	80.7(3)	81.2(3)	81.4(3)
C(Cp)-Au-X	91.4(5)/ 174.4(4)	177.15(13)	176.9(2)	175.8(2)	176.1(2)
Au-C≡C	-	175.5(4)	173.9(8)	178.5(8)	173.6(10)
< (σ _{coord}), (σ _{Ph})	-	83.50(19)	51.7(4)	39.5(4)	17.2(5)

2.2.3 Quecksilber(II)-Verbindungen

2.2.3.1 Metallierungen mit Quecksilber(II)

Die Mercurierung von organischen Verbindungen stellt eine wichtige Möglichkeit zu deren Funktionalisierung dar. *V. I. Boev* und *A. V. Dombrovskii* konnten bereits 1977 die erfolgreiche Synthese des zehnfach mercurierten Ferrocens vermelden. Sie setzten Ferrocen mit Quecksilber(II)-trifluoacetat um und erhielten das decametallierte Ferrocen. Durch Ersetzen der Quecksilbersubstituenten durch Iod zu Decaiodferrocen bewiesen sie die Nützlichkeit der Quecksilberverbindungen als Ausgangsstoffe für Synthesen funktionalisierter Ferrocene.^[77] *Neto et al.* setzten zur Mercurierung Quecksilber(II)-trichloracetat ein. Das decamercurierte Ferrocen setzten sie mit wässriger Natriumchloridlösung um und erhielten Decachlormercurioferrocen, aus dem sie Decachlor-, Decabrom- und Decadeuteroferrocen darstellten.^[78] Die Decamercurierung von Ruthenocen gelang 1993 erstmals *C. H. Winter et al.*, die die Verbindung durch Umsetzung von Ruthenocen mit der zehnfachen Menge an Quecksilber(II)-acetat erhielten.^[79] Durch Reaktion mit Methylmagnesiumchlorid konnten sie 1996 die Quecksilbersubstituenten durch Magnesiumchloridreste austauschen und damit für metallorganische Kupplungen interessante Verbindungen darstellen.^[80]

Für die einfache Mercurierung der Pyridylmetallocene im Rahmen dieser Arbeit wurden Quecksilber(II)-acetat und das entsprechende Metallocen in einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch miteinander umgesetzt. Durch Zugabe von Lithiumchlorid wird Acetat durch Chlorid ersetzt und man erhält das entsprechende Chlormercuriometallocen. Metalliert wurden einige Pyridylferrocene, Pyridylruthenocen und Pyridylcyrhetren, wobei – mit Ausnahme von **25** – das jeweils erwartete Mercurierungsprodukt in mäßiger Ausbeute erhalten wurde. Hervorzuheben sind die hohe Kristallisationstendenz der Verbindungen und ihre Stabilität an Luft, sowohl in Reinform wie auch in den gängigen Lösemitteln. Weiterhin wurde versucht, das 1,1'-Bis-(2-pyridyl)-ferrocen **2** an beiden Ringen jeweils einfach zu mercurieren.

Die Reaktion von **1** mit Quecksilber(II)-acetat und Lithiumchlorid erbringt das erwartete Mercurierungsprodukt **69** (siehe Abb. 72), bei dem sich in *ortho*-Stellung zum Pyridylring ein Chlormercuriosubstituent befindet, der dem Stickstoff des Pyridyls zugewendet ist. **69** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die Mercurierung von **5** erbringt in analoger Weise **70** (siehe Abb. 73). Die Charakterisierung erfolgte ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch, wie auch durch Massenspektrometrie.

Auch die Umsetzung von **12** mit Quecksilber(II)-acetat mit nachfolgender Reaktion mit Lithiumchlorid führt zum gewünschten Mercurierungsprodukt. **71** ist in Abb. 72 dargestellt. Nach ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Charakterisierung wurde eine massenspektrometrische Charakterisierung durchgeführt.

Von allen drei Verbindungen konnten in Dichlormethan Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

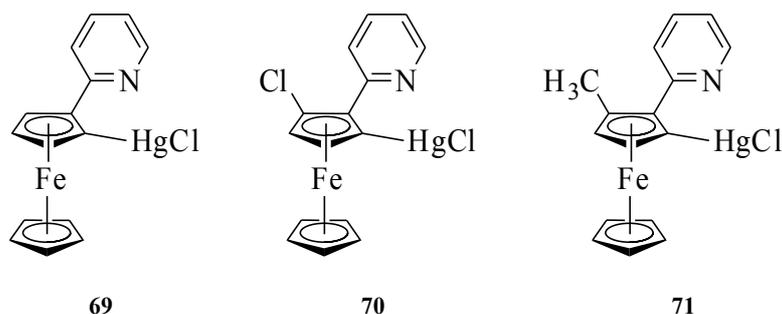


Abb. 73: Die mercurierten Pyridylferrocene **69-71**.

69, **70** und **71** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die drei Verbindungen zeigen vergleichbare Hg-Cl- und Hg-C-Bindungen, jedoch ist der Hg-N-Abstand in den *ortho*-substituierten Molekülen größer: **69** zeigt einen Wert von 2.713(3) Å, für **70** und **71** werden die Werte 2.745(7) Å und 2.748(6) Å gefunden. Der Chlormercuriosubstituent kann als nahezu linear bezeichnet werden. Der C-Hg-Cl- Winkel beträgt 177.0(1)° (**69**), 176.2(5)° (**70**) beziehungsweise 177.8(2)° (**71**).

Der Hauptunterschied der drei Strukturen besteht in der Verdrehung der Cyclopentadienylnringe zueinander: In **69** liegt mit einem Winkel von 18.9(1)° eine Anordnung fast genau zwischen ekliptischer und gestaffelter Konformation vor, während die beiden anderen Verbindungen Winkel von 3.5(10)° (**70**) beziehungsweise 2.4(1)° (**71**) zeigen. Der Winkel zwischen Pyridyl- und Cyclopentadienylnring beträgt in **69** 7.1(2)°, sowohl bei **70** (22.1(4)°) als auch bei **71** (17.5(4)°) fällt die Verdrehung des Pyridylrings deutlich größer aus. Ein weiterer Unterschied besteht im Winkel, den der Chlormercuriosubstituent mit der durch das metallierte Kohlenstoffatom und den beiden Kohlenstoffen der Bindung vom Cyclopentadienyl- zum Pyridylring definierten Ebene ausbildet: während dieser bei **69** mit 3.55(5)° verhältnismäßig klein ist, zeigen die *ortho*-substituierten Verbindungen **70** und **71** deutlich größere Werte (13.3(9)° beziehungsweise 8.59(9)°). Die drei Molekülstrukturen sind in Abb. 74 gezeigt:

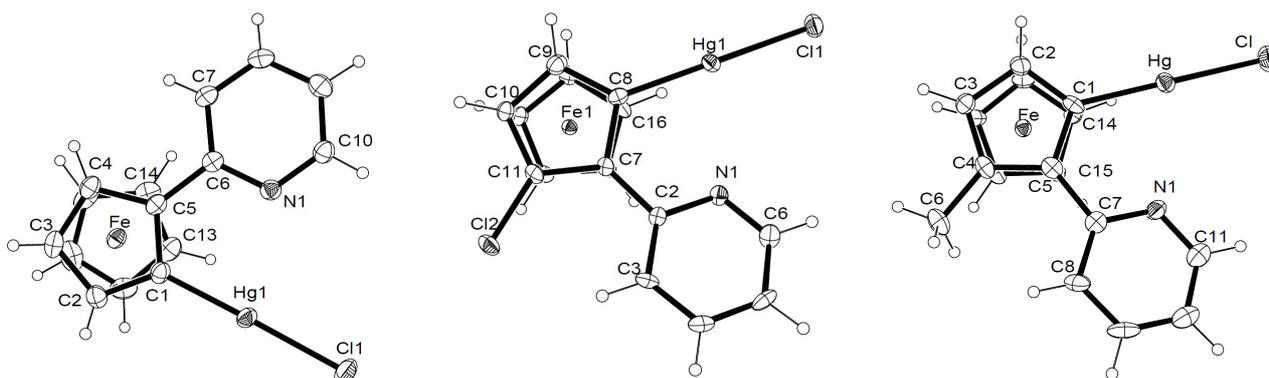
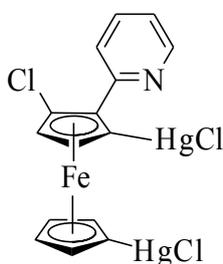


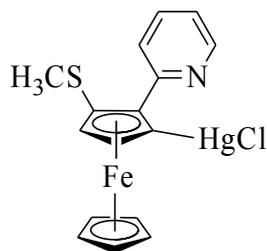
Abb. 74: Molekülstrukturen von **69**, **70** und **71**.

Die Mercurierung von **5** führt neben der Bildung des gewünschten Produkts **70** auch zu einem doppelt metallierten Produkt **72** (siehe Abb. 75), das je einen Chlormercuriosubstituenten an den beiden Cyclopentadienylnringen trägt. Es konnte in Dichlormethan kristallisiert werden.



72

Abb. 75: Die doppelt metallierte Verbindung **72** wurde als Nebenprodukt bei der Mercurierung von **5** gebildet.



73

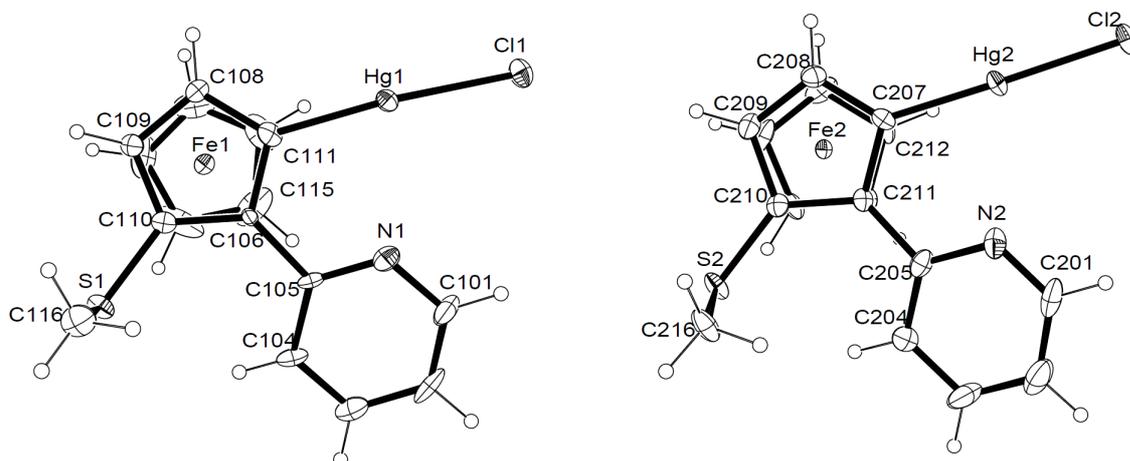
Abb. 77: Das mercurierte Pyridylferrocen **73**.

73 kristallisiert mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der triklinen Elementarzelle. Die beiden Moleküle unterscheiden sich vor allem in der Verdrehung der Cyclopentadienylringe zueinander. Während in Molekül B die Ringe nahezu auf Deckung liegen ($0.2(13)^\circ$), ist in Molekül A ein Winkel von $8.6(12)^\circ$ zu verzeichnen. Zudem variiert die Verkippung des Pyridylrings: In Molekül A ist er um $12.7(5)^\circ$ aus der Ebene des Cyclopentadienylrings gedreht, während in Molekül B mit $17.3(5)^\circ$ eine noch stärkere Verdrehung zu verzeichnen ist.

Weiter unterscheiden sich die beiden Moleküle in der Linearität des Chlormercuriosubstituenten: Während bei Molekül B der C-Hg-Cl-Winkel mit $178.7(2)^\circ$ relativ nahe an den idealen 180° ist, weicht er in Molekül A mit 174.2° deutlich von der Linearität ab. Außerdem zeigen die beiden Moleküle unterschiedliche Hg-Cl- (Molekül A: $2.316(2)$ Å, Molekül B: $2.290(4)$ Å) und Hg-C-Bindungslängen (Molekül A: $2.042(9)$ Å, Molekül B: $2.013(9)$ Å).

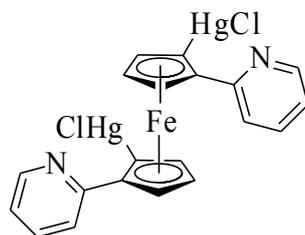
Die Hg-C-Bindung ragt in beiden Molekülen mit $3.6(11)^\circ$ (Molekül A) beziehungsweise $0.6(12)^\circ$ (Molekül B) nur wenig aus der Ebene, die das metallierte Kohlenstoffatom mit den beiden ringverbrückenden Kohlenstoffen bestimmt.

Die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von **73** sind in Abb. 78 gezeigt:

Abb. 78: Molekülstruktur von **73**. Es sind beide symmetrieunabhängige Moleküle gezeigt.

In **2** sind durch die Funktionalisierung beider Cyclopentadienylringe des Ferrocens mit je einem Pyridylsubstituenten zwei äquivalente Positionen in *ortho*-Stellung zu einem Pyridylring für eine Metallierung verfügbar. In dieser Arbeit wurde **2** mit Quecksilber(II)-acetat und nachfolgend mit Lithiumchlorid umgesetzt, wobei das Quecksilbersalz bezüglich **2** in zweifachem Überschuss eingesetzt wurde, um **2** doppelt zu mercurieren. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung der Reaktionsmischung werden lediglich Gemische erhalten, wobei die Bildung der doppelt mercurierten Verbindung **74** (siehe Abb. 79) als Hauptkomponente der Reaktion zu verzeichnen ist. **74** wurde ^1H -

NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert, konnte allerdings nicht in Reinform isoliert werden.

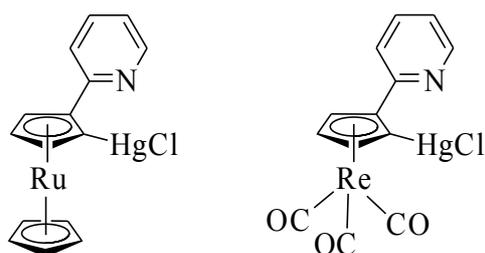


74

Abb. 79: Umsetzung von **2** mit Quecksilber(II)-acetat und Lithiumchlorid führt hauptsächlich zum doppelt mercurierten Produkt **74**.

Erste Mercurierungsversuche am Ruthenocen führten bereits 1960 *E. O. Fischer et al.* durch. Im Gegensatz zur Reaktion beim Ferrocen gelang es ihnen jedoch nicht, das erhaltene Gemisch aufzutrennen und das monomercurierte Produkt zu isolieren.^[5] Eine mögliche Erklärung ist die erhöhte Reaktivität des Ruthenocens gegenüber Metallierungsreagenzien und dementsprechend eine größere Vielfalt an Metallierungsprodukten. Die Umsetzung von **25** mit Quecksilber(II) erbringt ebenfalls ein Gemisch, das sich nicht auftrennen lässt. Allerdings kann das erwartete Monomercurierungsprodukt **75** (siehe Abb. 80) im Gemisch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch identifiziert werden. Des Weiteren lassen sich höher mercurierte Produkte wie auch Reste von **25** nachweisen.

Die Mercurierung des Cyrhetrenderivats **31** mit Quecksilber(II)-acetat verläuft hingegen selektiv. In *ortho*-Stellung zum Pyridinsubstituenten wird – dem Stickstoff des Pyridyls zugewandt – eine Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung aufgebaut. Nach Reaktion mit Lithiumchlorid wird die Chlormercurioverbindung **76** (siehe Abb. 80) erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mithilfe von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, sowie massenspektrometrisch. In Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse verwendet wurden.

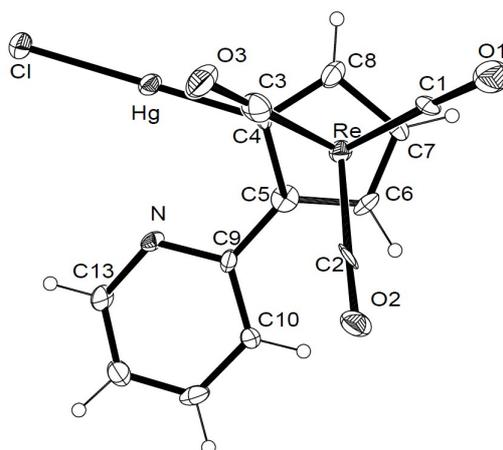


75

76

Abb. 80: Monomercurierungsprodukte von **25** (**75**) und **31** (**76**). **75** konnte zwar charakterisiert, aber nicht in Reinform isoliert werden.

76 kristallisiert mit nur einem symmetrieunabhängigen Molekül in einer triklinen Elementarzelle. Die Hg-Cl- und Hg-C-Bindungslänge stimmt mit 2.299(5) Å beziehungsweise 2.021(16) Å gut mit dem jeweils entsprechenden Wert der anderen Chlormercurioverbindungen überein. Der C-Hg-Cl-Winkel beträgt 179.1(5)°; damit ist die Koordination am Quecksilberzentrum ideal linear. Die Hg-C-Bindung liegt nahezu in der Ebene, die der metallierte Kohlenstoffatom mit den beiden ringverbrückenden Kohlenstoffen bildet: sie schließt mit der Ebene einen Winkel von 2.4(9)° ein. Die Molekülstruktur von **76** ist in Abb. 81 gezeigt:

Abb. 81: Molekülstruktur von **76**.

2.2.3.2 Charakterisierung der mercurierten Verbindungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung in deuteriertem Dichlormethan sämtlicher dargestellter mercurierter Produkte gelang durchgängig. Bei allen Messungen wurden sehr gute Signal-Rausch-Verhältnisse erhalten, die zu erwartenden Signale wurden allesamt gefunden.

In den ^1H -NMR-Spektren fällt die deutlich geringere Tieffeldverschiebung von H6 (Nummerierung siehe Abb. 53) im Vergleich zu den cycloplatinieren und den cycloaurierten Verbindungen auf: Während die Signale von H6 bei den Platin(II)- und den Gold(III)-Komplexen in deuteriertem Dichlormethan bei deutlich über 9 ppm gefunden werden, liegen diese bei den Quecksilber(II)-Verbindungen nur bei etwa 8.5 ppm. Daraus lässt sich eine geringere Wechselwirkung des Protons mit dem metallständigen, anionischen Liganden ableiten. In den dargestellten Quecksilber(II)-Verbindungen ist der Chloridoligand sowohl durch die Größe des Metallzentrums wie auch durch dessen lineare Koordination weiter von H6 entfernt wie in den vergleichbaren Platin(II)- und Gold(III)-Komplexen und hat damit weniger Einfluss darauf. Weiterhin ist bei den Quecksilber(II)-Verbindungen zu beobachten, dass der Pyridylring durch die enorme Größe des Metallzentrums im Vergleich zu den Cyclopentadienylringen verkippt und damit nicht mehr coplanar zu ihnen ist, was ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen H6 und dem Chloridoliganden hemmt. Die Verkipfung des Pyridylrings geht aus den Strukturanalysen der mercurierten Verbindungen eindeutig hervor. Im Gegensatz hierzu ist das Signal von H3 im ^1H -NMR-Spektrum von **70** weiter ins Tieffeld verschoben als beim entsprechenden cycloplatinieren Komplex. Dies könnte auf eine intensivere Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem in *ortho*-Stellung zum Pyridylring am Cyclopentadienylring gebundenen Chloratom hindeuten, die sich wiederum aus der Verdrehung des Pyridyls ableitet. Das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen Wasserstoff- und Chloratom wird auch durch die mit deutlich über 0.5 ppm größere Tieffeldverschiebung von H3 im Spektrum von **70** im Vergleich zu den übrigen mercurierten Verbindungen gestützt.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind – eine genügend große Konzentration der entsprechenden Verbindung vorausgesetzt – die ^1H -/ ^{199}Hg -Kopplungen der Protonen des substituierten Cyclopentadienylrings zu erkennen. Die Signale wurden in der Reihenfolge $^1J > ^3J > ^2J > ^4J$ zugeordnet; dementsprechend zeigen die Protonen 9 (sofern vorhanden) und 10 die größere, Proton 11 die kleinere Kopplung.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die geringere Tieffeldverschiebung des Signals von C2 auffällig. Während bei der Cycloplatinierung mit *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) und der Cycloaurierung mit Tetrachloridogold(III)-säure eine Verschiebung des Signals von etwa 10 ppm ins

Tiefelfeld beobachtet wird, tritt bei der Mercurierung keine signifikante Verschiebung des Signals von C2 im Vergleich zum Eduktspektrum auf. Ein Erklärungsansatz hierfür ist das fehlende Ausbilden eines Chelatrings im Zuge der Mercurierung: Während bei Platin(II) und Gold(III) der Stickstoff des Pyridylrings einen Platz in der Koordinationssphäre des Zentralmetalls einnimmt und es dadurch zur Ausbildung eines Chelatrings kommt, der C2 einschließt, ist eine dative Bindung vom Pyridyl-Stickstoff zum Quecksilber(II)-Zentrum wegen dessen bevorzugt linearer Koordination wohl nicht gegeben. Daher kommt es nicht zur Ausbildung eines Chelatrings, der vermutlich Bedingung für die Tiefelfeldverschiebung von C2 ist.

Je nach Konzentration zeigen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Reihe von ^{13}C -/ ^{199}Hg -Kopplungen. Bei **76** sind die Kopplungen der Kohlenstoffe 9, 10 und 11 des Cyclopentadienylrings mit dem ^{199}Hg -Zentrum zu sehen. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach *R. D. Thomas* und *K. E. Rowland* in der Reihenfolge $^1J > ^3J > ^2J > ^4J$.^[81] Im Spektrum von **70** sind sämtliche Kopplungen von Kohlenstoffatomen des substituierten Cyclopentadienylrings sowie die Kopplung des quartären Pyridinkohlenstoffs C6 zum ^{199}Hg -Zentrum zu erkennen. Die Kopplungskonstante des Quecksilber(II)-Zentrums zum direkt daran gebundenen C7 liegt bei beachtlichen 2.80×10^3 Hz und damit deutlich über den von *R. D. Thomas* und *K. E. Rowland* bestimmten $^1J_{\text{Hg-C}}$ -Kopplungskonstanten in Bis-(*ortho*-Tolyl)-quecksilber(II) und Bis-(*meta*-Tolyl)-quecksilber(II) von 1124.8 Hz beziehungsweise 1162.1 Hz.^[81] Eine gute Übereinstimmung zeigt sich allerdings mit mercuriertem Phenylpyridin: *E. C. Constable et al.* beobachteten eine $^1J_{\text{Hg-C}}$ -Kopplung von 2767 Hz.^[82] Die Kopplungen der übrigen Cyclopentadienylkohlenstoffe zeigen Werte zwischen 100 und 200 Hz. Die Kopplung von C2 zum Quecksilber zeigt mit 24.9 Hz einen beträchtlich geringeren Wert.

Die massenspektrometrischen Analysen ergaben zwar immer das Produktsignal sowie mehr oder weniger intensive Zerfallsmuster, allerdings traten in sämtlichen Massenspektren weitere, nicht erklärbare Signale auf. Dies konnte auch durch Benutzung besonders schonender Ionisierungsmethoden nicht verhindert werden: So war zwar die Intensität der nicht zu erklärenden Signale bei der Ionisierungsmethode DCI^+ geringer als bei FAB^+ und DEI^+ , allerdings waren die Signale immer noch deutlich zu sehen. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich die dargestellten Quecksilber(II)-Verbindungen während der Analyse im Massenspektrometer zersetzen beziehungsweise miteinander reagieren.

Die Quecksilberkomplexe zeigen eine sehr große Kristallisationstendenz, sodass eine Reihe an Molekülstrukturen bestimmt werden konnte. Im Metallocenrückgrat der Quecksilberverbindungen zeigt sich im Vergleich zu den freien Pyridylmetallocenen keine signifikante Änderung: Im Abstand der nahezu linear zueinander am Eisen angeordneten Cyclopentadienylringe sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Die Verdrehung der beiden Ringe zueinander scheint auch in dieser Verbindungsgruppe keinem eindeutigen Trend zu folgen und liegt zwischen ideal ekliptischer und gestaffelter Konformation. Im Vergleich mit den cycloplatinieren und cycloaurieren Komplexen zeigt sich allerdings in der Drehung der Pyridylringebene bezogen auf die Ebene des Cyclopentadienylrings ein deutlicher Unterschied: Mit Winkeln zwischen $7.1(2)^\circ$ (**69**) und $22.1(4)^\circ$ (**70**) ist der Pyridylring deutlich stärker gekippt. Dies deutet darauf hin, dass im Gegensatz zu den Platin- und Goldverbindungen eine Metall-Stickstoff-Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt sein kann und daher die Ausbildung eines Chelatrings, der die beiden Ringe mit dem Metallzentrum verbindet, unterbleibt. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff *Cyclomercurierung* nicht verwendet.

Die Bindungsparameter am Quecksilberzentrum lassen sich gut mit jenen von *E. C. Constable et al.* vergleichen, die 1991 das Chlormercurioproduct von Phenylpyridin beschrieben haben. Sie erhielten die Kristallstruktur eines chloridoverbrückten Dimers, das jeweils mit einem weiteren Dimer ein Tetramer bildet.^[83] Die beiden Hg-C-Bindungslängen des Dimers geben sie mit $2.069(13)$ beziehungsweise $2.070(13)$ Å an.^[83] Die entsprechenden Bindungslängen in den dargestellten Quecksilberverbindungen liegen zwischen $2.013(9)$ (**73**, Molekül B) und $2.044(13)$ Å (**72**) und sind damit etwas kleiner. Auch der Hg-N-Abstand ist mit Werten zwischen $2.665(8)$ (**73**, Molekül A) und $2.758(12)$ Å (**72**) geringfügig kürzer: *Constable et al.* geben $2.627(12)$ beziehungsweise $2.673(12)$

Å an.^[83] Die Hg-Cl-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 2.290(4) (**73**, Molekül B) und 2.335(3) Å (**72**) im selben Bereich wie in der Quecksilber-Phenylpyridinatoverbindung (2.314(4) beziehungsweise 2.335(4) Å).^[83] Mit 174.2(3) (**73**, Molekül A) bis 179.1(5)° (**76**) weicht die Kohlenstoff-Metall-Chlor-Bindung teilweise stärker von der Linearität ab, als in den bereits diskutierten Platin- und Goldkomplexen. Auch das mercurierte Phenylpyridin zeigt mit Werten von 178.1(4) beziehungsweise 176.9(4)° eine erkennbare Differenz zur Linearität.^[83] Der C-Hg-N-Winkel liegt zwischen 70.8(5) (**72**) und 73.4(3)° (**73**, Molekül A) und ist in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Winkel in der Quecksilber-Phenylpyridinatoverbindung (73.1(5) beziehungsweise 72.8(4)°).^[83] Damit ist der C-Hg-N-Winkel deutlich kleiner als der entsprechende Kohlenstoff-Metall-Stickstoff-Winkel in den cycloplatinieren und cycloaurieren Komplexen.

In einigen der mercurierten Pyridylmetallocene kommt es zur Ausbildung von polymeren Strukturen mit allerdings unterschiedlichen Strukturmotiven. So liegt in **71** eine Kette vor, in der jeweils zwei benachbarte Moleküle über die Ausbildung von (Cl-Hg)₂- Vierringen dimerisieren, wobei Hg-Cl-Abstände von 3.435 Å auftreten. Jeweils zwei solcher Dimere assoziieren paarweise über Wasserstoffbrücken zwischen dem Chloridoliganden und dem der Methylgruppe benachbarten Cyclopentadienylproton von 2.823 Å Länge. Die Anordnung der Moleküle von **71** ist in Abb. 82 veranschaulicht:

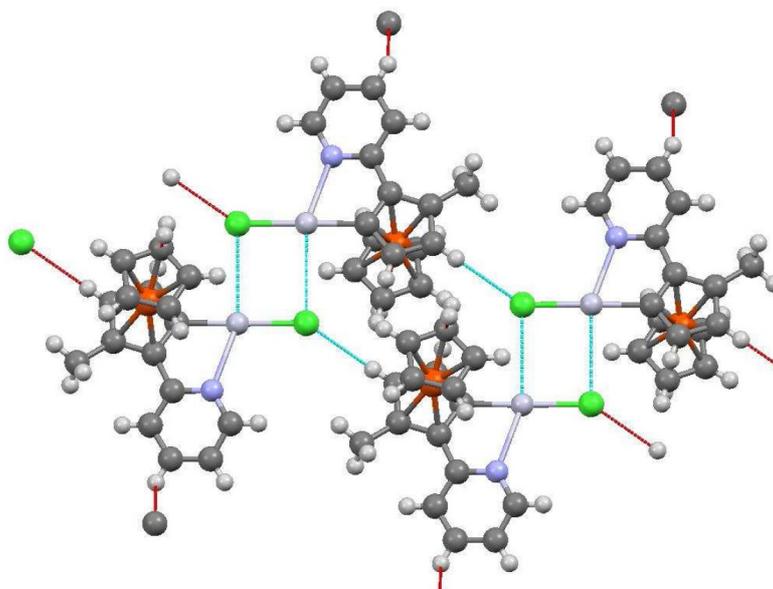


Abb. 82: Ausschnitt aus der kettenförmigen Molekülanordnung von **71**. Es ist die Hg-Cl-, sowie die Cl-H-Wechselwirkung angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; Fe: orange; H: hellgrau, kleine Kugeln; Hg: hellgrau; N: violett.

Ein anderes Strukturmotiv wird in **73** beobachtet. Zum einen bilden sich zwischen zwei benachbarten symmetrieabhängigen Molekülen verbrückende (Cl-Hg)₂-Vierringe aus, mit im Vergleich zu **71** deutlich längeren Hg-Cl-Abständen von 3.915 Å; zum anderen sind diese Dimere über die Schwefelatome zweier benachbarter symmetrieunabhängiger Moleküle zusätzlich verbrückt, wobei Hg-S-Abstände von 3.554 und 3.551 Å auftreten. Diese tetrameren Einheiten sind mit ihren Nachbarn über Hg-S-Kontakte von 3.91 Å Länge verbunden. Die intermolekulare Anordnung von **73** ist in Abb. 83 skizziert:

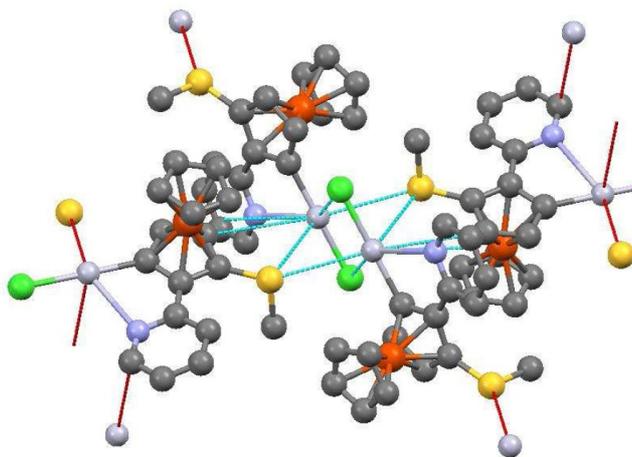


Abb. 83: Molekülanordnung von **73**. Es sind Hg-Cl-, Hg-S- und Hg-H-Wechselwirkungen angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; Fe: orange; Hg: hellgrau; N: violett; S: gelb. Die Wasserstoffe sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Im mercurierten Chlorferrocenderivat **70** ist erneut als grundlegendes Strukturmotiv ein Dimer zu finden, das über einen $(\text{Cl-Hg})_2$ -Vierring zusammengehalten wird. In diesem Vierring ist wieder ein relativ kurzer Hg-Cl-Abstand von 3.378 Å zu beobachten. Diese dimeren Einheiten sind mit benachbarten Dimeren über die Ausbildung von Hg-N-Kontakten von 3.925 Å sowie Hg-C-Kontakten von 3.311 Å zum tertiären C-Atom des Pyridylrings, das dem Stickstoff benachbart ist, zu polymeren Ketten assoziiert. Die intermolekulare Anordnung von **70** ist in Abb. 84 gezeigt:

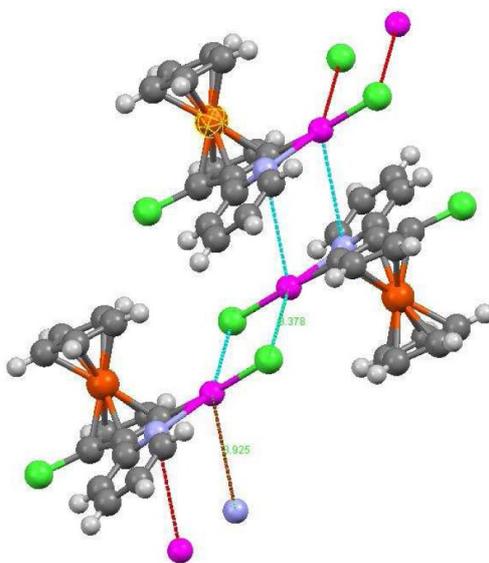


Abb. 84: Molekülanordnung von **70**. Es sind Hg-Cl-, sowie Hg-N-Wechselwirkungen angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; Fe: orange; H: hellgrau, kleine Kugeln; Hg: rosa; N: violett.

Im doppelt mercurierten Komplex **72** bildet sich eine weitere Variante einer polymeren Struktur aus. Zum einen bilden die dem Pyridyl benachbarten Hg-Atome wieder $(\text{Cl-Hg})_2$ -Dimere mit einem Hg-Cl-Abstand von 3.318 Å aus; zusätzlich beobachtet man aber auch Kontakte dieses in der dimeren Einheit involvierten Chloratoms sowohl zum Hg-Atom des anderen Cyclopentadienylrings im selben Dimer von 3.158 Å, als auch zum entsprechenden Hg-Atom des benachbarten Dimers von 3.303 Å, sodass dieses Cl-Atom an vier Hg-Atome gebunden ist. Abb. 85 zeigt die intermolekulare Anordnung der Moleküle von **72**:

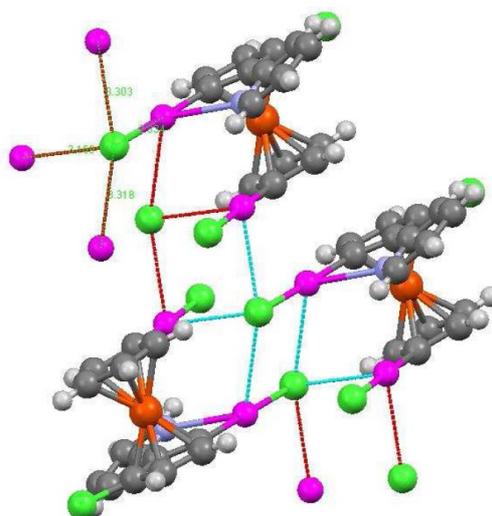


Abb. 85: Molekulanordnung von **72**. Es sind die intermolekularen Hg-Cl-Wechselwirkungen angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; Fe: orange; H: hellgrau, kleine Kugeln; Hg: rosa; N: violett.

In **76** liegen ausschließlich isolierte $(\text{Cl-Hg})_2$ -verbrückte Dimere mit einem Hg-Cl-Abstand von 3.379(2) Å vor (siehe Abb. 86).

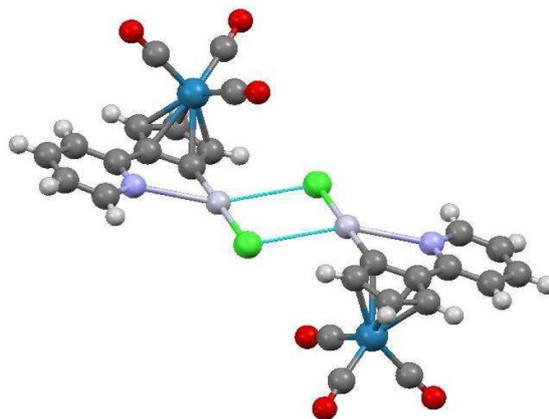


Abb. 86: Molekulanordnung von **76**. Es ist eine intermolekulare Hg-Cl-Wechselwirkung angedeutet. Farbschema: C: dunkelgrau; Cl: grün; H: hellgrau, kleine Kugeln; Hg: hellgrau; N: violett; O: rot; Re: blau.

Einige wichtige Bindungsparameter mercurierter Komplexe sind in den Tab. 13-15 zusammengefasst:

Tab. 13: Einige wichtige Bindungsparameter im Metalloccenrückgrat der mercurierten Komplexe **69**, **70**, **71**, **72** und **73**.

	69	70	71	72	73	
ID-Code	pn006	qo015	po100	pn243	po111	
Molekül					A	B
Ct'-Fe	1.656(2)	1.649(4)	1.656(3)	1.654(6)	1.653(5)	1.662(5)
Ct(py)-Fe	1.654(2)	1.636(4)	1.648(3)	1.648(9)	1.635(4)	1.645(4)
Ct'-Fe-Ct(py)	178.9(1)	177.45(17)	177.91(17)	178.1(3)	179.1(3)	177.9(2)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	-18.9	3.5	-2.4	-22.5	-8.6	0.2
C _N -C _i -C _i -N	-5.80(5)	-21.0(10)	-15.66(10)	18.8(19)	14.6(12)	15.2(13)
< (Cp, Py)	7.1(2)	22.1(4)	17.5(4)	18.8(8)	12.7(5)	17.3(5)

Tab. 14: Einige wichtige Bindungsparameter am Quecksilberzentrum der mercurierten Komplexe **69**, **70** und **71**.

	69	70	71
ID-Code	pn006	qo015	po100
Molekül			
Hg-Cl [Å]	2.313(3)	2.321(2)	2.313(2)
Hg-C _{Hg}	2.033(4)	2.032(7)	2.036(7)
Hg-N	2.713(3)	2.745(7)	2.748(6)
Hg...Fe	3.711(1)	3.522(1)	3.529(2)
Fe-C _{Hg}	2.057(4)	2.046(7)	2.046(6)
C _{Hg} -Hg-Cl [°]	177.0(1)	176.5(2)	177.8(2)
C _{Hg} -Hg-N	73.27(13)	72.8(2)	71.7(2)
Hg-C _{Hg} -C _{py} -C2 [°]	3.55(5)	13.3(9)	8.59(9)

Tab. 15: Einige wichtige Bindungsparameter am Quecksilberzentrum der mercurierten Komplexe **72**, **73** und **76**.

	72		73		76
ID-Code	pn243		po111		po132
Molekül	Cp (cyclom.)	Cp'	A	B	
Hg-Cl [Å]	2.335(3)	2.307(3)	2.316(2)	2.290(4)	2.299(5)
Hg-C _{Hg}	2.044(13)	2.037(12)	2.042(9)	2.013(9)	2.021(16)
Hg-N	2.758(12)	(3.281)	2.665(8)	2.737(9)	2.714(14)
Hg...Fe	3.691	3.586	3.637	3.675	-
Fe-C _{Hg}	2.053(12)	2.063(12)	2.053(9)	2.071(9)	-
C _{Hg} -Hg-Cl [°]	174.5(4)	179.2(4)	174.2(3)	178.7(2)	179.1(5)
C _{Hg} -Hg-N	70.8(5)	-	73.4(3)	72.1(3)	72.6(6)
Hg-C _{Hg} -C _{py} -C2 [°]	0.2(17)	-	-3.6(11)	0.6(12)	2.4(9)

2.2.4 Iridium(III)-Verbindungen

2.2.4.1 Cycloiridierungen auf Basis von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)]

Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe haben in den letzten Jahren besonderes Interesse auf sich gezogen, da sie sich aufgrund ihrer großen Lumineszenz-Quantenausbeuten und ihrer kurzen Phosphoreszenz-Lebenszeiten besonders gut für Anwendungen im Bereich der OLEDs (*organic light emitting diode*) eignen.^[84] Während Anfang der 1990er-Jahre das Hauptaugenmerk auf Iridium(III)-Komplexen mit Polypyridylliganden lag^[85], wurden diese mittlerweile von C,N-cyclometallierten Iridium(III)-Verbindungen mit Phenylpyridinatligenanden abgelöst, die noch bessere Lumineszenzeigenschaften aufweisen.^[85] Das Emissionsmaximum kann durch Einführen von Substituenten in den Phenylpyridinatligenanden verschoben werden, dadurch lassen sich je nach gewünschter Wellenlänge die passenden Emittier entwickeln.^[86]

Die Synthese oktaedrischer, cycloiridierter Komplexe verläuft üblicherweise auf zwei verschiedene Arten: Erstens ist es möglich, durch Refluxieren von Iridium(III)-chlorid mit dem jeweiligen Liganden in dreifachem Überschuss in hochsiedenden Lösungsmitteln mit genügend polarem Charakter wie beispielsweise einem 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch, einen dreifach cyclometallierten Iridium(III)-Komplex zu erhalten (Reaktionsschema siehe Abb. 87).^[87] Der Nachteil dieser Synthese besteht darin, dass nur eine Ligandensorte an das Iridium(III)-Zentrum gebunden werden kann. Ein anderer Syntheseweg läuft über ein chloridoverbrücktes Iridium(III)-Dimer: Iridium(III)-chlorid wird nur mit einem zweifachen Überschuss an Ligand umgesetzt (Reaktionsschema siehe Abb. 87). Das so erhaltene Dimer wird isoliert und kann in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem anderen Liganden unter Spaltung der Chloridbrücke zur Reaktion gebracht werden.^[88]

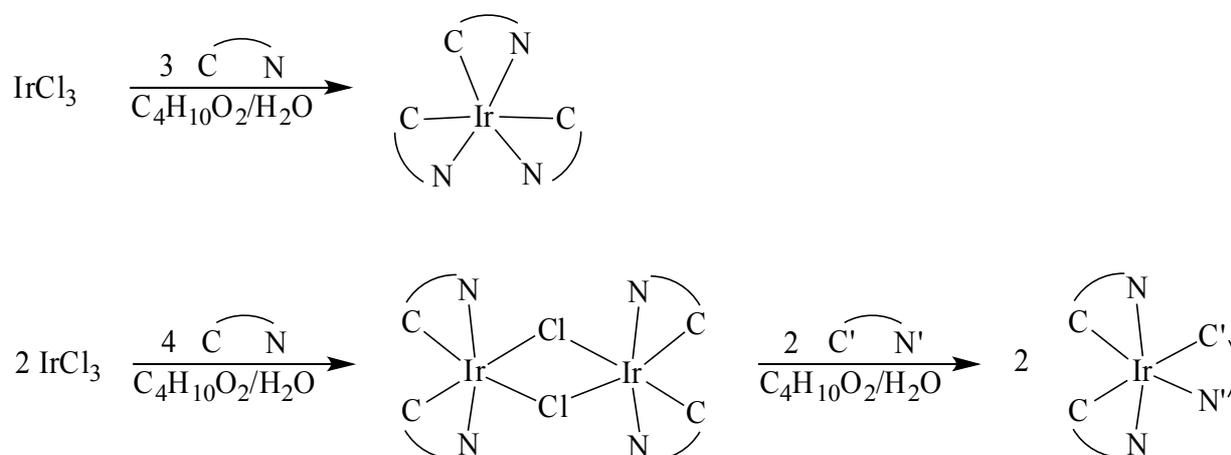
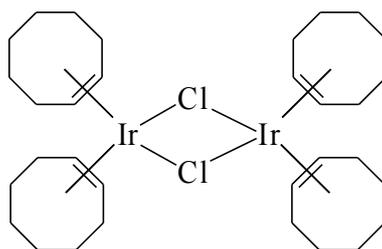


Abb. 87: Konventionelle Darstellungsmöglichkeiten von oktaedrischen, cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen: Umsetzung von Iridium(III)-chlorid mit dreifachem Ligandenüberschuss in 2-Ethoxyethanol/Wasser führt direkt zum *tris*-cyclometallierten Komplex (oben); *tris*-cyclometallierte Komplexe mit verschiedenen Liganden werden über die Zwischenstufe des chloridoverbrückten Dimers erhalten (unten). Die Liganden sind schematisch dargestellt, wobei die an der Bindung beteiligten Atome mit C und N beziehungsweise C' und N' bezeichnet sind.

In dieser Arbeit wurde versucht, cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe mit Pyridylmetallocen anstelle von Phenylpyridinatligenanden darzustellen. Die in Abb. 87 illustrierten Synthesewege, bei denen der cycloiridierte Komplex durch Refluxieren des Liganden mit Iridium(III)-chlorid in Ethoxyethanol/Wasser erhalten wird, erwiesen sich rasch als ungeeignet. Es wurden hauptsächlich unlösliche Bestandteile erhalten, die sich nicht charakterisieren ließen. Lediglich sehr schwache Signale im Massenspektrum deuteten auf die Cyclometallierung in geringen Mengen hin. Stattdessen wurde in der Folge Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] (**77**, siehe Abb. 88) als Ausgangsstoff verwendet, der bereits von *H.-C. Böttcher et al.* zur erfolgreichen Synthese von cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen mit Phenylpyridinatligenanden verwendet worden war.^[89]



77

Abb. 88: Der Iridium(I)-Komplex **77**, Ausgangsstoff für die Cycloiridierungen.

Durch Refluxieren von **77** mit einem 2-Pyridylferrocenderivat in Toluol und anschließendem Ausfällen des Reaktionsprodukts wird ein intensiv dunkelroter Feststoff erhalten, der abfiltriert und getrocknet wird. Bei sämtlichen eingesetzten Pyridylferrocenen erwies sich das Reaktionsprodukt als gut löslich in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder Aceton. Trotzdem konnten keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten werden; die Bildung des jeweiligen Produkts konnte nur durch Massenspektrometrie bestätigt werden. Die Kristallisation der Verbindungen gelang nicht, da die dargestellten Iridium(III)-Komplexe erstens durch große Instabilität in Lösung und zweitens durch eine sehr geringe Kristallisationstendenz gekennzeichnet sind. Selbst bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist in Toluol/*iso*-Hexan ein rascher Zerfall des Produkts festzustellen, der sich im Ausflocken von rotbraunem Feststoff äußert, welcher nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Zudem zeigen ältere Proben – auch nach Lagerung im Gefrierschrank als Feststoff – bei der NMR-spektroskopischen Vermessung einen nicht zu vernachlässigenden Paramagnetismus, der dazu führt, dass kein gleichmäßiges Magnetfeld aufgebaut werden kann und die Messung abgebrochen werden muss.

Die Umsetzung von **1** mit **77** erbringt ein rotes Pulver. Die massenspektrometrische Analyse zeigt intensive Signale, die dem erwarteten Cycloiridierungsprodukt **78** (siehe Abb. 89) zugeordnet werden können. Der mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmte Gehalt von Iridium und Eisen liegt etwa im berechneten Bereich, daher ist zu vermuten, dass **78** der Hauptbestandteil des untersuchten Feststoffs ist.

Analog dazu verläuft die Reaktion von **5** mit **77**. Der dunkelrote Feststoff liefert bei der massenspektrometrischen Analyse diverse intensive Signale, die dem erwarteten Produkt **79** (siehe Abb. 89) zuzuordnen sind. Zwar zeigt auch der rote Feststoff, der bei der Umsetzung von **6** mit **77** gebildet wird, massenspektrometrisch Hinweise auf die Bildung des erwarteten Produkts **80** (siehe Abb. 89), jedoch sind die produktspezifischen Signale deutlich weniger ausgeprägt als bei **78** und **79**. Möglicherweise behindert der Bromsubstituent in **6**, der aufgrund seiner Größe den Pyridylring aus der Ebene der Cyclopentadienylringe dreht, die Cycloiridierung.

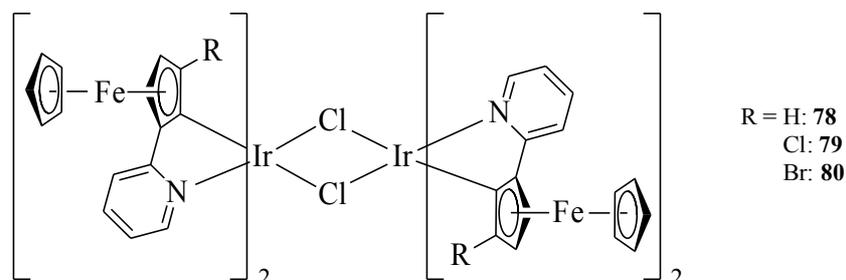
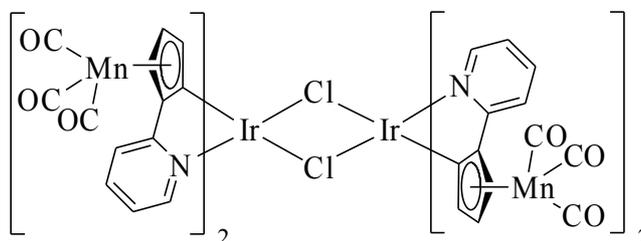


Abb. 89: Die cyclometallierten, chloridoverbrückten Iridium(III)-Dimer-Komplexe **78-80**.

Die Instabilität des Cymantrenderivats **29** zeigt sich auch in der Umsetzung mit **77**: Zwar sind im Reaktionsrückstand massenspektrometrisch einige Signale des gewünschten Produkts **81** (siehe Abb. 90) in sehr geringer Intensität zu erkennen, doch der Hauptteil besteht aus grauem, unlöslichem Feststoff, der sich bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung als paramagnetisch zeigt. Es ist zu vermuten, dass sich sowohl **29** während der Reaktion, wie auch das Produkt **81** zersetzt.



81

Abb. 90: Der Iridium(III)-Komplex **81**; er konnte nicht isoliert werden, die Bildung wurde aber massenspektrometrisch belegt.

2.2.4.2 Spaltung der dimeren Iridium(III)-Komplexe

Die in Abb. 87 skizzierten cyclometallierten, dimeren, chloridoverbrückten Iridium(III)-Komplexe mit Liganden auf Phenylpyridinbasis stehen etwas abseits des allgemeinen Interesses,^[87] dienen sie doch hauptsächlich als Zwischenprodukte in der Synthese von monomeren, cyclometallierten Iridium(III)-Komplexen (Reaktionsschema siehe Abb. 87). Neuerdings rücken *bis*-cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe immer mehr ins Interesse, die durch Spaltung der Chloridobrücke in Iridium(III)-Dimeren mittels Liganden erhalten werden, die einen oder beide Chloridoliganden ersetzen.^[90] Besonders gut für die Spaltung der Dimere eignen sich anionische, zweizählige Liganden wie Derivate des Acetylacetonatoliganden^[84] oder deprotonierte Aminosäuren.^[65]

Zur Darstellung von doppelt cycloiridierten Acetylacetonatokomplexen aus den in Abschnitt 2.2.4.1 aufgeführten Dimeren wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Verfahren angewendet. Als besonders geeignet erwies sich die Refluxierung des jeweiligen Iridium(III)-Dimers mit Acetylaceton in einem Dichlormethan/Ethanol-Gemisch in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumhydroxid als Base. Die Synthese gelang aber auch in Aceton, wobei zur Deprotonierung Triethylamin und als Chloridakzeptor Silber(I)-trifluoracetat verwendet wurde. Erstgenanntem Verfahren ist allerdings der Vorzug zu geben, da hierbei kein Silber(I)-Kation vorhanden ist, das möglicherweise zu Nebenreaktionen führen kann.

Die Umsetzung von **78** mit Acetylaceton in alkalischem Medium erbringt einen rot-braunen, pulverigen Feststoff. Eine massenspektrometrische Analyse zeigt zahlreiche intensive Signale des Produkts **82** (siehe Abb. 91). Ebenso werden bei den Umsetzungen von **79** und **80** mit deprotoniertem Acetylaceton rot-braune Feststoffe erhalten, die bei der massenspektrometrischen Untersuchung intensive Signale der erwarteten Produkte **83** beziehungsweise **84** (siehe Abb. 91) enthalten. Wie die in Abschnitt 2.2.4.1 vorgestellten Dimere sind auch die Acetylacetonatokomplexe **82-84** nicht stabil; allerdings scheint ihr Zerfall langsamer vonstatten zu gehen.

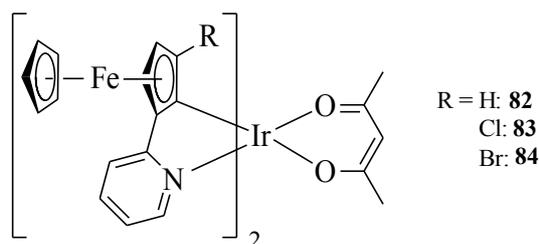
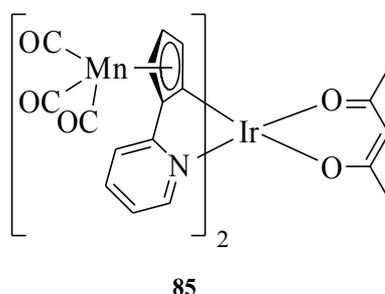


Abb. 91: Die cyclometallierten Acetylacetonatokomplexe **82-84**.

Die Umsetzung von **81** mit Acetylaceton in triethylamin- und silber(I)-haltigem Aceton zu **85** (siehe Abb. 92) gelingt nicht. Es wird lediglich schwarzer, unlöslicher Feststoff erhalten, der sich beim Versuch der NMR-spektroskopischen Analyse als paramagnetisch zeigt. Eine massenspektrometrische Untersuchung des Rückstands bleibt erfolglos – es werden keine charakteristischen Signale gefunden. Da das als Edukt verwendete Dimer **81** sehr instabil ist, ist zu vermuten, dass sich dieses bei Beginn der Umsetzung bereits zersetzt hatte oder ein Zerfall beim Refluxieren mit Silber(I)-trifluoracetat eingetreten ist.

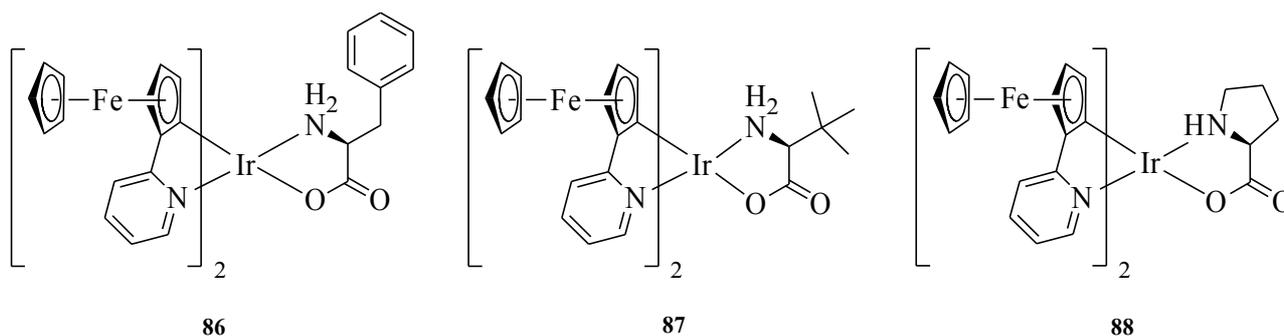


85

Abb. 92: Der doppelt cyclometallierte Iridium(III)-Komplex **85**. Er wurde nicht erhalten.

Neben dem Acetylacetonatoliganden wurden auch deprotonierte Aminosäuren zur Spaltung der Chloridbrücke in den Iridium(III)-Dimeren verwendet. **78** wurde jeweils mit L-Phenylalanin und mit L-tert-Leucin in Ethanol umgesetzt. Silber(I)-carbonat diente in beiden Fällen als Base. Mit iso-Hexan wurde ein Feststoff ausgefällt, der gewaschen und getrocknet wurde. Eine massenspektrometrische Analyse zeigt in beiden Fällen intensive Signale des erwarteten Produkts: Bei der Umsetzung von **78** mit Phenylalanin wird **86** (siehe Abb. 93) gebildet, die Reaktion mit tert-Leucin erbringt **87** (siehe Abb. 93).

Bei der Darstellung von **88** (siehe Abb. 93) wurde versucht, die Existenz des instabilen Dimers **78** möglichst kurz zu halten. Daher wurde **78** aus **1** und **77** in Toluol hergestellt und *in situ* weiter mit L-Prolin und Natriummethanolat umgesetzt. Mit iso-Hexan wurde ein Feststoff ausgefällt, der gewaschen, getrocknet und massenspektrometrisch untersucht wurde. Es zeigen sich intensive Signale von **88**.



86

87

88

Abb. 93: Dargestellte Iridium(III)-Komplexe mit den Aminosäuren L-Phenylalanin (**86**), L-tert-Leucin (**87**) und L-Prolin (**88**).

Auch durch Zugabe eines starken, neutralen Donorliganden kann die Chloridbrücke geöffnet werden. Hierzu wurde **78** mit Trimethylphosphin im Verhältnis 1:2 umgesetzt, wobei ein roter Reaktionsrückstand erhalten wird. Dieser zeigt in der massenspektrometrischen Untersuchung zwar intensive Signale des erwarteten Produkts **89** (siehe Abb. 94), eine Aufreinigung ist allerdings ebenso wenig möglich wie eine NMR-spektroskopische Charakterisierung. Aufgrund der intensiven Signale in der massenspektrometrischen Analyse ist allerdings anzunehmen, dass der Rückstand zu einem großen Teil aus **89** besteht.

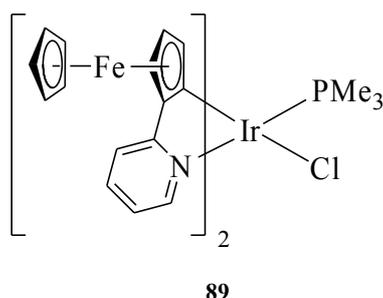


Abb. 94: Der doppelt cyclometallierte Iridium(III)-Komplex **89**.

2.2.4.3 Ein anderer Weg der Cycloiridierung – oder: die tetraedrische Koordinationssphäre

Das seit 1969 bekannte, chloridoverbrückte Iridium(III)-Dimer Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)]^[91] (**90**, siehe Abb. 95) weist eine tetraedrische Koordinationssphäre auf. Durch Reaktion mit starken Donorliganden kann die Chloridbrücke geöffnet werden.^[92] So wurde **90** 2012 von *I.-P. Lorenz et al.* durch Umsetzung mit einem organischen Molekül gespalten, das an beiden Enden je eine Nitrosogruppe besitzt, damit an je ein Iridium(III)-Zentrum koordiniert und dadurch selbst zur Brücke zwischen beiden Metallzentren wird.^[93] Die Reaktion ist in Abb. 95 skizziert.

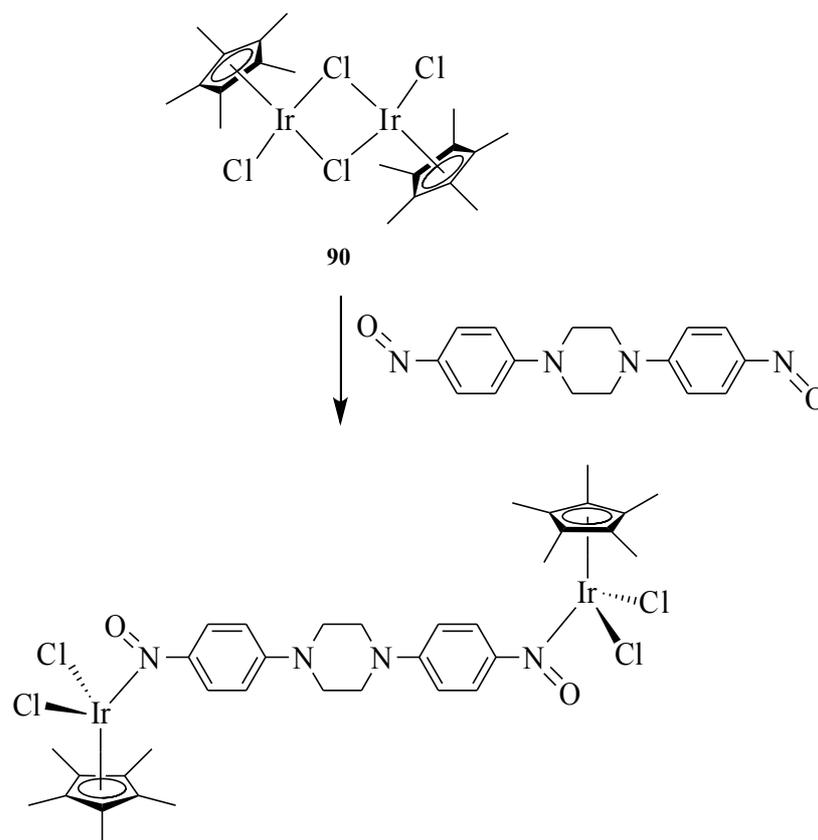


Abb. 95: Spaltung der Chloridobrücke in **90** durch Neuverbrückung mit einem organischen Liganden nach *I.-P. Lorenz et al.*^[93]

Die einfache Spaltbarkeit der Chloridobrücke nutzten 2012 auch *G.-X. Jin et al.*, um diese durch Cyclometallierung an Terephthaldiiiminderivate zu öffnen; den verbliebenen Chloridoliganden ersetzten sie durch einen neutralen organischen Liganden mit drei gleichwertigen Koordinationsstellen. Mittels Selbstanordnung der Moleküle wurden kationische, dreidimensionale, makromolekulare Käfige erhalten, die an den Iridium(III)-Zentren vernetzt sind.^[94] Diese metallorganischen Käfige sind zum Einschluss von bestimmten aromatischen Molekülen befähigt^[94] und könnten sich daher für Katalysezwecke als interessant erweisen.

90 wurde 2007 von *J.-P. Djukic et al.* mit 2-Pyridyl-[(η^6 -Phenylen)-tricarboxyl]chrom(0) umgesetzt. Die Cycloiridierung führt zur Spaltung der Chloridobrücke, wobei **91** gebildet wird.^[95, 96] Die Reaktion ist in Abb. 96 skizziert. Erwähnenswert ist, dass ausschließlich das (S_P, R_{Ir})-Isomer von **91** erhalten wird. Dies begründen *J.-P. Djukic et al.* damit, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Chrom(0) des Chromtricarboxylrests und dem Chloridoliganden schwerer wiegt, als die sterische Wechselwirkung des Chromtricarboxylrests mit dem Pentamethylcyclopentadienylliganden. Dadurch ordnet sich der Chloridoligand in *anti*-Position zum Chromtricarboxyl an, was die Diastereoselektivität begründet.^[95]

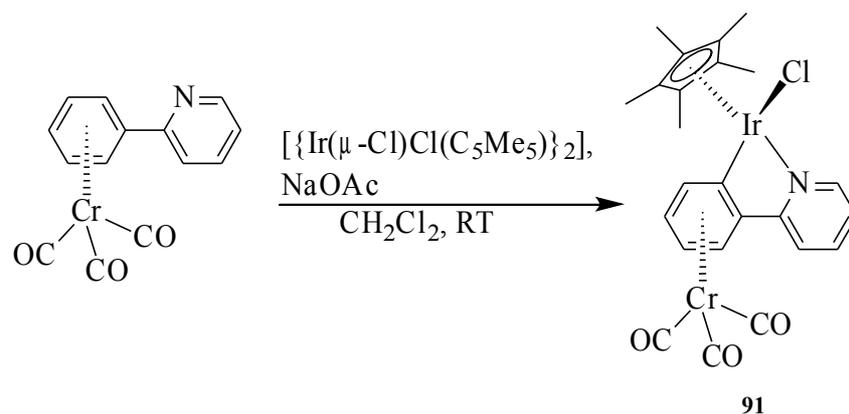


Abb. 96: Darstellung von (S_p,R_{Ir})-**91** nach *J.-P. Djukic et al.*^[95, 96]

Analog zur Umsetzung von *J.-P. Djukic et al.* wurde im Rahmen dieser Arbeit **90** mit **1** in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Natriumacetat diente als Base. Nach säulenchromatographischer Auftrennung der Reaktionsmischung wird ein roter, öliges Rückstand erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die Bildung von **92** (siehe Abb. 97), das im Gemisch mit Resten von **1** vorliegt. Ebenso erbringt die massenspektrometrische Analyse Signale von **92**.

Nach einigen Monaten wurden in *iso*-Hexan/Dichlormethan bei Raumtemperatur wenige Kristalle von **92** erhalten. Im Gegensatz zur Umsetzung von *J.-P. Djukic et al.* zeigt die Kristallstrukturanalyse die beiden Enantiomere (R_{Ir},R_P)- und (S_{Ir},S_P)-**92**, die Diastereoisomere (R_{Ir},S_P)- und (S_{Ir},R_P)-**92** wurden nicht gefunden. Offenbar ist eine genügende Annäherung des sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienylliganden an den Cyclopentadienylring des Ferrocenrests nicht möglich, sodass der Chloridoligand die *cis*-Position zum Ferrocenrückgrat einnehmen muss. Außerdem ist anzunehmen, dass der Effekt der elektrostatischen Abstoßung zwischen Chloridoligand und dem Eisen(II)-Zentrum im Vergleich zum von *J.-P. Djukic et al.* bei **91** beschriebenen Effekt – wenn überhaupt vorhanden – deutlich schwächer in Erscheinung tritt. Damit gelingt bei der Cyclometalierung von **1** mit **90** die diastereoselektive Darstellung von (R_{Ir},R_P)- und (S_{Ir},S_P)-**92**, was auch durch den einfachen Produktsignalsatz im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt wird.

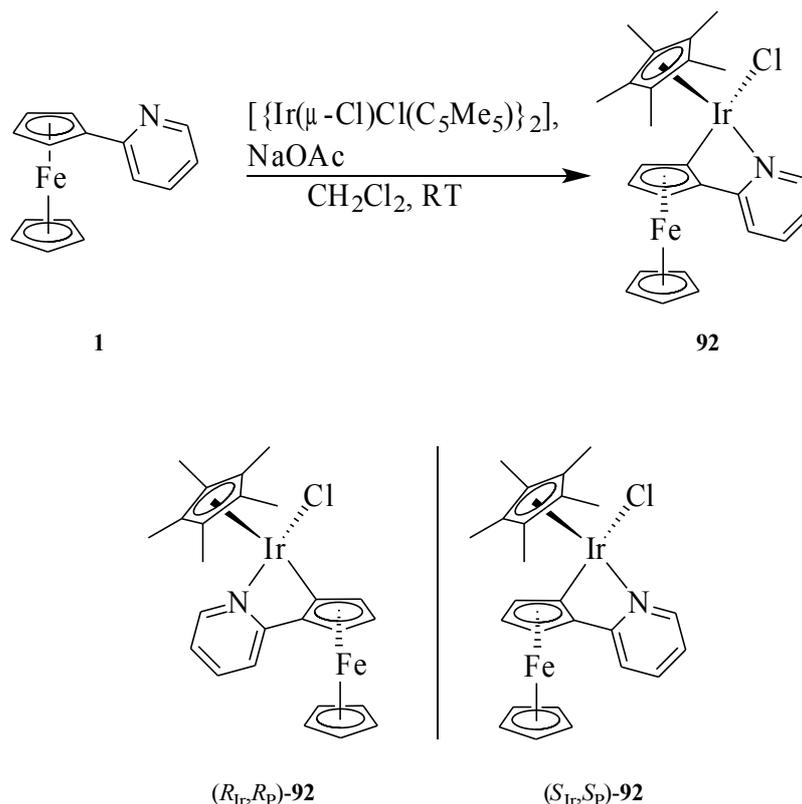


Abb. 97: Cycloiridierung von **1** mit **90** (oben). **92** wird in den beiden Enantiomeren ($R_{\text{Ir}}, R_{\text{p}}$)- und ($S_{\text{Ir}}, S_{\text{p}}$)-**92** erhalten (unten). Die Diastereoisomere ($R_{\text{Ir}}, S_{\text{p}}$)- und ($S_{\text{Ir}}, R_{\text{p}}$)-**92** entstehen nicht.

92 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Es kristallisieren lediglich die beiden Enantiomere ($R_{\text{Ir}}, R_{\text{p}}$)- und ($S_{\text{Ir}}, S_{\text{p}}$)-**92**, die dazu diastereoisomeren ($R_{\text{Ir}}, S_{\text{p}}$)- und ($S_{\text{Ir}}, R_{\text{p}}$)-**92** werden nicht gefunden. Die Elementarzelle zeigt zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich hauptsächlich in der Orientierung der Cyclopentadienylringe des Ferrocens unterscheiden: In Molekül A sind die Ringe $21.8(7)^\circ$, in Molekül B $15.0(7)^\circ$ zueinander verdreht. Außerdem zeigen die Moleküle eine unterschiedlich starke Drehung des Pyridylrings: Die Pyridylebene schließt mit der Ebene des Cyclopentadienylrings in Molekül A einen Winkel von $10.5(3)^\circ$, in Molekül B einen Winkel von $4.9(3)^\circ$ ein.

Am Iridiumzentrum lässt sich ein Unterschied an der Ir-Cl-Bindungen feststellen: In Molekül A ist die Bindungslänge mit $2.4117(11) \text{ \AA}$ etwas kürzer als in Molekül B ($2.4435(11) \text{ \AA}$).

Die Molekülstruktur von **92** ist in Abb. 98 dargestellt:

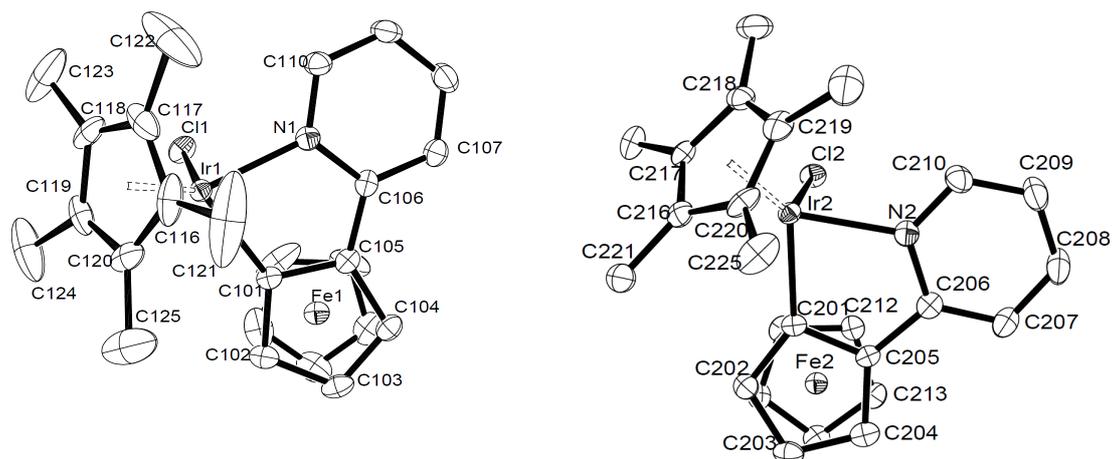
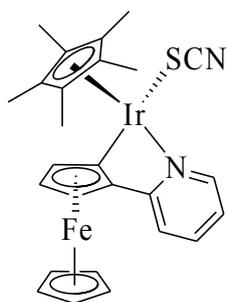


Abb. 98: Molekülstruktur von **92**. Molekül A ist links, Molekül B rechts dargestellt. Es ist jeweils das (S_{Ir}, S_P)-Isomer abgebildet.

Um den Chloridoliganden in **92** durch einen Thiocyanatoliganden auszutauschen, wurde – wie bereits beschrieben – **90** mit **1** und Natriumacetat in Dichlormethan umgesetzt. Das gebildete **92** wurde nicht isoliert, stattdessen wurde Kupfer(I)-thiocyanat direkt der Reaktionsmischung zugesetzt. Nach fünftägigem Rühren erfolgte die säulenchromatographische Auftrennung des Rückstands, die ein rotes, viskoses Öl erbringt. Die massenspektrometrische Analyse zeigt die Bildung des erwarteten Produkts **93** (siehe Abb. 99). Eine NMR-spektroskopische Untersuchung wurde nicht vorgenommen, da zunächst Einkristalle für eine Strukturanalyse gewonnen werden sollten. Dieses Vorhaben war jedoch nicht erfolgreich und **93** zersetzte sich im Laufe der Zeit. Es ist anhand der Kristallstrukturanalyse von **92** allerdings davon auszugehen, dass die Synthese von **93** ebenfalls diastereospezifisch verläuft und nur die Enantiomere (R_{Ir}, R_P)- und (S_{Ir}, S_P)-**93** gebildet werden, da eine Anordnung des sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienylliganden in *cis*-Stellung zum Cyclopentadienylring des Ferrocens kaum möglich sein dürfte.



93

Abb. 99: Der einfach cyclometallierte Iridium(III)-Komplex (R_{Ir}, R_P)-**93**. Es ist davon auszugehen, dass nur die beiden Enantiomere (R_{Ir}, R_P)- und (S_{Ir}, S_P)-**93** gebildet werden.

2.2.4.4 Cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe durch Ummetallierung von Cyclopalladium(II)-Komplexen?

Der cyclopalladierte Komplex **94** (siehe Abb. 100) wurde nach *Kasahara et al.* aus **1**, Natriumtetrachloridopalladat und Triphenylphosphin dargestellt. Bereits 1977 ersetzten die Autoren das Palladiumzentrum und stellten auf diese Weise *ortho*-substituierte 2-Pyridylferrocene dar.^[36] Es lag also nahe, zu prüfen, ob sich durch Umsetzung mit Iridium(III) aus dem cyclometallierten Palladium(II)-Komplex der cyclometallierte Iridium(III)-Komplex **95** synthetisieren lässt. Dazu wurden **94** und Iridium(III)-chlorid in einem 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch refluxiert. Der Reaktionsrückstand wurde massenspektrometrisch untersucht: Zwar fanden sich einige Signale, die auf eine Cycloiridierung hinweisen, für **95** spezifische Signale wurden aber nicht gefunden. Dies lässt spekulieren, dass derartige Palladium(II)-Verbindungen mit Iridium(III) zwar prinzipiell ummetalliert werden können, die gewählten Reaktionsbedingungen aber nicht geeignet waren. Die geplante Reaktion ist in Abb. 100 skizziert:

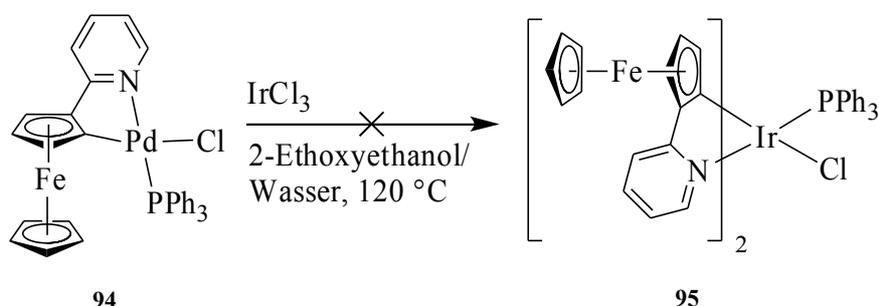


Abb. 100: Geplante Ummetallierung von **94** zu **95**. **95** wurde nicht erhalten.

2.2.4.5 Charakterisierung der cyclometallierten Iridium(III)-Verbindungen

Die Existenz der in den Abschnitten 2.2.4.1 und 2.2.4.2 dargestellten Iridium(III)-Komplexe wurde zwar massenspektrometrisch belegt, jedoch scheiterte in allen Fällen die NMR-spektroskopische Charakterisierung. Ein Problem scheinen hierbei paramagnetische Neben- beziehungsweise Zerfallsprodukte zu sein, die die Messungen stören. Je länger die instabilen Verbindungen gelagert wurden, desto paramagnetischer wurde die Probe. In Lösung zeigt sich die Instabilität durch rasches Ausfallen eines flockigen, in konventionellen organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslichen Feststoffs. Besonders erstaunlich ist aber, dass selbst im Falle der sofortigen Vermessung, wenn bei der Messung keine Anzeichen für Paramagnetismus vorhanden sind, häufig keine Signale in den ^1H - und ^{13}C -Spektren zu finden sind. Trotz stark konzentrierter, intensiv rot gefärbter Lösung wurde teilweise nur das Lösungsmittelsignal gefunden. Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür bietet die stereochemische Betrachtung: Durch die zahlreichen Stereozentren existiert eine Vielzahl an Diastereomeren, die ihrerseits aufgrund der enormen Molekülgröße der cycloiridierten Komplexe eine Vielzahl an Signalen zeigen. Es kann spekuliert werden, dass aufgrund der großen Anzahl an zu erwartenden Signalen eine Art „Mittelung“ auftritt und eine Auflösung in einzelne Signale nicht mehr möglich ist.

Sämtliche Elementaranalysen lieferten vom Literaturwert deutlich abweichende Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteile, sodass davon auszugehen ist, dass die in den Abschnitten 2.2.4.1 und 2.2.4.2 erhaltenen roten Feststoffe zwar das gewünschte Produkt erhalten, dieses aber nicht in Reinform isoliert wurde.

Von den in den Abschnitten 2.2.4.1 und 2.2.4.2 vorgestellten Komplexen konnten trotz Kristallisationsversuchen in verschiedenen Lösungsmitteln keine Kristalle erhalten werden. Neben der sicht-

baren Instabilität der Verbindungen in Lösung zeigen diese keine Kristallisationstendenz. Die Reaktion von **1** mit **90** in Abschnitt 2.2.4.3 lieferte aussagekräftigere Ergebnisse. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen die Bildung eines der beiden möglichen Diastereomeren in Mischung mit Resten von **1**. Zu bemerken ist, dass im Gegensatz zu den in den Abschnitten 2.2.1.1 und 2.2.2.1 dargestellten quadratisch-planaren, cyclometallierten Platin(II)- und Gold(III)-Verbindungen die Chemische Verschiebung von H6 (Nummerierung siehe Abb. 53) in **92** deutlich weniger weit in Tieffeld verschoben ist. Dies kann mit der tetraedrischen Geometrie des Komplexes erklärt werden, aufgrund derer das Proton mit dem metallständigen Chloridoliganden keine vergleichbare Wechselwirkung aufbauen kann.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei dem in den NMR-Spektren beobachteten Diastereomer um die beiden Enantiomeren (*R*_{Ir},*R*_P)- und (*S*_{Ir},*S*_P)-**92** handelt. Der Chloridoligand steht in *cis*-Stellung zum Eisen-Cyclopentadienyl-Gerüst des Ferrocens. Im Vergleich mit dem von *J.-P. Djukic et al.* dargestellten (*S*_P,*R*_{Ir})-Isomer des cycloiridierten 2-Pyridyl-[(η^6 -Phenylen)-tricarbonyl]-chrom(0)-Komplexes **91**,^[95] in dem der Chloridoligand in *trans*-Stellung zum Chromcarbonylrest angeordnet ist, zeigen sich gut vergleichbare Bindungslängen am Iridiumzentrum: Die Ir-Cl-Bindung ist mit 2.4117(11) Å (Molekül A) beziehungsweise 2.4435(11) Å (Molekül B) nur geringfügig länger als im Komplex mit dem Chromcarbonylliganden (2.4078(7) Å)^[95]; dies wird auch für die Ir-C-Bindung (Molekül A: 2.047(6) Å, Molekül B: 2.053(5) Å; **91**: 2.033(3) Å^[95]) und die Ir-N-Bindung (Molekül A: 2.115(5) Å, Molekül B: 2.113(5) Å; **91**: 2.089(2) Å^[95]) beobachtet. Betrachtet man den Winkel C-Ir-N, ergibt sich mit 77.4(2)° (Molekül A) beziehungsweise 78.1(2)° (Molekül B) eine mit **91** (77.4(1)°)^[95] vergleichbare Koordinationsgeometrie. In Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-phenyl- κ C)]-iridium(III) beobachteten *M. E. Thompson et al.* hingegen einen N-Ir-C-Winkel von 81.7(4)°.^[97] Sie ermittelten auch eine kürzere Ir-N- (2.010(9) Å) und Ir-C-Bindungslänge (2.003(9) Å).^[97]

Die massenspektrometrische Charakterisierung von **92** gelang ebenfalls; zudem wurde **93**, von dem keine Einkristalle erhalten wurden, massenspektrometrisch nachgewiesen.

Einige wichtige Bindungsparameter des cycloiridierten Komplexes **92** sind in den Tab. 16 und 17 zusammengefasst:

Tab. 16: Einige wichtige Bindungsparameter im Metallocenrückgrat des cycloiridierten Komplexes **92**.

ID-Code	92	
	on305	
Molekül	A	B
Ct'-Fe	1.658(4)	1.650(3)
Ct(py)-Fe	1.666(3)	1.657(3)
Ct'-Fe-Ct(py)	176.46(19)	177.58(15)
C _i -Ct(py)-Ct'-C _i '	-21.8(7)	15.0(7)
C _N -C _i -C _i -N	10.3(7)	-4.6(7)
< (Cp, Py)	10.5(3)	4.9(3)

Tab. 17: Einige wichtige Bindungsparameter am Iridiumzentrum des cycloiridierten Komplexes **92**.

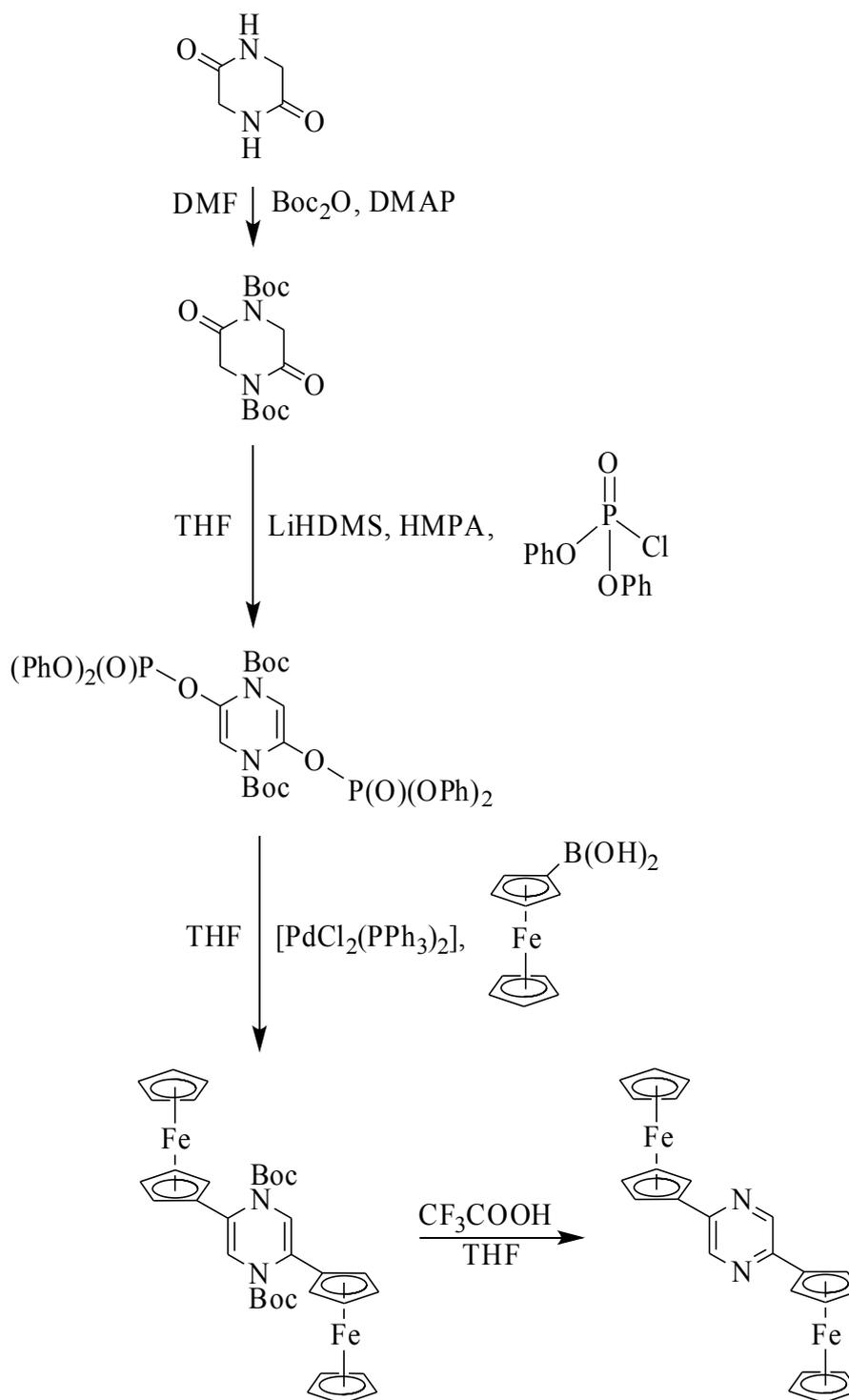
ID-Code	92	
	on305	
Molekül	A	B
Ir-Cl [Å]	2.4117(11)	2.4435(11)
Ir-N	2.115(5)	2.113(5)
Ir-C	2.047(6)	2.053(5)
Ir-Ct(Cp*)	1.834(3)	1.824(3)
Ir..Fe	-	-
C(Cp)-Ir-N [°]	77.4(2)	78.1(2)

2.3 Ein anderer Ligand – oder: es gibt noch viel zu tun!

Ein Metallocenligand, der mehrere gleichwertige Positionen für die Cyclometallierung bietet, scheint besonders interessant für künftige Untersuchungen zu sein. In **2** verbrückt ein Ferrocen zwei Pyridylsubstituenten, die – an den jeweils anderen Cyclopentadienylring gebunden – zwei gleichwertige Cyclometallierungspositionen zur Verfügung stellen. *R. Branzan* stellte 2010 das zweifach cycloplatinierte Reaktionsprodukt dar,^[63] im Rahmen dieser Arbeit wurde **2** doppelt mercuriert (siehe Abschnitt 2.2.3.1).

Wählt man im Hinblick auf spätere Cyclometallierungen einen stickstoffhaltigen Aromaten als verbrückendes Element für zwei Ferroceneinheiten, bietet sich Pyrazin an. Durch 2,5-Difunktionalisierung mit Ferrocen wird ein Molekül erhalten, das zwei gleichwertige Positionen für eine Cyclometallierung bereitstellt. Geplant war die Umsetzung mit verschiedenen Metallen in äquimolarem Verhältnis sowie mit Metallüberschuss, um die einfach und zweifach cyclometallierten Komplexe darzustellen.

Zwar sind 2,5-dihalogenierte Pyrazine käuflich zu erwerben, allerdings sind diese Verbindungen sehr teuer. Daher wurde versucht, in einer mehrstufigen Synthesesequenz aus Glycin-Anhydrid ein *tert*-Butyloxycarbonyl-geschütztes, in 2- und 5-Position mit einer guten Abgangsgruppe versehenes Pyrazinderivat darzustellen, das über eine Kreuzkupplung mit metalliertem Ferrocen und anschließender Entschützung zu (2,5-Pyrazyl)-diferrocen (**96**, siehe Abb. 101) umgesetzt werden sollte. Zur Schützung der beiden Stickstoffatome in Glycin-Anhydrid wurde die Vorschrift angewendet, die *Nishiyama et al.* für die Schützung von optisch aktiven Piperazin-2,5-dionen entwickelt haben: Glycin-Anhydrid wird mit Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc₂O) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Dimethylformamid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht.^[98] Im Anschluss werden die beiden Amid-Sauerstoffe nach einer Vorschrift von *G. Coudert et al.* in gute Abgangsgruppen überführt, indem mittels Lithiumhexamethyldisilazid (LiHDMS)/Hexamethylphosphoramid (HMPA) deprotoniert wird und anschließend durch Reaktion mit Diphenylchlorphosphat zwei Diphenyloxyphosphoryloxygruppen erhalten werden.^[99] Durch Suzuki-Kupplung mit Ferrocenylbor-säure unter Palladiumkatalyse analog zu *G. Coudert et al.*^[99] sollten die Diphenyloxyphosphoryloxygruppen durch Ferrocensubstituenten ersetzt werden, was allerdings nicht gelang. Daher konnte auch die im Anschluss geplante, mit der Aromatisierung zum Pyrazinring einhergehende Entschützung der Stickstoffe zu **96** durch Reaktion mit Trifluoressigsäure nicht durchgeführt werden. Die geplante Synthesesequenz ist in Abb. 101 veranschaulicht:



96

Abb. 101: Schematische Darstellung der geplanten Synthese von **96**. **96** wurde nicht erhalten.

Interessant wäre zu testen, ob durch Umsetzung von **96** – sofern eine geeignete Synthese dafür gefunden wird – mit verschiedenen Metallverbindungen selektiv ein- und zweifach metallierte Komplexe erhalten werden können. Zudem stellt sich die Frage, ob je eine einfache Metallierung mit unterschiedlichen Metallen, beispielsweise mit Palladium und Platin, erreicht werden kann.

Zudem liegt es nahe, die Suzuki-Kupplung der in Abb. 101 dargestellten Synthesesequenz mit 1,1'-Ferrocenyl-diborsäure anstelle mit Ferrocenylborsäure durchzuführen, um möglicherweise Oligomere zu erhalten, die in regelmäßigen Abständen metalliert werden können.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Durch Reaktion von Ferrocen, Ruthenocen, Cymantren beziehungsweise Cyrhreten mit *n*- oder *tert*-Butyllithium und anschließender Ummetallierung und Negishi-Kupplung mit 2-Brompyridin unter Palladium(0)-Katalyse sind die entsprechenden Pyridylmetallocene leicht zugänglich. Diese konnten in guter Ausbeute in *ortho*-Position weiter funktionalisiert werden, indem zuerst mit *n*-Butyllithium lithiiert wurde und im Anschluss durch elektrophile Substitution des Lithiums der neue Substituent eingeführt wurde. Auf diese Weise gelang auch die Darstellung des fluorsubstituierten Pyridylferrocens, bei dem es sich um das zweite bisher beschriebene Fluorferrocen handelt und an dem die erste Kristallstrukturanalyse eines Fluorferrocens durchgeführt werden konnte. Die durchgeführten 1,2-Funktionalisierungen an Ferrocen und Ruthenocen sind in Abb. 102, die an Cymantren und Cyrhreten in Abb. 103 skizziert:

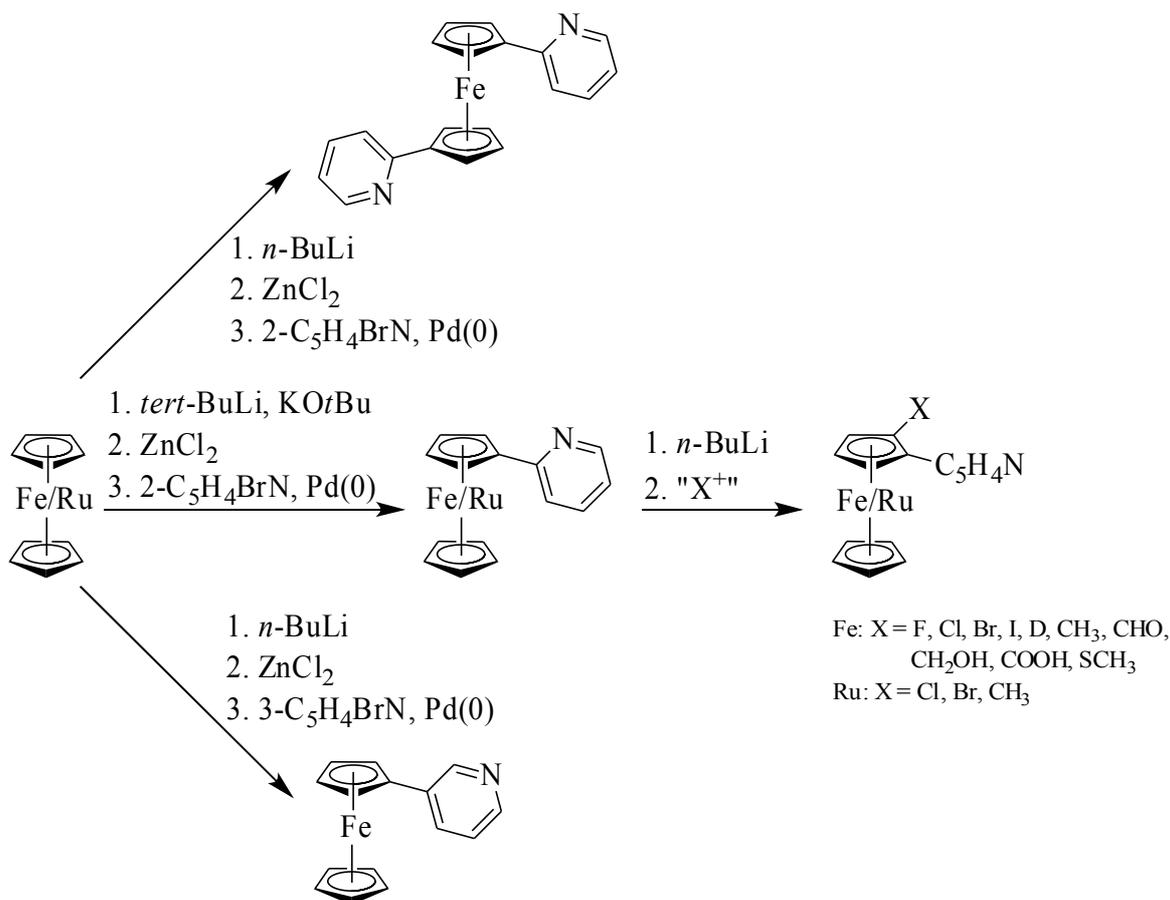


Abb. 102: Übersicht über die dargestellten Pyridylferrocene und -ruthenocene.

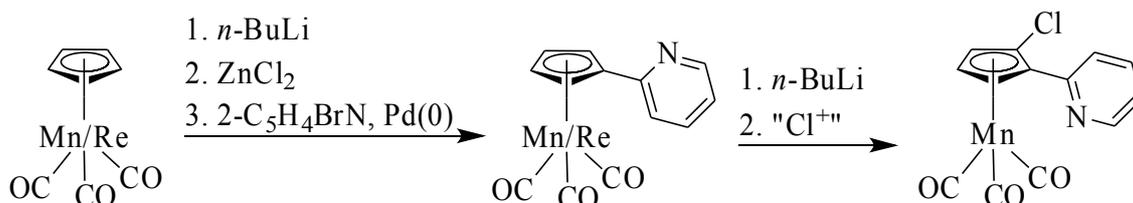


Abb. 103: Schematische Darstellung der Synthese von 2-Pyridylcymantren, 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren und 2-Pyridylcyrhreten.

Interessant ist, dass im Falle der dargestellten halogensubstituierten Pyridylmetallocene zumindest im Kristall der Pyridyl-Stickstoff dem Substituenten abgewandt ist, während er sich in den anderen Derivaten auf derselben Seite des Substituenten befindet. In den formyl-, hydroxymethyl- und carboxylsubstituierten Pyridylmetallocenen ist eine Stabilisierung der Verbindung durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung vom Pyridyl-Stickstoff zum Substituenten zu verzeichnen. Auffällig ist, dass sich die Chlor-, Brom- und Iodderivate von Pyridylferrocen unter Bildung unlöslicher, schwer charakterisierbarer Komponenten innerhalb weniger Tage zersetzen. Mit Ausnahme der Cymentrenverbindungen und der mehrfach substituierten Pyridylferrocene sind die anderen dargestellten Verbindungen allerdings stabil und auch an Luft beständig.

Durch schrittweise Chlorierung von Ferrocen und nachfolgender Einführung eines Pyridylrings wurden die mehrfach substituierte Pyridylferrocene 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen und 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen dargestellt, die sich als instabil erwiesen; die Synthese ist schematisch in Abb. 104 gezeigt:

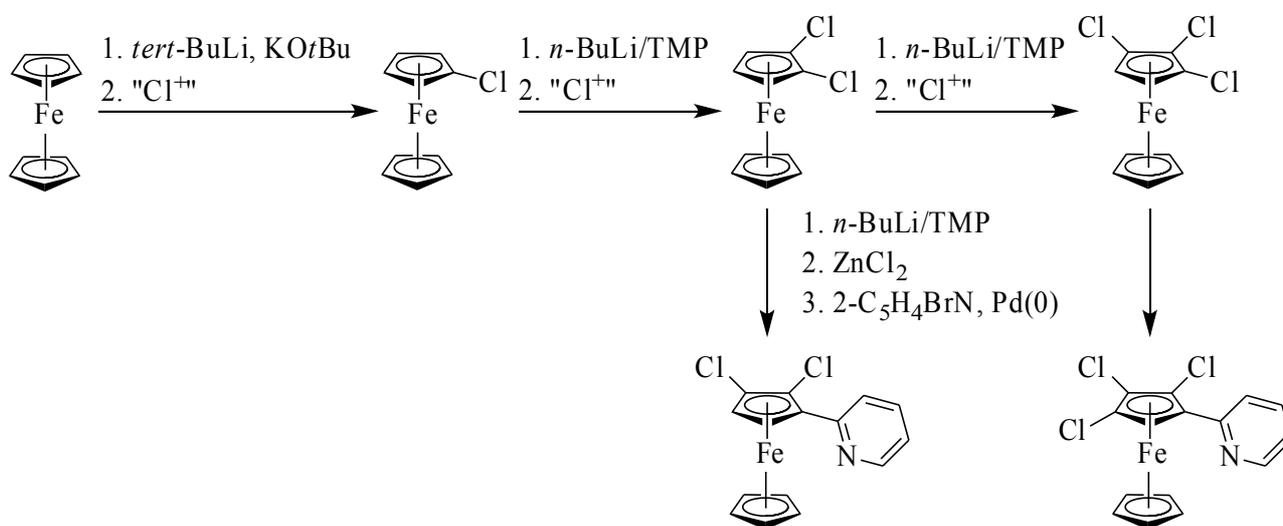
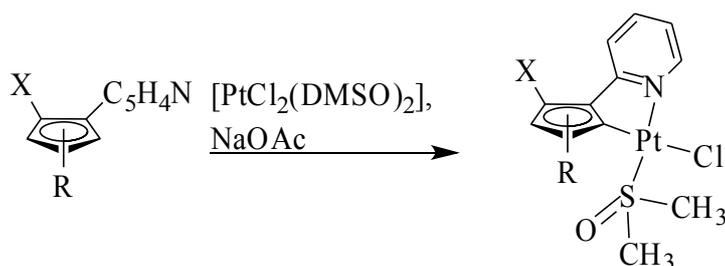


Abb. 104: Synthese von 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen und 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen.

Die Synthese von am Pyridylring substituierten Pyridylferrocenen gelang durch Kupplung von Ferrocen mit bereits substituierten Pyridinderivaten; auf diese Weise wurden [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen und [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen dargestellt.

Cis-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) erwies sich als geeignetes Reagenz zur Darstellung cycloplatinierter Pyridylmetallocene, die durch Refluxieren in Toluol mit dem Platinierungsmittel und der Hilfsbase Natriumacetat erhalten wurden. Eine Übersicht über die durchgeführten Cycloplatinierungsreaktionen ist in Abb. 105 gegeben:



für R = FeCp: X = H, F, Cl, Br, I, D, CH₃, CHO, CH₂OH
 R = RuCp: X = H, Cl, Br, CH₃
 R = Mn(CO)₃: X = H
 R = Re(CO)₃: X = H

Abb. 105: Übersicht über die durchgeführten Cycloplatinierungen.

Im Zuge der Cycloplatinierung wird jeweils ein Chelat-Fünfring ausgebildet, der das Platin(II)-Zentrum trägt und am Stickstoff an den Pyridylring und am *ortho*-Kohlenstoff an den Cyclopentadienylring gebunden ist. Es wird stets eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung erhalten, in der der Dimethylsulfoxidligand in *anti*-Position zum Pyridyl-Stickstoff und der Chloridoligand in *anti*-Position zum Cyclopentadienyl-Kohlenstoff lokalisiert ist. Um das Platin(II)-Zentrum an sich koordinieren zu können, kommt es im Falle der substituierten Pyridylmetallocene, in denen der Pyridyl-Stickstoff dem Substituenten zugewandt ist, während der Cycloplatinierung zu einer Drehung des Pyridylrings. Das koordinierte Metallzentrum bildet daraufhin mit dem *ortho*-Kohlenstoff des Cyclopentadienylrings eine σ -Bindung aus. Die freie Drehbarkeit des Pyridylrings in 2-Pyridylferrocen wurde durch Cycloplatinierung eines in *ortho*-Position deuterierten Pyridylferrocens belegt, die ein Isotopengemisch erbrachte. Die Ausbildung des Chelat-Fünfrings im Zuge der Cycloplatinierung resultiert in der Regel in einer Drehung der Pyridylringebene in die Ebene des Cyclopentadienylrings, sodass die beiden Ringe eine nahezu koplanare Anordnung erreichen, während bei den freien Pyridylmetallocenen häufig eine deutliche Verdrehung der beiden Ringe zu beobachten ist. Bemerkenswert ist, dass sich das carboxylsubstituierte Pyridylferrocen nicht cycloplatinieren ließ und sich das Cycloplatinierungsprodukt des formylsubstituierten Pyridylferrocens zersetzte. Vermutlich ist das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindung im carboxylsubstituierten Derivat und damit die Drehung des Pyridylrings nicht möglich; das Öffnen der Wasserstoffbrückenbindung im formylsubstituierten Derivat scheint zur Destabilisierung des Moleküls zu führen, die auch durch die Cycloplatinierung nicht ausgeglichen werden kann. Auch der iodsubstituierte, cycloplatinerte Komplex ist nicht stabil und zerfällt rasch unter Abspaltung des Substituenten, was in Anbetracht der Instabilität des freien Pyridylmetallocens aber nicht überraschend ist. Die Reaktion des methylthiosubstituierten 2-Pyridylferrocens erbrachte anstatt des *C,N*-cyclometallierten Komplexes einen *N,S*-koordinierten Platin(II)-Komplex mit zwei Chloridoliganden (siehe Abb. 106).

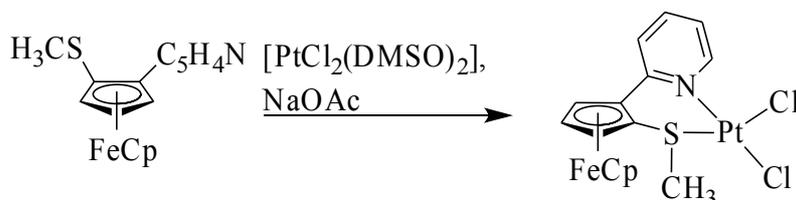


Abb. 106: Die Umsetzung von 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen mit *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) führt zu einem *N,S*-koordinierten Komplex.

Durch Reaktion mit anionischen Chelatliganden ist der Austausch von Chlorido- und Dimethylsulfidligand möglich. Auf diese Weise wurden sowohl cycloplatinerte Acetylacetonatokomplexe dargestellt, als auch ein Phenylalaninatokomplex.

Durch Umsetzung mit Tetrachloridogold(III)-säure oder Natriumtetrachloridoaurat(III) in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch wurden cycloaurierte Komplexe von 2-Pyridylferrocen und dessen *ortho*-Methylderivat erhalten. Die Cycloaurierung von weiteren substituierten 2-Pyridylferrocenen sowie von 2-Pyridylruthenocen gelang nicht. Das verwendete Lösungsmittelgemisch erwies sich als essentiell – Cycloaurierungsreaktionen in anderen Lösungsmitteln waren nicht erfolgreich. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass eine Cycloaurierung nur in neutralem Milieu möglich war; die Zugabe von Base führte zu einem Ausbleiben der Reaktion, Säurezugabe hatte eine Zersetzung der Komponenten zur Folge, was vermutlich auf Redoxreaktionen der Reaktionspartner zurückzuführen ist. Wie bei den cycloplatinerten Komplexen geht die Cycloaurierung mit der Drehung der Pyridylringebene in die Ebene des Cyclopentadienylrings einher.

Mittels Substitution der Chloridoliganden der bei der Cycloaurierung erhaltenen Gold(III)-Komplexe ist die Darstellung weiterer cycloaurierter Verbindungen möglich. So wurde bei der Umsetzung mit Phenylacetylen in Anwesenheit von Kupfer(I)-iodid mit Triethylamin als Base ein Chloridoligand durch einen Phenylacetylenidoliganden, der andere durch einen Iodidoliganden ersetzt. Wurde anstelle von Triethylamin als Base *n*-Butyllithium in Abwesenheit von Kupfer(I)-iodid verwendet, fand sich neben dem Phenylacetylenidoliganden ein Butanidoligand am Gold(III)-Zentrum. Die verzerrt quadratisch-planare Anordnung zeigt in beiden Fällen den Phenylacetylenidoliganden in *trans*-Position zum Pyridyl-Stickstoff. Die Substitution beider Chloridoliganden durch Phenylacetylenidoliganden war nicht möglich. Der Austausch beider Chloridoliganden durch Cyanidoliganden gelang hingegen durch Reaktion mit Natriumcyanid. Eine Übersicht über die dargestellten cyclometallierten Gold(III)-Komplexe ist in Abb. 107 gegeben:

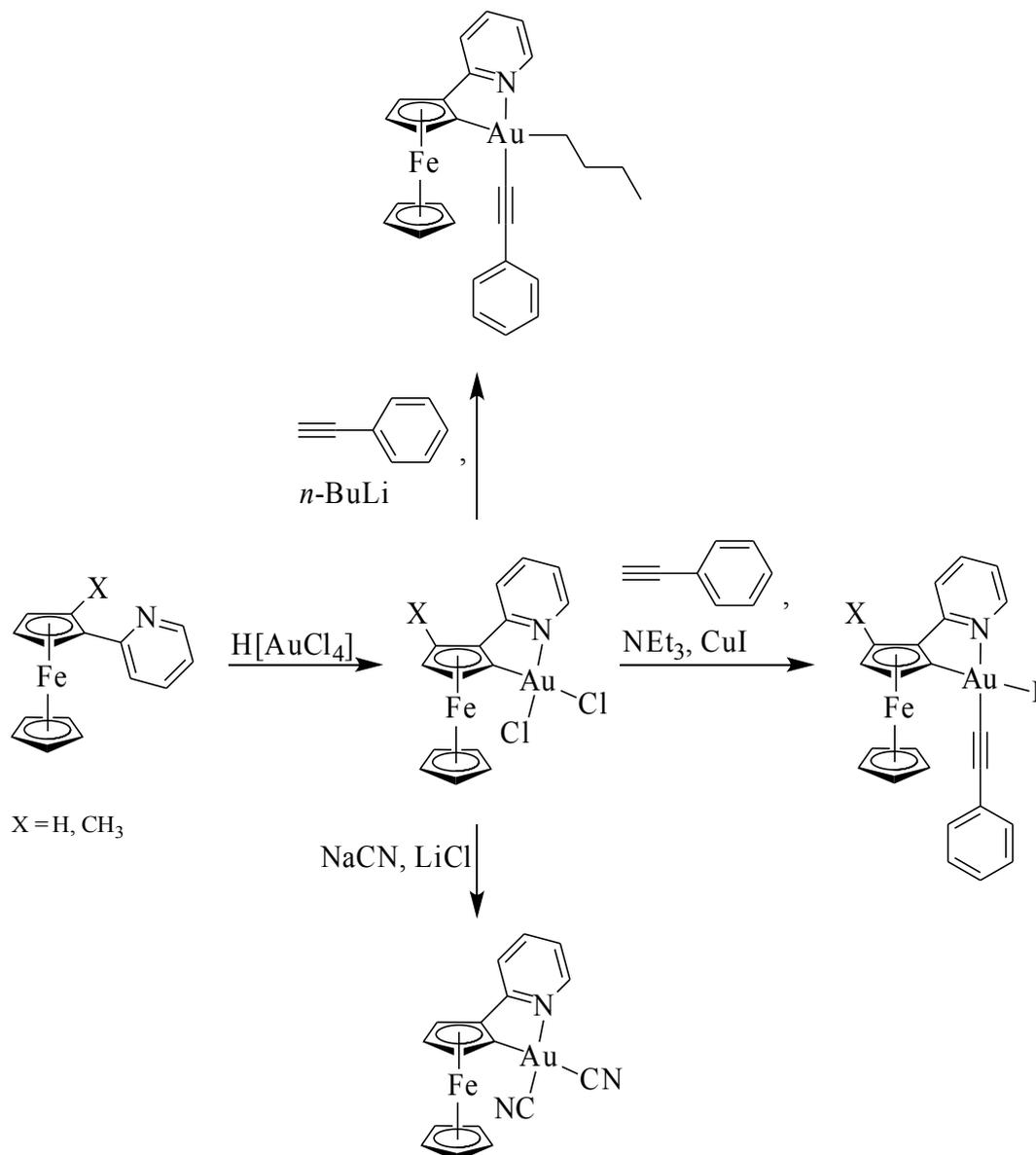


Abb. 107: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Gold(III)-Komplexe.

Die Umsetzung der Pyridylmetallocene mit Quecksilber(II)-acetat und nachfolgender Reaktion mit Lithiumchlorid erbrachte die jeweils in *ortho*-Position zum Pyridylsubstituenten mercurierten Verbindungen. Der Pyridyl-Stickstoff ist dabei dem Chlormercuriosubstituent zugewandt, wobei der große Abstand zwischen Quecksilber(II)-Zentrum und Pyridyl-Stickstoff mit circa 2.7 Å eine nur geringe Wechselwirkung zwischen Quecksilber und Stickstoff deutlich macht. Dementsprechend ist auch kein metalltragender Chelatring ausgeprägt und die Ebene des Pyridylrings ist nicht koplanar zur Cyclopentadienylringebene.

Anders als bei den Umsetzungen mit Platin(II) und Gold(III) traten bei den Mercurierungen als Konkurrenzreaktionen Mehrfachmercurierungen auf, worauf die moderaten Reaktionsausbeuten zurückzuführen sind. Die Analyse des Reaktionsrückstands zeigte neben der Bildung des einfach mercurierten Produkts stets auch mehrfach mercurierte Pyridylmetallocene sowie unumgesetzte Edukte. Meist ließ sich das einfach mercurierte Produkt jedoch säulenchromatographisch gut abtrennen. Im Falle der mehrfach mercurierten Pyridylmetallocene ist erwähnenswert, dass die Mercurierung an beiden Cyclopentadienylringen auftreten kann. Dies wurde durch die Kristallstrukturanalyse eines zweifach mercurierten Pyridylferrocens bestätigt, das pro Cyclopentadienylring je eine ChlormercuriGruppe trägt.

Im Gegensatz zur Reaktion mit *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) fand bei der Umsetzung des methylthiosubstituierten Pyridylferrocens mit Quecksilber(II) die Metallierung am Kohlenstoff des Cyclopentadienylrings statt, der sich in *ortho*-Stellung zum Pyridylsubstituenten befindet. Der Pyridyl-Stickstoff zeigt dabei in die Richtung des Quecksilber(II)-Zentrums.

Erwähnenswert ist weiterhin die Tatsache, dass in *ortho*-Stellung zum Methylthiosubstituenten keine Mercurierung beobachtet wurde, obwohl der Schwefel des Substituenten ein dem Stickstoff des Pyridylrings vergleichbarer Elektronenpaardonor ist.

Abb. 108 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Quecksilber(II)-Verbindungen:

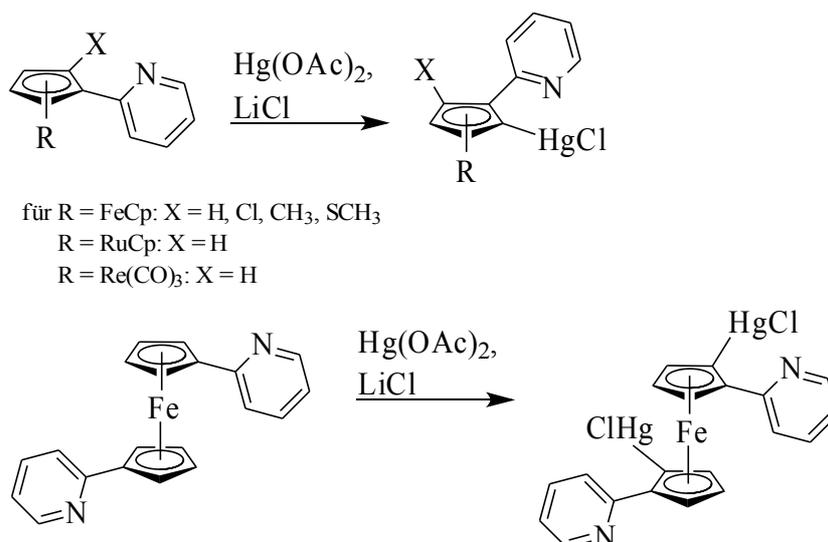


Abb. 108: Darstellung der Quecksilber(II)-Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit.

Die Umsetzung der Pyridylmetallocene mit Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] erbrachte chloridoverbrückte, dimere Iridium(III)-Komplexe, in denen an jedem oktaedrisch umgebenen Iridium(III)-Zentrum zwei Pyridylmetallocene cyclometalliert sind. Durch Reaktion mit anionischen Chelatliganden sowie mit neutralen Liganden wurden die Chloridbrücken gespalten, wobei einkernige, oktaedrisch koordinierte Iridium(III)-Komplexe erhalten wurden. Zwar waren die cyclometallierten Iridium(III)-Komplexe massenspektrometrisch nachweisbar, eine NMR-spektroskopische Charakterisierung war allerdings nicht erfolgreich. Vermutlich ist dies durch die zahlreichen möglichen Isomere aufgrund der Planarchiralität an den Metalloceneinheiten zu begründen, die dazu führen könnten, dass aufgrund der Vielzahl an Signalen durch Mittelung eine Auflösung in einzelne Signale nicht möglich ist. Des Weiteren zerfallen die Verbindungen leicht unter Bildung paramagnetischer Folgeprodukte. Auch die Vermessung bei tiefer Temperatur war nicht erfolgreich. Da Elementaranalysen stets von der Theorie abweichende Werte lieferten, ist davon auszugehen, dass die dargestellten Iridium(III)-Komplexe in einer Mischung vorlagen. Die Auftrennung in einzelne Komponenten war aufgrund der Instabilität der Verbindungen nicht möglich. Die Cycloiridierung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] sowie verschiedenen Möglichkeiten zur Spaltung der Chloridbrücke in den daraus resultierenden Iridium(III)-Dimeren sind schematisch in Abb. 109 gezeigt:

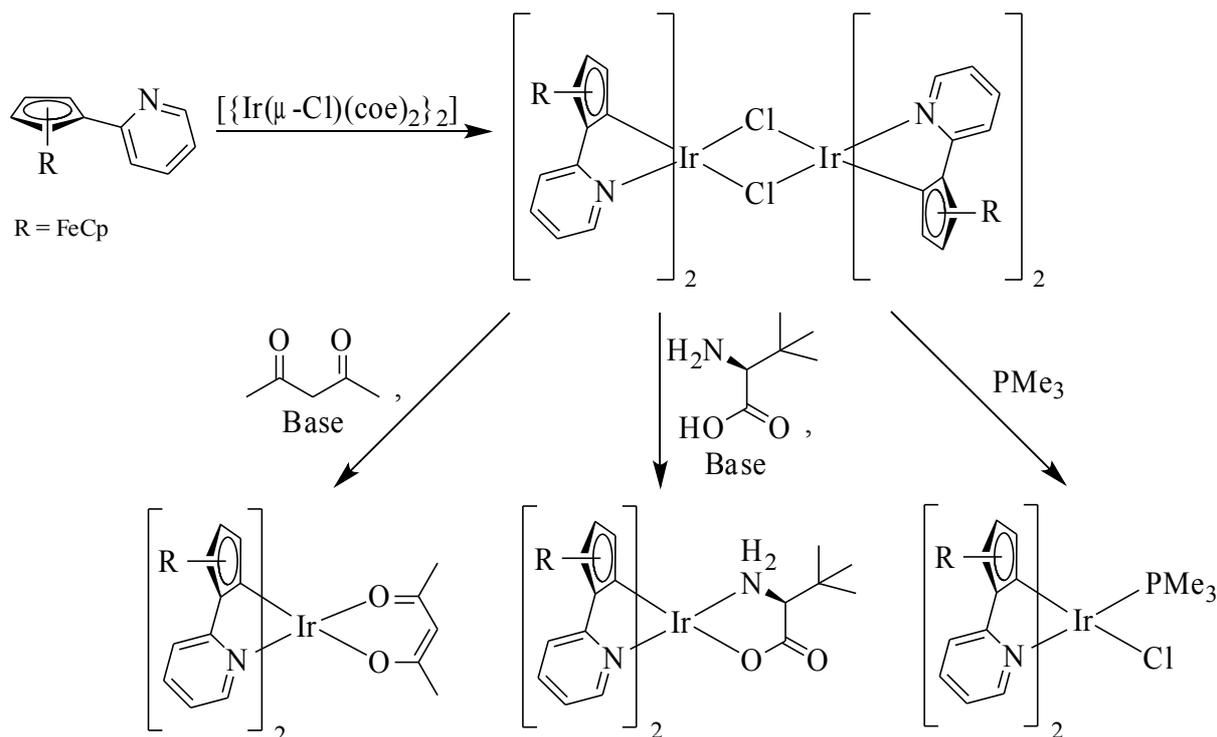


Abb. 109: Cycloiridierung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] und Spaltung der daraus entstehenden Iridium(III)-Dimere.

Wurden zum Zweck der Cycloiridierung Pyridylmetallocene mit Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)] umgesetzt, erhielt man Komplexe mit einem tetraedrisch umgebenen Iridium(III)-Zentrum, an das ein Pyridylmetallocen koordiniert ist. Die Planarchiralität im Pyridylmetallocen führt dazu, dass die Synthese diastereoselektiv abläuft; eine Kristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung eines Enantiomerenpaares. Die Umsetzung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)] ist in Abb. 110 skizziert:

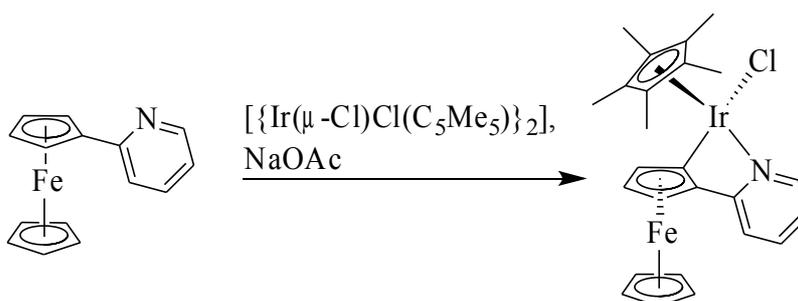


Abb. 110: Cycloiridierung von 2-Pyridylferrocen mit Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)].

NMR-spektroskopisch lässt sich eine erfolgreiche Cyclometallierung am eindeutigsten anhand der Tieffeldverschiebung von C2 (NMR-Nummerierung siehe Abb. 51) nachvollziehen, die mit der Ausbildung des Chelatrings zu begründen ist. Die bei den Platin(II)- und Gold(III)-Komplexen vorliegende quadratisch-planare Koordination am Metallzentrum bedingt zudem eine Wechselwirkung von H6 mit dem *cis*-ständigen Liganden, was sich ebenfalls in einer Tieffeldverschiebung äußert. Beim tetraedrischen Iridium(III)-Komplex wurde hingegen keine Wechselwirkung von H6 mit dem benachbarten Liganden beobachtet. Die mercurierten Verbindungen zeigen weder für C2 noch für H6 eine Tieffeldverschiebung; dies ist durch das Fehlen eines Chelatrings sowie durch die lineare Koordination am Metallzentrum zu erklären.

Eine interessante Möglichkeit, dieses Projekt zu erweitern, bestünde in der Erforschung der Koordinationschemie weiterer, zur Cyclometallierung geeigneter Metallocenderivate. So wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit versucht, einen Liganden zu synthetisieren, der aus einem Pyrazin besteht, das zwei Ferroceneinheiten verbrückt (siehe Abb. 111) und somit zwei gleichwertige Positionen für die Cyclometallierung zur Verfügung stellt. Die Synthese war allerdings bisher nicht erfolgreich. Stattdessen konnte ein Ferrocen-Ligand dargestellt werden, der an beiden Ringen jeweils einen Pyridylsubstituenten trägt und der damit ebenso zwei gleichwertige Positionen zur Cyclometallierung besitzt. Durch Umsetzung mit Platin(II) und Quecksilber(II) wurden Komplexe erhalten, die an beiden Ringen je ein Metall in *ortho*-Stellung zum Pyridylring tragen. Allerdings lässt sich dieser Ligand nur schwer substituieren.

Mittlerweile wurde die Synthese von 2-Thienylferrocen (siehe Abb. 111) durchgeführt, das mit Platin(II) und Quecksilber(II) umgesetzt wurde. In beiden Fällen konnte das erwartete Monometallierungsprodukt nicht isoliert werden. Anzunehmen ist, dass der besonders elektronenreiche Thienylsubstituent in Konkurrenz mit dem Cyclopentadienylring des Ferrocens tritt und damit auf dem untersuchten Weg keine selektive Metallierung möglich ist. Weitere Forschungen zur Cyclometallierung von 2-Thienylferrocen sind allerdings bereits unter Bearbeitung. Deprotonierung mittels *n*-Butyllithium und anschließende elektrophile Substitution führen bei 2-Thienylferrocen selektiv zu einer Funktionalisierung am Thienylsubstituenten, wodurch mit Hilfe elektronenziehender Substituenten die Elektronendichte des Thienylrings herabgesetzt werden könnte.

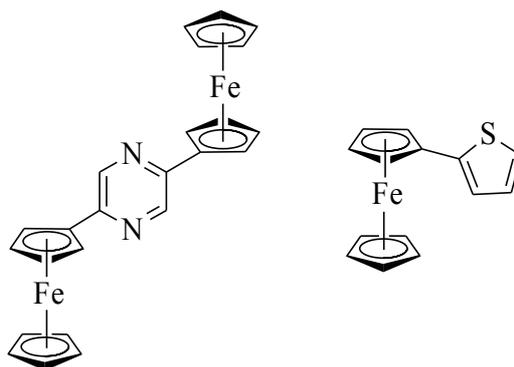


Abb. 111: Der nicht erhaltene Pyrazin-Ligand (links) und 2-Thienylferrocen (rechts).

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Sämtliche Chemikalien wurden von den Firmen *Aldrich*, *Fluka*, *Merck* und *Sigma* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Ausnahmen hiervon sind die im Weiteren beschriebenen Verbindungen, die selbst dargestellt und im Anschluss zur Synthese weiterverwendet wurden.

Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)]^[100] und Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethyl-cyclopentadienyl-iridium(III)]^[101] wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen. Die Darstellung von *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) erfolgte nach bekannter Literaturvorschrift.^[102]

Für die Synthesen wurden wasserfreie, unter Schutzgas gelagerte Lösemittel der Firma Sigma-Aldrich verwendet, die nicht weiter aufgereinigt wurden. Lediglich die Metallierungen der Pyridylmetallocene mit Platin, Gold, Quecksilber und Iridium wurden in Lösemitteln technischer Qualität durchgeführt, die jedoch vor der Reaktion mit Argon gesättigt wurden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze wurde – mit Ausnahme luftempfindlicher Produkte – mit Lösungsmitteln technischer Qualität durchgeführt, die nicht vorbehandelt wurden. Lediglich Chloroform wurde vor der Verwendung destilliert.

4.1.2 Allgemeine Arbeitsschritte

Sämtliche im Folgenden beschriebenen Synthesen – mit Ausnahme der Cycloaurierungen – wurden unter Argon-Schutzatmosphäre in Schlenkrohren oder -kolben durchgeführt. Reaktionen mit Mangan(I)-Komponenten fanden zudem unter Lichtausschluss statt.

Kühlung einer Reaktion auf 0 °C erfolgte mittels eines Wasser-/Eis-Gemischs, tiefere Temperaturen wurden mit einem Trockeneis-/Isopropanol-Bad erzeugt, wobei die Temperatur mit einem Tieftemperaturthermometer überwacht wurde.

Lösungsmittel wurden meist an einem handelsüblichen Rotationsverdampfer (*Rotavapor RE III*) entfernt, die Trocknung wurde im Anschluss daran im Hochvakuum vorgenommen. Besonders luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Proben sowie Reaktionsansätze mit besonders hochsiedenden Lösemitteln wurden an einer Hochvakuumapparatur vom Lösungsmittel befreit, wobei die Vakuumpumpe durch zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff vor Lösemitteldämpfen geschützt wurde.

Produktgemische wurden – sofern möglich – mittels Säulenchromatographie aufgetrennt. Dazu wurde ein mit einer Frittenplatte versehenes Glasrohr mit dem entsprechenden Säulenmaterial gefüllt. Die Produktmischung wurde auf das aufgeschlammte Säulenmaterial aufgetragen und durch Verwendung zunehmend polarer Lösungsmittelgemische am unteren Ende der Säule in einzelnen Komponenten eluiert, die gesondert aufgefangen und weiterverwendet wurden. Durch Anschluss der verschließbaren Säule über einen Druckminderer an eine Argon-Druckgasflasche wurde eine höhere Geschwindigkeit bei der Auftrennung des Gemischs erreicht. Als Säulenmaterial wurde Kieselgel (Silica; 0.035-0.070 mm, 60 Å, *Acros*) und Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90, *Merck*) verwendet.

Folgende Praktikanten beziehungsweise Bachelorstudenten waren an den Synthesen beteiligt: Zhen Zhang, Harald Budde, Hajnalka Schneider und Anne Schulz. Ihnen sei für ihre Mithilfe herzlich gedankt!

4.1.3 Charakterisierung der Verbindungen

4.1.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

- *Jeol eclipse 400*
- *Jeol EX-400*
- *Jeol GSX-270*

Grundlage für die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Atompositionen waren HMBC- und HMQC-Spektren. Wurden keine 2D-Spektren gemessen, verlief die Zuordnung – sofern erkennbar – über das Kopplungsmuster und Bezug nehmend auf die Signalzuordnung des jeweiligen nicht funktionalisierten Pyridylmetalloccens. Die Unterscheidung der α - und β -Protonen des pyridylsubstituierten Cyclopentadienylrings von 2-Pyridylferrocen gelang mittels Deuterierung in *ortho*-Position zum Pyridylring.

Das deuterierte Lösungsmittel (^{13}C -NMR) beziehungsweise Spuren des undeuterierten Lösungsmittels (^1H -NMR) dienen als Referenz für die chemische Verschiebung. Als Referenzwerte wurden verwendet:

- CHCl_3 : 7.27 ppm (^1H -NMR), 77.23 ppm (^{13}C -NMR).
- CHDCl_2 : 5.32 ppm (^1H -NMR), 54.00 ppm (^{13}C -NMR).
- CHD_2CN : 1.94 ppm (^1H -NMR), 1.39 ppm (^{13}C -NMR).
- $\text{CHD}_2\text{-SO-CD}_3$: 2.50 ppm (^1H -NMR), 39.51 ppm (^{13}C -NMR).

Die Messungen wurden von Peter Mayer und Christine Neumann durchgeführt.

4.1.3.2 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Analysen wurden mit folgenden Geräten gemessen:

- *Finnigan MAT 90*
- *Jeol Mstation 700*

Es wurden – je nach Beschaffenheit der Probe – die Analysemethoden FAB^+ (*fast atom bombardement*), DEI^+ (*desorption electron ionisation*) und DCI^+ (*desorption chemical ionisation*) verwendet.

Bei der Charakterisierung der Verbindungen ist jeweils die Massezahl des intensivsten Peaks des gemessenen Isotopenmusters angegeben.

Die Messungen wurden von Armin Andres, Brigitte Breitenstein und Sonja Kosak durchgeführt.

4.1.3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Metallcarbonyle wurden mit einem *Jasco FT/IR 460 Plus* Spektrometer (Diamant-ATR) aufgenommen. Sowohl feste wie auch ölige Proben wurden direkt auf der Diamant-ATR-Zelle vermessen.

Die Analyse von 2-Pyridylcyrheten wurde von Frau Sokoll an einem *Bruker IFS 66v/S* (KBr) in Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Die Verbindung wurde als KBr-Pressling eingesetzt. Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

4.1.3.4 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden auf den Geräten *Bruker-Nonius Kappa CCD* und *Oxford XCalibur 3* durchgeführt, wobei die Messungen mit Mo- K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073$ Å erfolgten. Die Kristalle wurden an einem Glasstab fixiert und zur Messung auf 173(3) K gekühlt. Mit dem Programm *ABSPACK*^[103] wurde eine *multi-scan*-Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden mithilfe des Programms *SIR-97*^[104] gelöst, das im *WINGX*-Programmpaket^[105] integriert ist. Die Strukturverfeinerungen erfolgten mit dem Programm *SHELX-97*^[106], das ebenso Teil des *WINGX*-Programmpakets ist.

Die Vermessung der Einkristalle wurde von Dr. Peter Mayer und Sandra Albrecht durchgeführt, die Strukturen wurden im Anschluss von Prof. Dr. Karlheinz Sünkel berechnet.

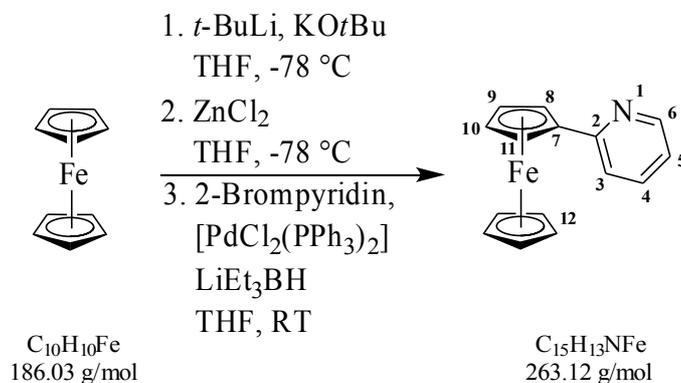
4.1.3.5 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Departments an den Geräten *Heraeus Elementar Vario EL* (C, H, N, S), *Heraeus Elementar vario micro cube* (C, H, N, S) und *Metrohm 888 Titrand* (Cl, Br) von Robert Eicher und Susanne Sauerer durchgeführt.

4.2 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Pyridylmetallocene

4.2.1 Pyridylferrocene

4.2.1.1 Darstellung von 2-Pyridylferrocen



Eine Lösung aus 4.46 g (24.0 mmol) Ferrocen und 0.36 g (3.2 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 240 mL Tetrahydrofuran wird bereitet. Bei -78 °C erfolgt die tropfenweise Zugabe von 28.2 mL 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan (entsprechend 48.0 mmol *tert*-Butyllithium). Nach einer Stunde wird eine Lösung aus 6.54 g (48.0 mmol) Zinkchlorid in 120 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Lösung wird nach fünf Minuten auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Die Zugabe einer Suspension aus 2.4 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 2.4 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 1.39 g (1.98 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 60 mL Tetrahydrofuran führt zu einer schwarzen Suspension. Nach dem Zutropfen von 5.69 mL (59.7 mmol) 2-Brompyridin wird der Ansatz 25 Stunden gerührt. Die Suspension wird mit 150 mL 2.5 M Natriumhydroxidlösung versetzt, wodurch ein Zweiphasengemisch erhalten wird. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird ein orange-roter Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird.

Das gewünschte Produkt wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:2 eluiert. Entfernen des Lösungsmittels erbringt 2-Pyridylferrocen als orange-roten Feststoff (5.45 g, 20.7 mmol, 86 %).

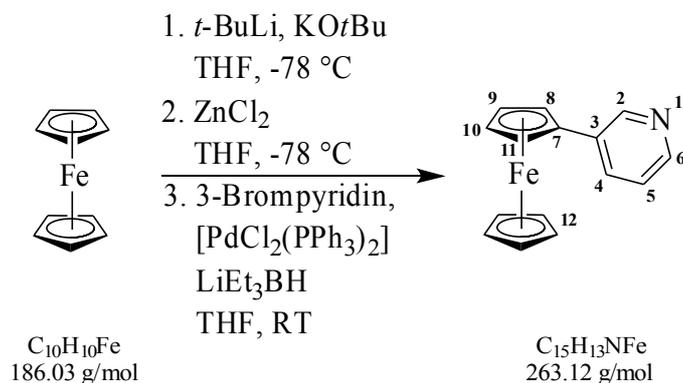
¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	8, 11	9, 10	12
7.60 (m, 1H)	7.43 (m, 1H)	7.09 (m, 1H)	8.52 (m, 1H)	4.95 (s, 2H)	4.43 (s, 2H)	4.07 (s, 5H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9,10	12
159.4	120.7	136.3	120.3	149.4	83.7	70.2	67.5	69.8

4.2.1.2 Darstellung von 3-Pyridylferrocen



Eine Lösung aus 0.74 g (4.0 mmol) Ferrocen und 0.06 g (0.53 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 40 mL Tetrahydrofuran wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 4.7 mL 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan (entsprechend 8.0 mmol *tert*-Butyllithium) versetzt. Nach einer Stunde erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 1.09 g (8.0 mmol) Zinkchlorid in 20 mL Tetrahydrofuran und die Reaktionsmischung wird nach weiteren fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt.

Eine Suspension aus 0.40 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.40 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.23 g (0.33 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 10 mL Tetrahydrofuran und anschließend 0.95 mL (10 mmol) 3-Brompyridin werden zugegeben und die Reaktionsmischung rührt für 24 Stunden.

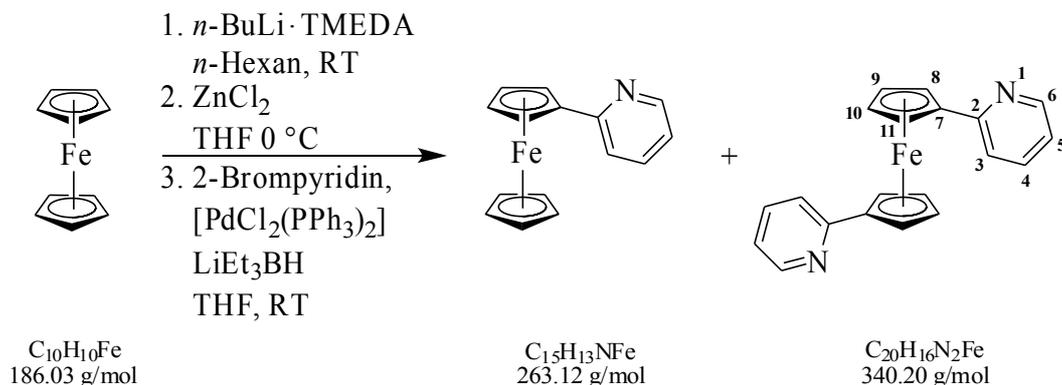
Zugabe von 25 mL 2.5 M wässriger Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigte organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orange-gelber Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Eduktreste werden mit *iso*-Hexan und Gemischen aus *iso*-Hexan und Chloroform, die Produktfraktion wird mit Chloroform eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt zunächst nur stark verunreinigt erhalten, kann aber mit *iso*-Hexan aus dem Gemisch extrahiert werden und verbleibt nach dem Entfernen des *iso*-Hexans als orangefarbener Feststoff (0.60 g, 2.3 mmol, 57 %).

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	4	5	6	8, 11	9, 10	12
8.76 (m, 1H)	7.74 (m, 1H)	7.22 (m, 1H)	8.44 (m, 1H)	4.68 (m, 2H)	4.38 (m, 2H)	4.07 (s, 5H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9,10	12
147.7	135.7	123.5	133.2	147.2	81.9	69.7	66.7	69.9

4.2.1.3 Darstellung von 1,1'-Bis-(2-pyridyl)-ferrocen^[25]

Zu einer Lösung aus 6.0 mL (4.6 g, 40 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin in 20 mL Hexan werden 25 mL 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 40 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach zehn Minuten erfolgt die langsame Zugabe einer Lösung aus 2.97 g (16.0 mmol) Ferrocen in 100 mL Hexan.

Das Lösungsmittel wird nach sechs Stunden entfernt, der braune Rückstand in 100 mL Tetrahydrofuran aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe einer Lösung aus 4.36 g (32.0 mmol) Zinkchlorid in 60 mL Tetrahydrofuran wird die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und mit einer Suspension aus 1.6 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 1.6 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.56 g (0.80 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 40 mL Tetrahydrofuran versetzt. Im Anschluss werden 3.8 mL (40 mmol) 2-Brompyridin zugetropft.

Nach 25 Stunden wird durch Zugabe von 100 mL 2.5 M Natriumhydroxidlösung ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird drei Mal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt.

Der orange-rote Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgetrennt, wobei sowohl 2-Pyridylferrocen, als auch 1,1'-Bis-(2-pyridyl)-ferrocen erhalten wird.

2-Pyridylferrocen wird mit dem Gemisch *n*-Hexan/Chloroform = 2:1, 1,1'-Bis(2-pyridyl)-ferrocen mit Chloroform eluiert. 2-Pyridylferrocen wird als orange-roter Feststoff gewonnen (1.80 g, 6.84 mmol, 43 %), 1,1'-Bis(2-pyridyl)-ferrocen erhält man als rötliches Pulver (1.16 g, 3.41 mmol, 21%).

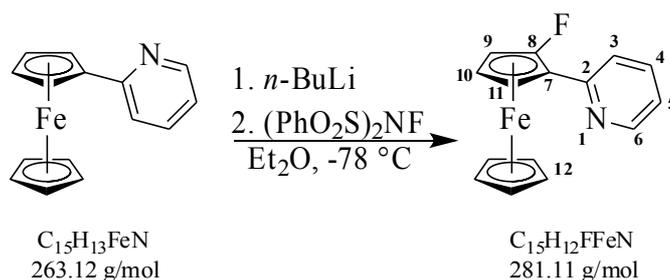
¹H-NMR, 270 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	8, 11	9, 10
7.36 (m, 2H)	7.07 (m, 2H)	7.00 (m, 2H)	8.37 (m, 2H)	4.84 (s, 4H)	4.33 (s, 4H)

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9, 10
157.6	120.4	136.0	120.3	149.4	85.2	71.4	68.6

4.2.1.4 Darstellung von 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 15 mL Diethylether werden 0.55 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.4 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.47 g (1.5 mmol) *N*-Fluorobis(phenylsulfonyl)amin werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach 15 Minuten auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur für weitere drei Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und ein rötlicher Rückstand wird erhalten, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 2:1 eluiert, dicht gefolgt von Resten des Edukts. Man erhält 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen als roten Feststoff (0.07 g, 0.25 mmol, 27 %). Ein Kristallisationsversuch in Diethylether/*iso*-Hexan bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbringt wenige Kristalle.

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.74 (m, 1H)	7.65 (m, 1H)	7.14 (m, 1H)	8.56 (m, 1H)	4.72 (m, 1H)	4.04 (m, 1H)	4.56 (m, 1H)	4.16 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 :

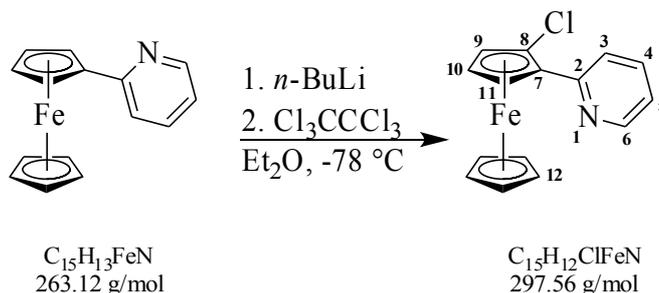
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
157.3	121.7	136.3	121.2	149.6	71.5	134.7	58.2	61.3	62.0	71.1	δ [ppm]
4.2	7.3	-	-	-	7.3	273.0	15.6	4.2	-	-	$J_{\text{F-C}}$ [Hz]

 $^{19}\text{F-NMR}$, 376 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]): -187.3 .

MS (DEI^+) m/z : 281.0 (M^+ , 100 %), 261.0 ($\text{M}^+ - \text{HF}$, 73 %), 204.1 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}$, 43 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FFeN}$: C 64.09 %, H 4.30 %, N 4.98 %; gefunden: C 64.12 %, H 4.57 %, N 5.00 %.

4.2.1.5 Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 0.60 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach 40 Minuten wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.36 g (1.5 mmol) Hexachlorethan werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach 15 Minuten auf Raumtemperatur gebracht und nach einer weiteren Stunde wird das Lösungsmittel entfernt. Ein orangefarbener Rückstand wird erhalten, der säulen-chromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit dem Gemisch *n*-Hexan/Chloroform = 2:1 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt es als orangefarbenes, zähes Öl (0.20 g, 0.67 mmol, 74 %). Ein Kristallisationsversuch bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether/*iso*-Hexan erbringt nur sehr wenige Kristalle.

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

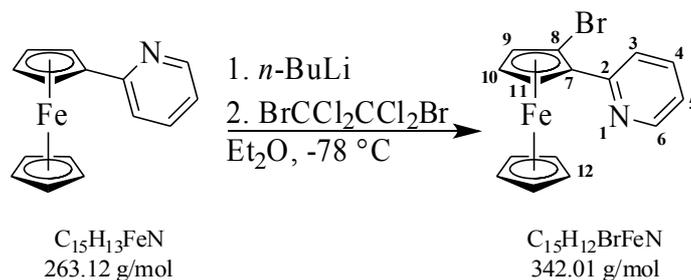
3	4	5	6	9	10	11	12
8.05 (m, 1H)	7.68 (m, 1H)	7.17 (m, 1H)	8.57 (m, 1H)	4.91 (s, 1H)	4.29 (s, 1H)	4.61 (s, 1H)	4.16 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
157.2	122.7	136.0	121.5	149.4	81.6	92.0	67.2	66.5	70.5	72.1

MS (DEI^+) m/z : 331.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FeN}^+$), 297.2 (M^+ , 60 %), 261.2 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 100 %), 141.1 ($\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{FeCp}$, 30 %).

4.2.1.6 Darstellung von 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 0.60 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach 40 Minuten wird der Ansatz auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus 0.49 g (1.5 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan in 5 mL Diethylether zugegeben. Nach 15 Minuten wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit Chloroform eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbenes, zähes Öl erhalten (0.24 g, 0.70 mmol, 77 %). Ein Kristallisationsversuch in Diethylether/*iso*-Hexan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbringt nur sehr wenige Kristalle.

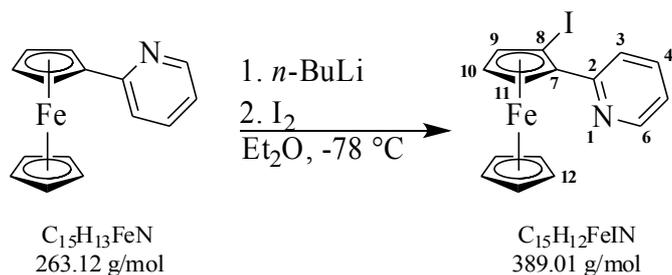
 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
8.09 (m, 1H)	7.67 (m, 1H)	7.18 (m, 1H)	8.58 (m, 1H)	4.92 (s, 1H)	4.34 (s, 1H)	4.63 (s, 1H)	4.16 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
157.3	123.0	135.8	121.5	149.3	83.2	78.2	67.9	67.9	72.9	72.4

4.2.1.7 Darstellung von 1-Iod-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 0.55 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.4 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach 15 Minuten wird auf -78°C gekühlt und eine Lösung aus 0.38 g (1.5 mmol) Iod in 5 mL Diethylether zugeführt. Die Reaktionsmischung wird nach 15 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 35 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene orangefarbene Rückstand wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt, wobei 1-Iod-2-(2-pyridyl)-ferrocen mit Chloroform eluiert wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als orangefarbenes, viskoses Öl erhalten (0.30 g, 0.77 mmol, 85 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

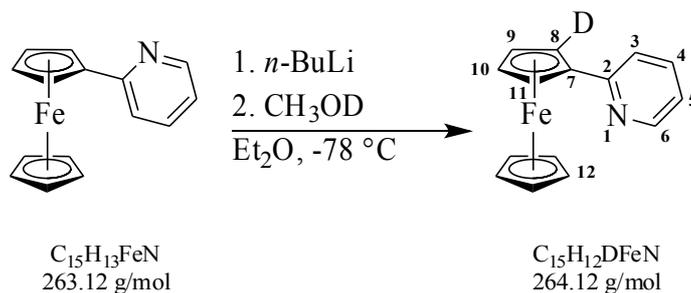
3	4	5	6	9	10	11	12
8.00 (m, 1H)	7.66 (m, 1H)	7.16 (m, 1H)	8.57 (m, 1H)	4.88 (s, 1H)	4.42 (s, 1H)	4.64 (s, 1H)	4.14 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
157.6	123.2	135.5	121.5	149.1	85.7	42.0	70.4	68.4	72.8	72.8

MS (DEI^+) m/z : 389.0 (M^+ , 100 %), 261.1 ($\text{M}^+ - \text{HI}$, 92 %), 56.0 (10 %).

4.2.1.8 Darstellung von 1-Deuterio-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 0.60 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Die Reaktionsmischung wird nach 15 Minuten auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.12 mL monodeuteriertes Methanol werden zugeführt. Nach 15 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren $3\frac{1}{2}$ Stunden erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels, wobei ein orange-roter Rückstand erhalten wird, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 2-Deuterio-1-(2-pyridyl)-ferrocen eluiert man mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Chloroform = 1:1. Das Produkt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orange-roter Feststoff erhalten (0.23 g, 0.87 mmol, 96 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

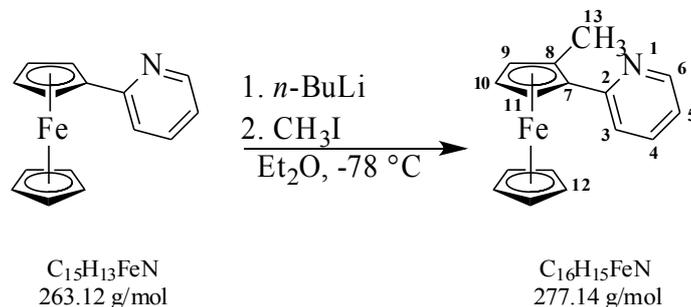
3	4	5	6	9, 10	11	12
7.58 (m, 1H)	7.42 (m, 1H)	7.07 (m, 1H)	8.52 (m, 1H)	4.41 (m, 2H)	4.93 (m, 1H)	4.06 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9,10	12
159.4	120.7	136.1	120.3	149.5	83.8	70.1	67.4	69.8

 $^2\text{H-NMR}$, 61 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]): 5.02.

4.2.1.9 Darstellung von 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether wird 1.0 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 2.5 mmol *n*-Butyllithium) zutropft. Die Reaktionsmischung wird nach 45 Minuten auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 0.14 mL (2.2 mmol) Iodmethan versetzt. Nach 30 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren zwei Stunden wird das Lösungsmittel entfernt. Der hierbei erhaltene rote Rückstand wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt, wobei 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen mit Dichlormethan eluiert wird und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als rotes, zähes Öl verbleibt (0.20 g, 0.72 mmol, 79 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3, 4	5	6	9	10	11	12	13
7.55-7.63 (m, 2H)	7.10 (m, 1H)	8.55 (m, 1H)	4.70 (m 1H)	4.23 (m, 1H)	4.28 (m, 1H)	4.00 (s, 5H)	2.35 (s, 3H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

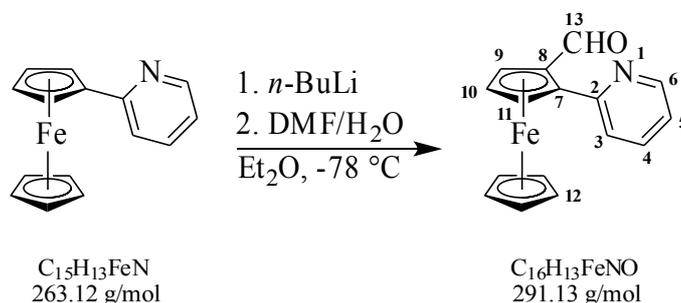
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
160.3	122.4	135.7	120.5	149.2	83.6*	83.8*	69.2	67.3	72.2	70.5	15.6

*Zuordnungen können auch vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 291.2 ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FeN}^+$, 5 %), 277.1 (M^+ , 100 %), 211.1 ($\text{M}^+-\text{Cp}-\text{H}$, 31 %), 155.1 ($\text{M}^+-\text{FeCp}-\text{H}$, 9 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeN}$: C 69.34 %, H 5.46 %, N 5.05 %; gefunden: C 68.26 %, H 5.82 %, N 4.65 %.

4.2.1.10 Darstellung von 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 0.60 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach 35 Minuten wird die Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.20 mL (2.9 mmol) Dimethylformamid werden zugegeben. Der Ansatz wird nach 15 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Zugabe von 10 mL Wasser führt zur Ausbildung von zwei Phasen. Der Diethylether wird im Vakuum entfernt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 20 mL Dichlormethan wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und der rote Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. Mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:2 wird die orangefarbene Produktfraktion erhalten und nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen als rotes Öl (0.20 g, 0.69 mmol, 75 %). Ein Kristallisationsansatz in Diethylether/*iso*-Hexan bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbringt nur sehr wenige Kristalle.

 ^1H -NMR, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3, 4	5	6	9, 11	10	12	13
7.51-7.70 (m, 2H)	7.16 (m, 1H)	8.54 (m, 1H)	5.08 (m, 2H)*	4.75 (m, 1H)*	4.21 (s, 5H)	10.79 (s, 1H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

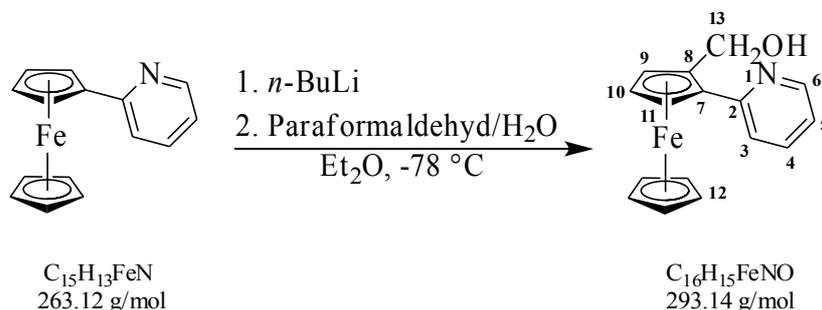
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
157.8	122.6	136.2	121.7	149.4	78.4	88.4	74.1*	70.1*	72.7*	71.4	195.9

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 319.2 ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FeNO}_2^+$), 291.2 (M^+ , 73 %), 263.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+-\text{CHO}$, 100 %), 198.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+-\text{CHO}-\text{Cp}$, 63 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FeNO}$: C 66.01 %, H 4.50 %, N 4.81 %; gefunden: C 65.44 %, H 5.06 %, N 4.58 %.

4.2.1.11 Darstellung von 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.50 g (1.9 mmol) 2-Pyridylferrocen in 20 mL Diethylether werden 2.1 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 5.3 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Die Reaktionsmischung wird nach einer Stunde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.18 g (6.0 mmol) Paraformaldehyd werden zugegeben. Nach 15 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Durch langsame Zugabe von 20 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Der Diethylether wird am Vakuum entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert. Die orange-rote, organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Entfernen des Lösungsmittels wird ein orangefarbener Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Mit Chloroform eluiert man 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen, das als orangefarbenes Öl erhalten wird (0.24 g, 0.82 mmol, 43 %). Ein Teil des Produkts ging bei der Aufarbeitung verloren.

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9, 11	10	12	13	OH
7.66 (m, 1H)	7.54 (m, 1H)	7.13 (m, 1H)	8.42 (m, 1H)	4.69 (m, 2H)	4.30 (m, 1H)	4.08 (s, 5H)	4.32-4.41 (m, 2H)	6.77 (s, 1H)

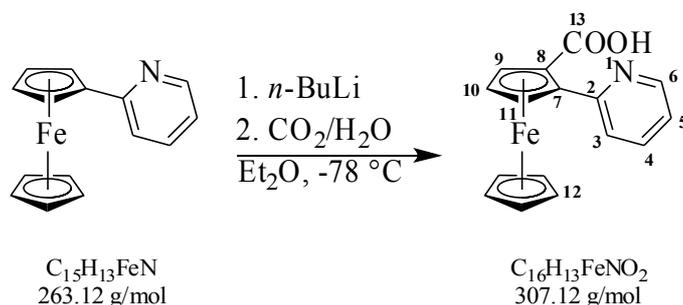
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
160.0	122.2	136.9	120.8	148.3	82.9	88.1	69.9	68.0	72.3	70.2	60.0

MS (DEI^+) m/z : 293.3 (M^+ , 100 %), 263.3 ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeN}^+$, 5 %), 228.2 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$, 94 %), 210.2 ($\text{M}^+ - \text{Cp} - \text{H}_2\text{O}$, 25 %), 198.2 ($[\text{M} + \text{H}]^+ - \text{Cp} - \text{CH}_2\text{OH}$, 8 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeNO}$: C 65.56 %, H 5.16 %, N 4.78 %; gefunden: C 65.32 %, H 5.54 %, N 4.54 %.

4.2.1.12 Darstellung von 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.50 g (1.9 mmol) 2-Pyridylferrocen in 20 mL Diethylether werden 2.1 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 5.3 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und ein Überschuss an Trockeneis zugegeben. Bei offenem Gefäß wird drei Stunden gerührt, wobei stetig Trockeneis nachgefüllt wird. Vorsichtige, tropfenweise Zugabe von Wasser führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Der Diethylether wird am Vakuum entfernt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die rote, organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt, wodurch ein roter Rückstand erhalten wird, der mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit Ethylacetat eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff. In Diethylether können bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Kristalle erhalten werden.

Eine Reaktionsausbeute wurde nicht bestimmt, da während der Aufarbeitung ein beträchtlicher Teil des Produkts verloren ging.

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12	13
7.66 (m, 1H)	7.83 (m, 1H)	7.31 (m, 1H)	8.44 (m, 1H)	5.41* (s, 1H)	4.72* (s, 1H)	5.02* (s, 1H)	4.17 (s, 5H)	18.25 (s, 1H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
158.5	121.8*	139.2	121.5*	145.5	78.4*	73.8*	72.3*	71.4*	77.4*	71.9	172.3

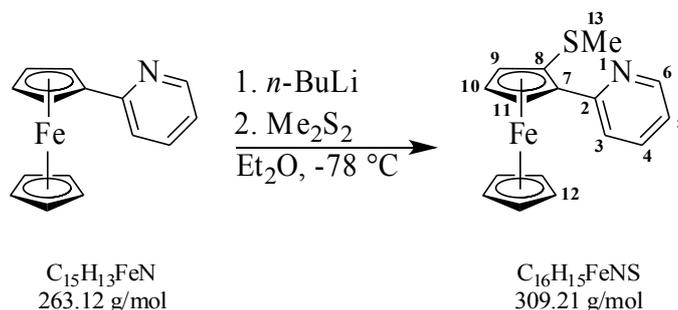
*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) m/z : 308.3 ($\text{M}^+ + \text{H}$).

MS (FAB⁻) m/z : 307.2 (M^-).

CHN berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FeNO}_2$: C 62.57 %, H 4.27 %, N 4.56 %; gefunden: C 61.97 %, H 4.16 %, N 4.58 %.

4.2.1.13 Darstellung von 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.24 g (0.91 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Diethylether werden 1.0 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 2.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0.27 mL (3.0 mmol) Dimethyldisulfid werden zugegeben. Der Reaktionsansatz wird nach zehn Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Entfernen des Lösungsmittels führt zu einem orange-braunen Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbenes, viskoses Öl (0.19 g, 0.61 mmol, 68 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12	13
8.17 (m, 1H)	7.63 (m, 1H)	7.11 (m, 1H)	8.54 (m, 1H)	4.97 (m, 1H)	4.37 (m, 1H)	4.49 (m, 1H)	4.09 (s, 5H)	2.27 (s, 3H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

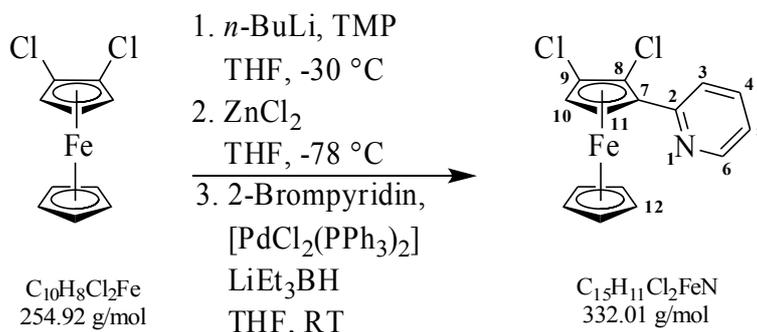
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
158.5	122.5	135.7	121.0	149.0	83.3*	85.2*	69.6	68.6	73.3	71.1	20.1

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB^+) m/z : 307.3 (M^+), 263.3 ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeN}^+$).

CHN berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeNS}$: C 62.15 %, H 4.89 %, N 4.53 %, S, 10.37 %; gefunden:
C 61.92 %, H 4.97 %, N 4.52 %, S, 10.85 %.

4.2.1.14 Darstellung von 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen



3.4 mL 2.5 M *n*-Butyllösung in Hexan (entsprechend 8.5 mmol *n*-Butyllithium) werden bei -30 °C zu einer Lösung aus 1.4 mL (8.4 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 50 mL Tetrahydrofuran getropft. Die Lösung rührt bei 0 °C für 15 Minuten.

Bei -30 °C wird eine Lösung aus 2.02 g eines Gemischs aus circa 38 % Mono- und 62 % 1,2-Dichlorferrocen (entsprechend circa 8.4 mmol 1,2-Dichlorferrocen) in 50 mL Tetrahydrofuran zugegeben und nach drei Stunden bei -30 °C erfolgt bei -78 °C die Zugabe von 4.5 mL 1.9 M Zinkchloridlösung in 2-Methyl-tetrahydrofuran (entsprechend 8.6 mmol Zinkchlorid). Nach fünf Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde werden 1.4 mL (15 mmol) 2-Bromopyridin und eine Suspension aus 0.48 g (0.68 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) und 0.84 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.84 mmol Lithiumtriethylborhydrid) in 25 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionsmischung rührt für 20 Stunden.

Zugabe von 50 mL einer 2.5 M wässrigen Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt und der orangefarbene Rückstand wird säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. 1,2-Dichlor-3-(2-pyridyl)-ferrocen wird mit Dichlormethan eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbenes, viskoses Öl, das sich als instabil erweist.

¹H-NMR, 270 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	10	11	12
8.04 (m, 1H)	7.69 (m, 1H)	7.19 (m, 1H)	8.57 (m, 1H)	4.89* (m, 1H)	4.64* (m, 1H)	4.20 (s, 5H)

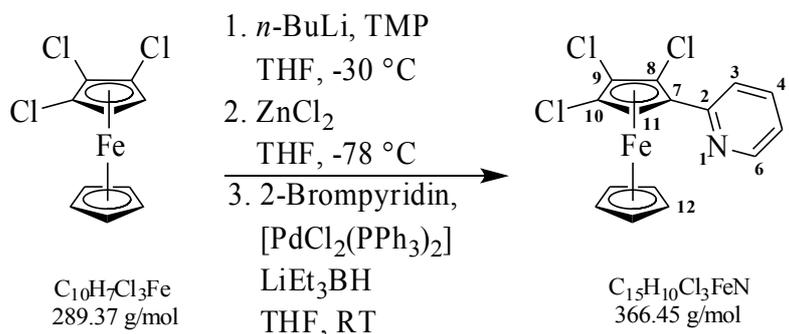
*Zuordnungen können vertauscht sein.

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
156.2	122.5*	136.1	121.9*	149.5	79.8	110.2	92.9	66.5*	64.0*	74.3

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.2.1.15 Darstellung von 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen



Bei -30 °C wird eine Lösung aus 0.25 mL (1.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 10 mL Tetrahydrofuran mit 0.60 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Die Lösung rührt bei 0 °C für 15 Minuten.

Eine Lösung aus 0.43 g (1.5 mmol) 1,2,3-Trichlorferrocen in 10 mL Tetrahydrofuran wird bei -30 °C zugetropft. Nach drei Stunden bei -30 °C erfolgt bei -78 °C die Zugabe einer Lösung aus 0.21 g (1.5 mmol) Zinkchlorid in 5 mL Tetrahydrofuran. Der Reaktionsansatz wird nach fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde werden 0.25 mL (2.6 mmol) 2-Brompyridin und eine Suspension aus 0.08 g (0.11 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) und 0.15 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.15 mmol Lithiumtriethylborhydrid) in 5 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionsmischung rührt für 20 Stunden.

Durch Zugabe von 10 mL 2.5 M wässrige Natriumhydroxidlösung wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Über Magnesiumsulfat wird die vereinigte organische Phase getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orange-brauner Rückstand, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Die Produktfraktion wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:1 eluiert. 1,2,3-Trichlor-4-(2-pyridyl)-ferrocen wird durch Entfernen des Lösungsmittels als gelb-braunes Öl erhalten, ist allerdings mit 2-Brompyridin verunreinigt und instabil. In Diethylether/*iso*-Hexan werden bei -32 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

¹H-NMR, 270 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

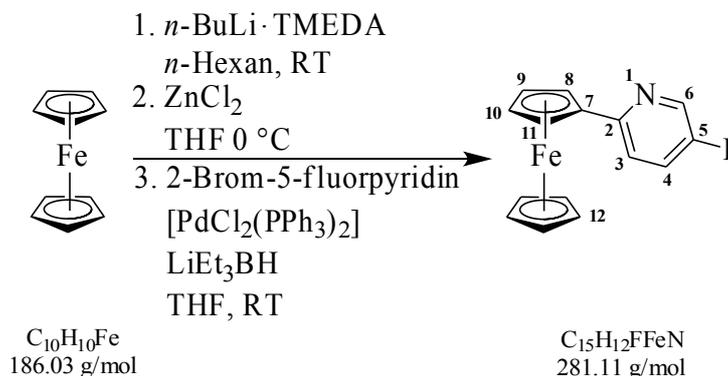
3	4	5	6	11	12
7.97 (m, 1H)	7.68 (m, 1H)	verdeckt	8.57 (m, 1H)	5.25 (s, 1H)	4.24 (s, 5H)

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
155.0	122.6*	136.2	122.2*	149.7	fehlt	92.1*	89.9*	89.0*	64.1	76.4

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.2.1.16 Darstellung von [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen



Eine Lösung aus 0.85 mL (5.7 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin in 3 mL Hexan wird mit 3.55 mL 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 5.7 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Nach zehn Minuten erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.43 g (2.3 mmol) Ferrocen in 20 mL Hexan. Das Lösungsmittel wird nach sechs Stunden entfernt und der Rückstand in 18 mL Tetrahydrofuran wieder aufgenommen. Bei 0 °C wird eine Lösung aus 0.63 g (4.6 mmol) Zinkchlorid in 12 mL Tetrahydrofuran zugeführt und die Reaktionsmischung im Anschluss bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Nach Zugabe einer Suspension aus 0.20 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.20 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.12 g (0.17 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 6 mL Tetrahydrofuran werden der Reaktionsmischung 1.0 g (5.7 mmol) 2-Brom-5-fluorpyridin zugegeben. Die dunkle Suspension rührt 25 Stunden.

Durch Zugabe von 15 mL 2.5 M wässriger Natriumhydroxidlösung wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Über Magnesiumsulfat wird die vereinigte organische Phase getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Verbliebenes Ferrocen wird mit Hexan entfernt, [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen eluiert man mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Chloroform = 1:1. Polarere Laufmittelgemische erbringen unter anderem geringe Mengen des 1,1'-disubstituierten Ferrocens. [2-(5-Fluor)-pyridyl]-ferrocen wird als orangefarbener Feststoff erhalten (0.25 g, 0.89 mmol, 39 %). Ein Kristallisationsversuch in *iso*-Hexan bei -32 °C erbringt zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

¹H-NMR, 270 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	6	8, 11	9, 10	12
7.39 (m, 1H)	7.32 (m, 1H)	8.36 (m, 1H)	4.89 (s, 2H)	4.42 (s, 2H)	4.08 (s, 5H)

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CDCl₃:

2	3	4	5	6	7	8, 11	9,10	12	
159.1	120.8	123.2	156.1	137.5	83.6	70.3	67.6	70.0	δ [ppm]
-	4.1	18.7	99.7	22.9	-	-	-	-	<i>J</i> _{F-C} [Hz]

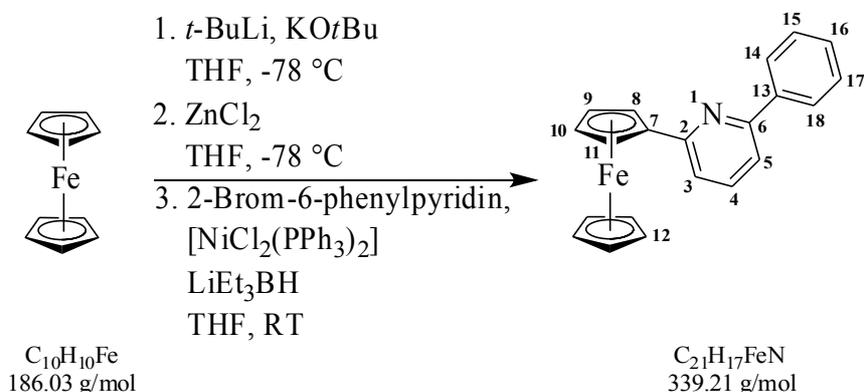
¹⁹F-NMR, 254 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]): -131.3.

MS (DEI⁺) *m/z*: 281.0 (M⁺, 100%), 216.0 (M⁺-Cp, 30 %).

CHN berechnet für C₁₅H₁₂FFeN: C 64.09 %, H 4.30 %, N 4.98 %; gefunden: C 64.71 %, H 4.79 %, N 4.98 %.

N 4.71 %.

4.2.1.17 Darstellung von [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen



Zu einer Lösung aus 0.23 g (1.24 mmol) Ferrocen und 0.025 g (0.23 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat in 13 mL Tetrahydrofuran werden bei -78 °C 1.5 mL 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan (entsprechend 2.6 mmol *tert*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird eine Lösung aus 0.34 g (2.5 mmol) Zinkchlorid in 9 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Eine Suspension aus 0.13 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.13 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.06 g (0.09 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-nickel(II) in 5 mL Tetrahydrofuran wird zugesetzt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.29 g (1.2 mmol) 2-Brom-6-phenylpyridin in 5 mL Tetrahydrofuran. Der Reaktionsansatz rührt für 20 Stunden.

Langsame Zugabe von 8.5 mL 2.5 M wässriger Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Über Magnesiumsulfat werden die vereinigten organischen Phasen getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Überschüssiges Ferrocen wird mit *iso*-Hexan/Dichlormethan = 5:1, [2-(6-Phenyl)-pyridyl]-ferrocen mit Dichlormethan eluiert. Das Produkt wird als orange-rotes, viskoses Öl erhalten, das sich über Nacht verfestigt (0.16 g, 0.47 mmol, 38 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan können bei -32 °C Einkristalle erhalten werden.

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	8, 11	9, 10	12	14, 18	15, 16, 17
7.64 (m, 1H)	7.44 (m, 1H)	7.33 (m, 1H)	5.13 (s, 2H)	4.50 (s, 2H)	4.15 (s, 5H)	8.12 (m, 2H)	7.46-7.59 (m, 3H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9, 10	12	13	14, 18	15, 17	16
156.5*	118.6	136.7	117.2	159.1*	85.2	70.5	68.2	70.4	139.8	127.1	128.8	129.0

*Zuordnungen können vertauscht sein.

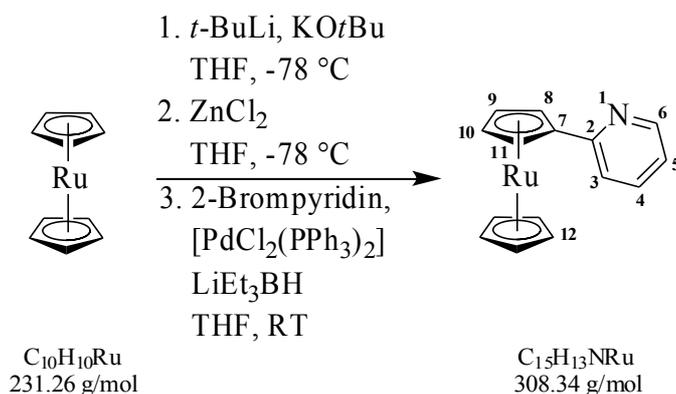
MS (FAB⁺) m/z: 339.2 (M⁺).

CHN berechnet für C₂₁H₁₇FeN: C 74.36 %, H 5.05 %, N 4.13 %; gefunden: C 74.69 %, H 5.18 %, N 4.71 %.

N 4.13 %.

4.2.2 Pyridylruthenocene

4.2.2.1 Darstellung von 2-Pyridylruthenocen



Einer Lösung aus 0.50 g (2.2 mmol) Ruthenocen und 0.03 g (0.3 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 65 mL Tetrahydrofuran werden bei -78 °C 2.6 mL 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan (entsprechend 4.4 mmol *tert*-Butyllithium), auf zehn Minuten verteilt, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 26 Minuten gerührt, danach erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.59 g (4.3 mmol) Zinkchlorid in 11 mL Tetrahydrofuran. Nach fünf Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt.

Eine Suspension aus 0.19 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.19 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.11 g (0.16 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 6 mL Tetrahydrofuran wird zugegeben. Der dunklen Reaktionsmischung werden anschließend 0.5 mL (5.1 mmol) 2-Brompyridin zugetropft, danach rührt diese für 25 Stunden.

Zugabe von 15 mL 2.5 M wässriger Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung von zwei Phasen. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orange-gelber Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Als Eluent werden zunehmend polare Gemische aus *iso*-Hexan und Chloroform verwendet, wobei die Produktfraktion mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Chloroform = 1:2 erhalten wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt 2-Pyridylruthenocen als gelber Feststoff (0.25 g, 0.81 mmol, 37 %).

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	8, 11	9, 10	12
7.52 (m, 1H)	7.34 (m, 1H)	7.03 (m, 1H)	8.45 (m, 1H)	5.30 (m, 2H)	4.74 (m, 2H)	4.47 (s, 5H)

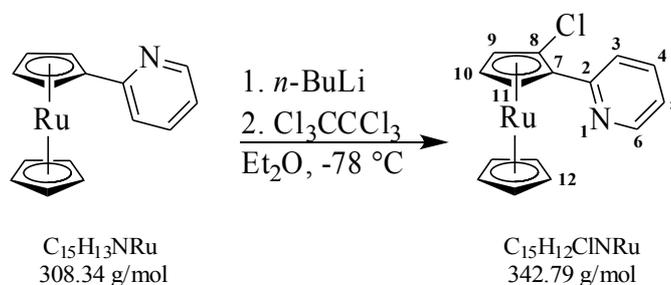
¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9, 10	12
158.3	120.8	136.0	120.2	149.1	88.2	71.7	69.7	71.6

MS (FAB⁺) *m/z*: 309.3 (M⁺), 244.2 (M⁺-Cp).

CHN berechnet für $C_{15}H_{13}NRu$: C 58.43 %, H 4.25 %, N 4.54 %; gefunden: C 57.42 %, H 4.36 %, N 4.41 %.

4.2.2.2 Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen



Zu einer Lösung aus 0.31 g (1.0 mmol) 2-Pyridylruthenocen in 10 mL Diethylether werden 1.0 mL 2.5 M *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 2.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird auf $-78\text{ }^{\circ}C$ gekühlt und eine Lösung aus 0.52 g (2.2 mmol) Hexachlorethan in 5 mL Diethylether wird zugegeben. Nach fünf Minuten wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere zwei Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Als Eluent werden zunehmend polare Gemische aus *iso*-Hexan und Chloroform verwendet, wobei die Produktfraktion mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Chloroform = 1:2 erhalten wird. 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff (0.28 g, 0.82 mmol, 81 %). In *iso*-Hexan/Diethylether werden bei $-32\text{ }^{\circ}C$ einige Einkristalle erhalten.

1H -NMR, 270 MHz, $CDCl_3$ (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.89 (m, 1H)	7.63 (m, 1H)	7.14 (m, 1H)	8.53 (m, 1H)	5.22 (m, 1H)	4.62 (m, 1H)	5.03 (m, 1H)	4.58 (s, 5H)

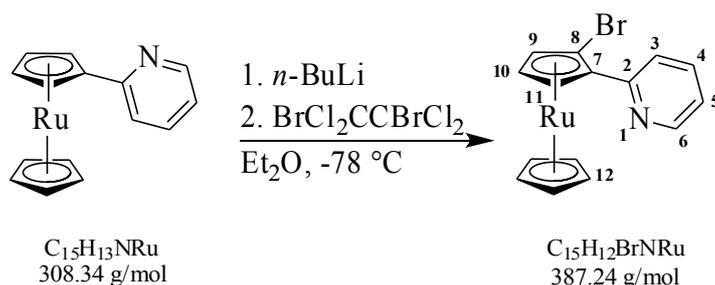
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 68 MHz, $CDCl_3$ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
156.3	123.6	135.8	121.7	149.2	86.3	106.2	70.2	69.1	73.0	73.9

MS (DEI⁺) *m/z*: 377.0 ($C_{15}H_{11}Cl_2NRu^+$, 9 %), 343.0 (M^+ , 100 %), 307.1 ($M^+ - HCl$, 63 %), 278.0 ($M^+ - Cp$, 10 %).

CHN berechnet für $C_{15}H_{12}ClRuN$: C 52.56 %, H 3.53 %, N 4.09 %, Cl 10.34 %; gefunden: C 52.59 %, H 3.70 %, N 3.84 %, Cl 10.65 %.

4.2.2.3 Darstellung von 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen



Zu einer Lösung aus 0.28 g (0.91 mmol) 2-Pyridylruthenocen in 10 mL Diethylether werden 0.55 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.4 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach 30 Minuten wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus 0.46 g (1.4 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan in 5 mL Diethylether wird zugegeben. Nach fünf Minuten wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Zunehmend polare Gemische aus *iso*-Hexan und Dichlormethan dienen als Eluenten, 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:2 erhalten und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber, teilweise kristalliner Feststoff, der für eine Kristallstrukturanalyse verwendet werden konnte. Es wurde versäumt, eine Reaktionsausbeute zu bestimmen.

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.91 (m, 1H)	7.63 (m, 1H)	7.15 (m, 1H)	8.53 (m, 1H)	5.20 (m, 1H)	4.66 (m, 1H)	5.04 (m, 1H)	4.58 (s, 5H)

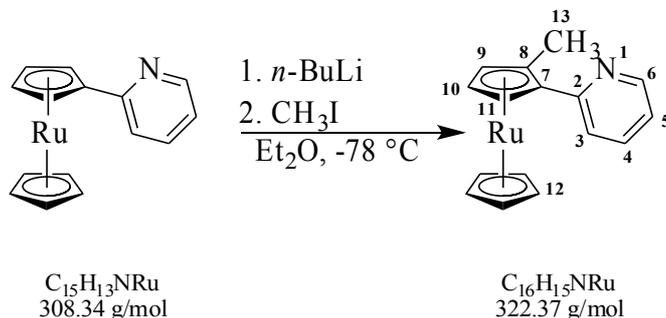
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
156.4	124.0	135.8	121.7	149.1	88.9	78.2	70.9	70.5	75.2	74.3

MS (DEI^+) m/z : 466.6 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NRu}^+$, 2 %), 388.8 (M^+ , 100 %), 306.9 (M^+-Br , 99 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrNRu}$: C 46.52 %, H 3.12 %, N 3.62 %; gefunden: C 46.93 %, H 3.23 %, N 3.59 %.

4.2.2.4 Darstellung von 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen



Einer Lösung aus 0.28 g (0.91 mmol) 2-Pyridylruthenocen in 10 mL Diethylether werden 0.5 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 1.3 mmol *n*-Butyllithium) zugetropft. Nach 30 Minuten werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.14 mL (2.2 mmol) Iodmethan zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird nach fünf Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orange-brauner Feststoff, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:1 eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten (0.25 g, 0.78 mmol, 85 %).

 ^1H -NMR, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3, 4	5	6	9	10	11	12	13
7.49-7.58 (m, 2H)	7.07 (m, 1H)	8.50 (m, 1H)	5.03 (m, 1H)	4.69* (m, 1H)	4.57* (m, 1H)	4.45 (s, 5H)	2.28 (s, 3H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

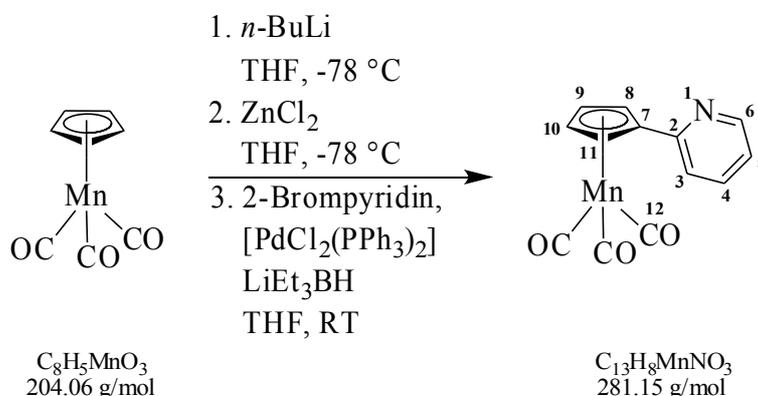
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
159.2	123.5	135.7	120.8	148.9	89.7*	87.1*	71.8	69.4	74.4	72.2	15.6

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.2.3 Pyridylcymantrene

4.2.3.1 Darstellung von 2-Pyridylcymantren



Unter Lichtausschluss werden zu einer Lösung aus 1.0 g (4.9 mmol) Cymantren in 50 mL Tetrahydrofuran bei -78 °C 2.2 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 5.5 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird eine Lösung aus 0.70 g (5.1 mmol) Zinkchlorid in 25 mL Tetrahydrofuran zugeführt und die Mischung rührt eine weitere Stunde. Nach Zugabe einer Suspension aus 0.5 mL 1 M Lithiumtriethylborhydridlösung in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.5 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.18 g (0.26 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 30 mL Tetrahydrofuran werden 0.5 mL (5.1 mmol) 2-Brompyridin zuge- tropft. Im Anschluss wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung rührt drei Tage. Zugabe von 50 mL 5 M wässriger Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung eines Zweiphasen- gemischs. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ver- bleibt ein gelber Rückstand, der säulenchromatographisch über Kieselgel aufgetrennt wird. Edukt- reste werden mit *iso*-Hexan, 2-Pyridylcymantren wird mit Chloroform eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird 2-Pyridylcymantren als gelbes Öl erhalten, das sich nach einigen Tagen verfestigt (1.07 g, 3.8 mmol, 78 %).

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	8, 11	9, 10
7.62 (s, 1H)	7.33 (s, 1H)	7.14 (s, 1H)	8.52 (s, 1H)	4.82 (s, 2H)	4.51 (s, 2H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

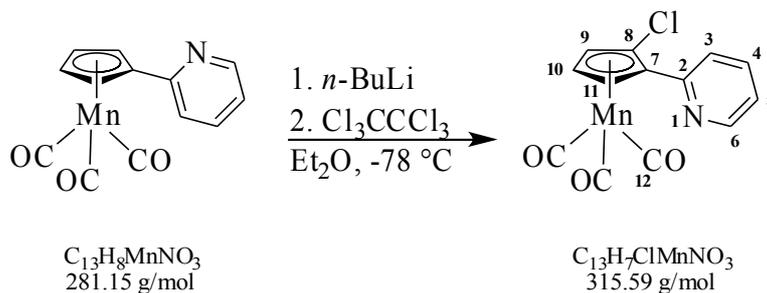
2	3	4	5	6	7	8, 11	9, 10	12
152.5	122.8	136.7	119.9	149.8	100.6	82.8	82.6	224.6

MS (DEI⁺) *m/z*: 281.1 (M⁺, 7 %), 197.1 (M⁺-3 CO, 100 %).

CHN berechnet für C₁₃H₈MnNO₃: C 55.54 %, H 2.87 %, N 4.98 %; gefunden: C 55.19 %, H 2.77 %, N 4.79 %.

IR (ATR): ν (CO) = 2012, 1904 cm⁻¹.

4.2.3.2 Darstellung von 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren



Einer Lösung aus 0.26 g (0.92 mmol) 2-Pyridylcymantren in 10 mL Diethylether werden unter Lichtausschluss bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.6 mL 2.5 M *n*-Butyllithium in Hexan (entsprechend 1.5 mmol *n*-Butyllithium) zugetropft. Nach einer Stunde erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.36 g (1.5 mmol) Hexachlorethan in 5 mL Diethylether. Nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und ein gelb-brauner Rückstand verbleibt, der mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Eduktreste werden mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:1 eluiert, 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-cymantren wird mit Dichlormethan erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als orange-gelbes Öl gewonnen (0.19 g, 0.60 mmol, 65 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11
7.85 (s, 1H)	7.68 (s, 1H)	7.20 (s, 1H)	8.56 (s 1H)	5.49 (s, 1H)	4.73 (s, 1H)	4.95 (s, 1H)

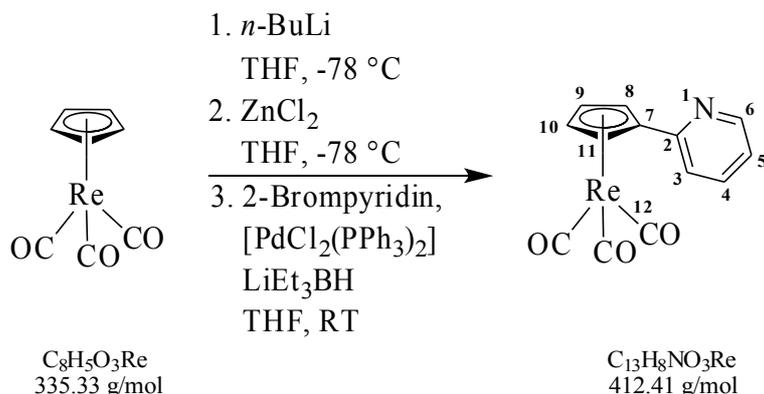
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
151.0	123.2	136.5	122.6	149.7	102.4	97.6	81.8*	79.9*	82.0*	223.7

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) *m/z*: 338.3 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 316.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 259.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+-2\text{ CO}$), 253.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+-\text{CO}-\text{Cl}$), 231.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+-3\text{ CO}$).

4.2.4 Darstellung von 2-Pyridylcyrhetren



Zu einer Lösung aus 0.73 g (2.2 mmol) Cyrhetren in 20 mL Tetrahydrofuran werden bei -78 °C 2.5 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 6.3 mmol *n*-Butyllithium) getropft. Nach einer Stunde wird eine Lösung aus 0.83 g (6.1 mmol) Zinkchlorid in 20 mL Tetrahydrofuran zugegeben und nach fünf Minuten wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Eine Suspension aus 0.25 mL 1 M Lithiumtriethylborhydrid in Tetrahydrofuran (entsprechend 0.25 mmol Lithiumtriethylborhydrid) und 0.08 g (0.11 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) in 10 mL Tetrahydrofuran und im Anschluss 0.25 mL (2.6 mmol) 2-Brompyridin werden zugegeben. Die Mischung rührt für 24 Stunden. Zugabe von 15 mL 2.5 M wässriger Natriumhydroxidlösung führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein grauer Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:1 wird eine Mischung aus Cyrhetren und 2-Pyridylcyrhetren erhalten. Bei -32 °C wird das Produkt auskristallisiert und abfiltriert. 2-Pyridylcyrhetren wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (0.58 g, 1.4 mmol, 64 %).

¹H-NMR, 400 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

3	4	5	6	8, 11	9, 10
7.67 (m, 1H)	7.37 (m, 1H)	7.19 (m, 1H)	8.54 (m, 1H)	6.10 (m, 2H)	5.45 (m, 2H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8, 11	9, 10	12
151.4	123.1	137.0	120.0	149.8	105.4	84.9	83.6	193.9

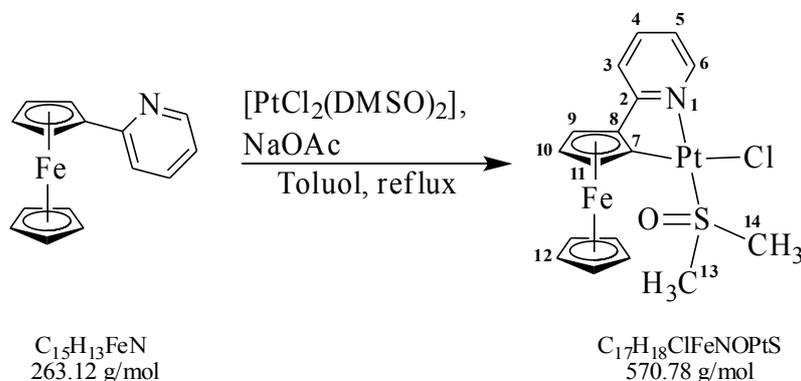
MS (DEI⁺) *m/z*: 413.0 (M⁺, 32 %), 385.0 (M⁺-CO, 62 %), 357.0 (M⁺-2 CO, 100 %), 329.0 (M⁺-3 CO, 61 %), 276.0 (C₆H₄ORe⁺, 18 %), 250.0 (C₃H₄Re⁺, 16 %).

CHN berechnet für C₁₃H₈NO₃Re: C 37.86 %, H 1.96 %, N 3.40 %; gefunden: C 37.79 %, H 1.87 %, N 3.44 %.

IR (KBr): ν (CO) = 2023, 1919 cm⁻¹.

4.3 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Platin(II)-Komplexe

4.3.1 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Einer Lösung aus 0.063 g (0.24 mmol) 2-Pyridylferrocen und 0.106 g (0.25 mmol) *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung refluxiert für vier Stunden.

Das Lösungsmittel wird entfernt und es verbleibt ein roter Rückstand, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als intensiv roter Feststoff erhalten (0.10 g, 0.18 mmol, 73 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten.

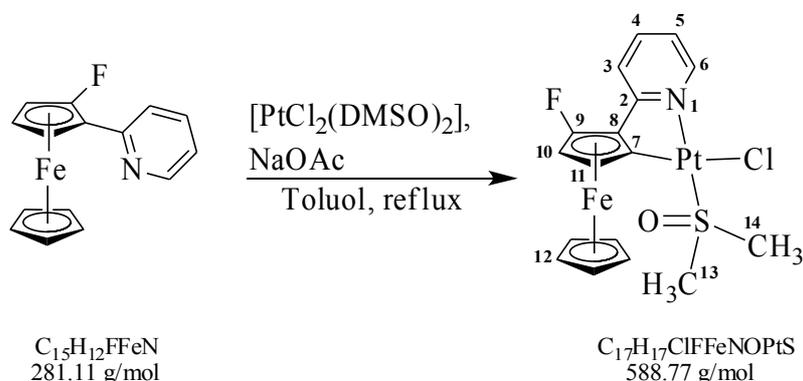
 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	9	10	11	12	13	14	
7.34 (m, 1H)	7.73 (m, 1H)	7.10 (m, 1H)	9.30 (m, 1H)	4.69 (m, 1H)	5.03 (m, 1H)	4.51 (m, 1H)	4.08 (s, 5H)	3.57 (m, 3H)	3.63 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	35.7	-	-	-	-	24.7	23.6	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
168.0	118.3	140.0	120.2	150.2	88.4	84.1	70.2	65.2	74.4	70.6	47.7	47.9	δ [ppm]
62.3	30.7	-	29.7	17.3	-	-	45.1	45.1	93.9	-	66.1	70.9	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

4.3.2 Darstellung von Chlorido-[3-fluor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Einer Lösung aus 0.040 g (0.14 mmol) 1-Fluor-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.065 g (0.15 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.040 g (0.30 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein roter Rückstand, der durch Säulenchromatographie über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-fluor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff erhalten (0.040 g, 0.068 mmol, 49 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan können bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	10, 11	12	13	14	
7.60 (m, 1H)	7.81 (m, 1H)	7.18 (m, 1H)	9.33 (m, 1H)	4.66–4.70 (m, 2H)	4.18 (s, 5H)	3.56 (m, 3H)	3.60 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	34.4	-	-	25.3	24.7	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

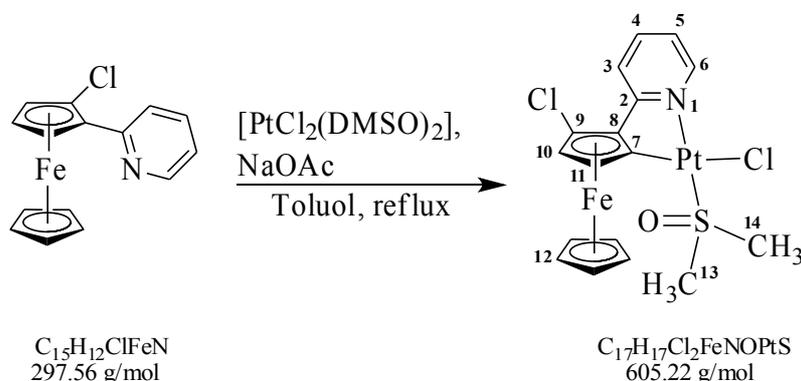
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
166.2	119.6	140.3	120.9	150.5	141.6	76.2	135.3	58.1	65.5	71.8	47.6	47.9	δ [ppm]
3.8	3.8	-	-	-	-	5.8	277.0	15.3	2.9	-	-	-	$J^{\text{C-F}}$ [Hz]
-	27.8	-	29.7	19.2	-	-	-	51.8	86.3	-	70.9	67.1	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

$^{19}\text{F-NMR}$, 254 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]): -190.6 .

MS (DEI^+) m/z : 754.9 ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Pt}^+$, 100 %), 632.8 ($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FFeNO}_2\text{PtS}_2^+$, 46 %), 588.9 (M^+ , 66 %), 554.8 ($[\text{M}+\text{H}]^+-\text{Cl}$, 67 %), 510.9 (M^+-DMSO , 95 %), 474.9 ($\text{M}^+-\text{Cl}-\text{DMSO}$, 36 %).

CHN berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClFFeNOPtS}$: C 34.68 %, H 2.91 %, N 2.38 %, S 5.45; gefunden: C 35.22 %, H 3.07 %, N 2.39 %, S 6.14 %.

4.3.3 Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Zu einer Lösung aus 0.074 g (0.25 mmol) 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol getropft. Die Reaktionsmischung wird für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein roter Rückstand, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und als intensiv rotes, zähes Öl erhalten (0.15 g, 0.25 mmol, 99 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	10	11	12	13	14	
8.00 (m, 1H)	7.81 (m, 1H)	7.19 (m, 1H)	9.38 (m, 1H)	4.74* (m, 1H)	4.96* (m, 1H)	4.13 (s, 5H)	3.55 (m, 3H)	3.59 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

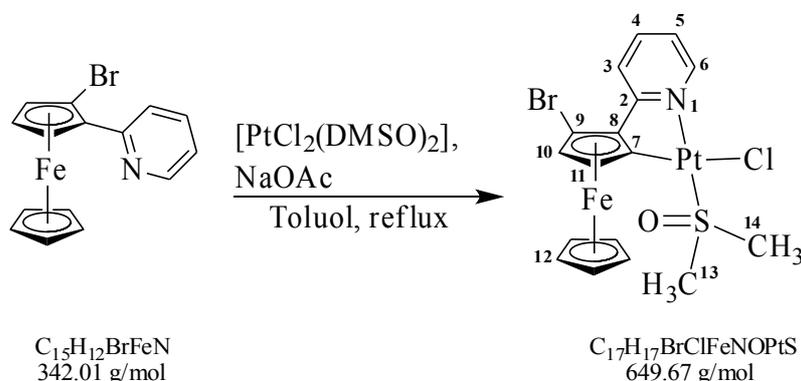
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
166.4	119.8	140.2	121.2	150.7	84.1*	81.5*	91.3	70.8	71.0	72.8	47.6	47.8	δ [ppm]
-	32.6	-	30.7	18.2	-	-	-	-	-	-	70.0	65.2	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) m/z : 605.2 (M^+), 571.0 ($C_{17}H_{18}ClFeNOPtS^+$), 527.0 ($M^+ - \text{DMSO}$), 491.0 ($M^+ - \text{DMSO} - \text{HCl}$).

CHN berechnet für $C_{17}H_{17}Cl_2FeNOPtS$: C 33.74 %, H 2.83 %, N 2.31 %, S 5.30 %; gefunden: C 34.07 %, H 3.01 %, N 2.19 %, S 5.10 %.

4.3.4 Darstellung von Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.086 g (0.25 mmol) 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird bereitet und eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zugetropft. Nach sechs Stunden Refluxieren wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Rückstand verbleibt, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Chloroform/Ethylacetat = 5:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als intensiv rotes Öl erhalten (0.11 g, 0.17 mmol, 68 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	10	11	12	13	14	
8.14 (m, 1H)	7.81 (m, 1H)	7.20 (m, 1H)	9.39 (m, 1H)	4.77* (m, 1H)	5.03* (m, 1H)	4.12 (s, 5H)	3.55 (m, 3H)	3.59 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	38.5	-	-	-	-	-	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

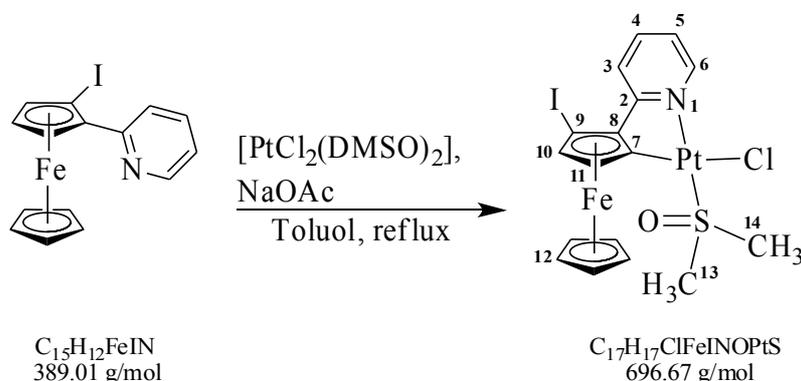
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
166.5	119.8	140.1	121.3	150.7	84.9*	82.4*	77.0	72.5	73.3	73.2	47.6	47.8	δ [ppm]
-	30.7	-	30.7	16.3	-	-	-	-	-	-	70.0	65.2	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) m/z : 728.9 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{ClFeNOPtS}^+$), 692.9 ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{FeNOPtS}^+$), 648.9 (M^+), 570.9 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$), 535.1 ($\text{M}^+ - \text{DMSO} - \text{Cl}$).

CHN berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrClFeNOPtS}$: C 31.43 %, H 2.64 %, N 2.16 %, S 4.94 %; gefunden: C 32.76 %, H 2.86 %, N 2.09 %, S 4.44 %.

4.3.5 Darstellung von Chlorido-[3-iod-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.097 g (0.25 mmol) 1-Iod-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt. Nach fünf Stunden Refluxieren wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-iod-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Chloroform/Ethylacetat = 2:1 eluiert und als intensiv roter Feststoff erhalten, der allerdings rasch unter Iodabspaltung in Chlorido-[3-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) zerfällt. In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3	4	5	6	10	11	12	13	14
8.27 (m, 1H)	7.82 (m, 1H)	7.20 (m, 1H)	9.40 (m, 1H)	4.79* (m, 1H)	5.13* (m, 1H)	4.08 (s, 5H)	3.85 (m, 3H)	3.88 (m, 3H)

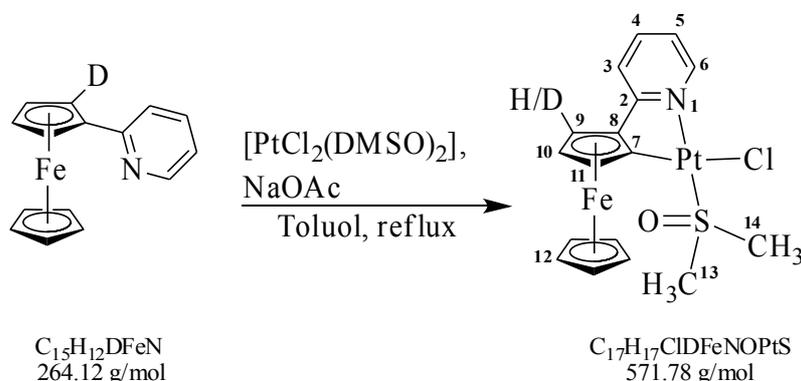
*Zuordnungen können vertauscht sein.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
166.7	121.0	139.7	121.3	150.8	91.3*	86.3*	39.0	78.3*	75.2*	73.7	48.0	48.2

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.3.6 Darstellung von Chlorido-[3-deuterio-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Einer Lösung aus 0.063 g (0.24 mmol) 1-Deuterio-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zugetropft. Nach vier Stunden Refluxieren wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 wird eine Mischung aus etwa 60 % Chlorido-[3-deuterio-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) und 40 % Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) eluiert (Summe der erhaltenen Isotope: 0.14 g; 0.24 mmol, 100 %).

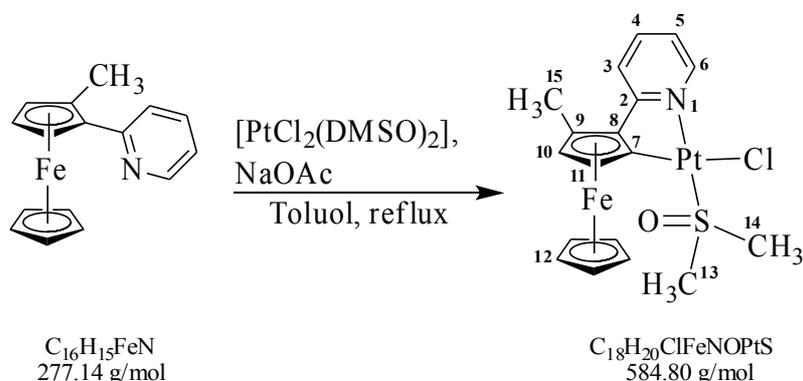
¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	9	10	11	12	13	14	
7.32 (m, 1H)	7.71 (m, 1H)	7.08 (m, 1H)	9.28 (m, 1H)	4.67 (m, 0.4H)	5.01 (m, 1H)	4.49 (m, 1H)	4.06 (s, 5H)	3.55 (m, 3H)	3.61 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	35.5	-	-	-	-	-	-	J ^{H-Pt} [Hz]

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂:

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
168.0	118.3	139.9	120.2	150.1	88.3	84.0	70.1	74.4	74.4	70.6	47.6	47.9	δ [ppm]
62.3	31.1	-	30.1	18.7	-	-	48.8	45.7	94.5	-	71.2	67.5	J ^{C-Pt} [Hz]

4.3.7 Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Einer Lösung aus 0.067 g (0.24 mmol) 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zugetropft. Nach vier Stunden Refluxieren wird das Lösungsmittel entfernt und der rote Rückstand mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgetrennt. Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als intensiv-roter Feststoff erhalten. In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	10	11	12	13	14	15	
7.55 (m, 1H)	7.75 (m, 1H)	7.11 (m, 1H)	9.38 (m, 1H)	4.91* (m, 1H)	4.44* (m, 1H)	4.01 (s, 5H)	3.56 (m, 3H)	3.61 (m, 3H)	2.34 (s, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	36.0	-	-	-	24.7	24.5	-	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

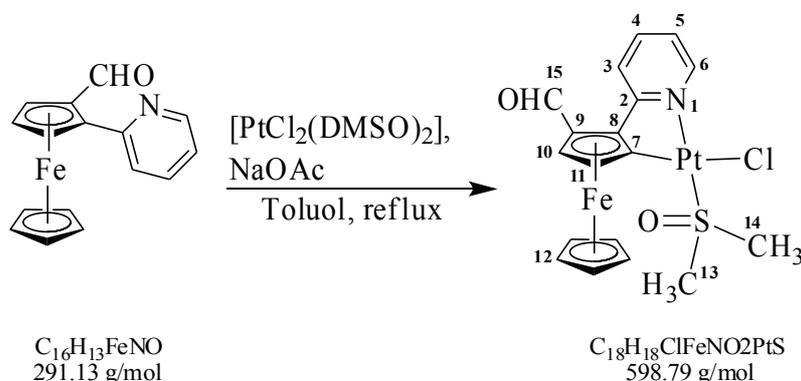
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
168.6	119.0	139.8	120.2	150.7	86.5*	82.5*	84.6*	73.5*	72.3*	71.2	47.7	47.9	15.6	δ [ppm]
65.2	32.6	-	29.7	15.3	70.0	44.1	-	-	-	-	70.9	65.2	-	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 628.8 ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FeNO}_2\text{PtS}_2^+$), 584.8 (M^+ , 75%), 506.8 ($\text{M}^+ - \text{DMSO}$, 100%), 468.9 ($[\text{M} + \text{H}]^+ - \text{DMSO} - \text{Cl}$, 42%).

4.3.8 Darstellung von Chlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.070 g (0.24 mmol) 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird bereitet und mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung refluxiert fünf Stunden. Das Lösungsmittel wird entfernt und der rote Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. Chlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff erhalten, der sich rasch in Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) zersetzt und nicht in Reinform isoliert werden kann.

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	10	11	12	13	14	15	
7.58-7.68 (m, 1H)	7.85 (m, 1H)	7.19 (m, 1H)	9.43 (m, 1H)	5.55* (m, 1H)	5.07* (m, 1H)	4.21 (s, 5H)	3.59 (m, 3H)	3.61 (m, 3H)	10.06 (s, 1H)	δ [ppm]
-	-	-	36.2	-	-	-	25.2	23.8	-	J ^{H-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

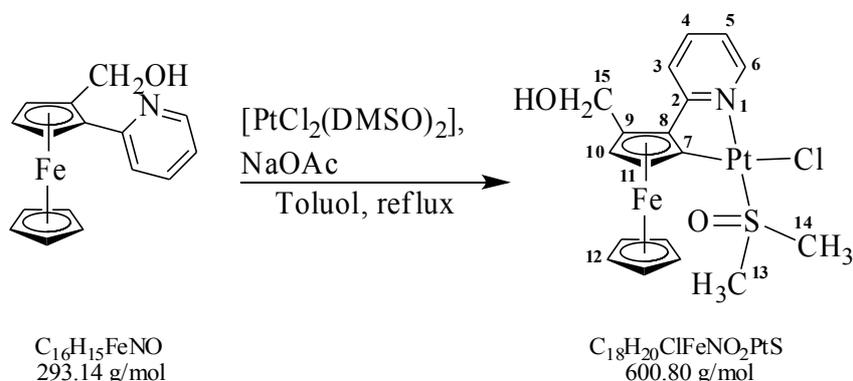
¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
166.5	122.0*	141.0	122.2*	150.6	fehlt	fehlt	fehlt	78.5*	77.9*	72.3	47.6	47.7	193.7

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) *m/z*: 642.7 (C₂₀H₂₅FeNO₃PtS₂⁺, 71 %), 598.7 (M⁺, 73 %), 564.7 ([M+H]⁺-Cl, 100 %), 520.8 (M⁺-DMSO, 98 %), 498.7 ([M+H]⁺-Cl-Cp, 33 %), 454.8 (M⁺-DMSO-Cp, 57 %).

4.3.9 Darstellung von Chlorido-[3-hydroxymethyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Zu einer Lösung aus 0.070 g (0.24 mmol) 1-Hydroxymethyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung von 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol gegeben. Nach fünf Stunden Refluxieren wird das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende intensiv rote Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. Chlorido-[3-hydroxymethyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 2:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als rotes Öl (0.080 g, 0.13 mmol, 55 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3, 4	5	6	10	11	12	13	14	15	OH	
7.72-7.79 (m, 2H)	7.13 (m, 1H)	9.36 (m, 1H)	5.04* (m, 1H)	4.54* (m)	4.11 (s, 5H)	3.56 (m)	3.62 (m)	4.54-4.75 (m)	1.92 (s)	δ [ppm]
-	-	35.8	-	-	-	-	-	-	-	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

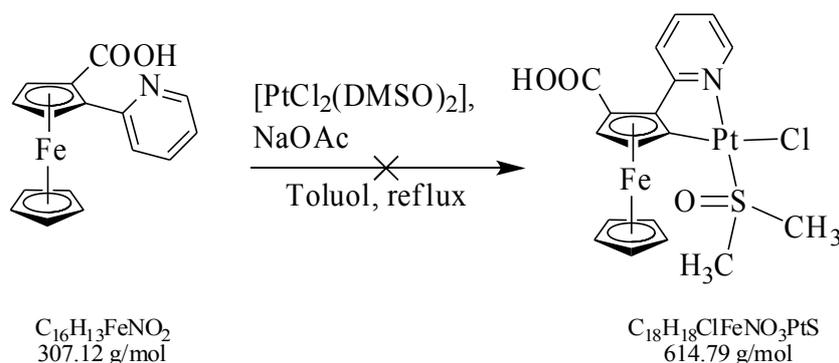
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
167.5	119.9	140.3	120.5	150.6	87.4*	85.7*	85.9*	73.1*	73.0*	70.8	47.7	47.8	60.5	δ [ppm]
63.8	33.8	22.3	27.7	14.6	65.3	-	-	-	-	-	70.0	63.0	-	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

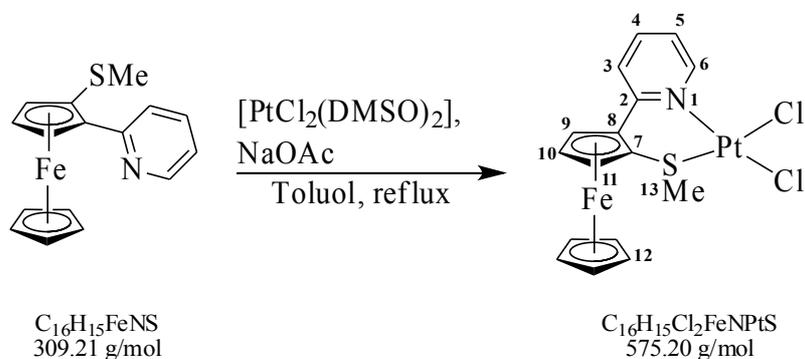
MS (DEI^+) m/z : 693.1 (8 %), 645.0 ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FeNO}_3\text{PtS}_2^+$, 11 %), 601.0 (M^+ , 63 %), 523.0 (M^+ -DMSO, 82 %), 414.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+-\text{FeCp}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{Cl}$, 100 %).

4.3.10 Versuch der Darstellung von Chlorido-[3-carboxyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.078 g (0.25 mmol) 1-Carboxyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird bereitet und mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird vier Stunden refluxiert und anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der rote Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt, wobei geringe Mengen an Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) erhalten werden. Die Bildung von Chlorido-[3-carboxyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) kann nicht nachgewiesen werden.

4.3.11 Darstellung von Dichlorido-[1-methylthio-κS-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocen]-platin(II)



Eine Lösung aus 0.077 g (0.25 mmol) 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt und für fünf Stunden refluxiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der orangefarbene Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. Dichlorido-[1-methylthio-κS-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocen]-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 2:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbenes Öl (0.043 g, 0.075 mmol, 30 %). In Dichlormethan können bei Raumtemperatur wenige Einkristalle gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

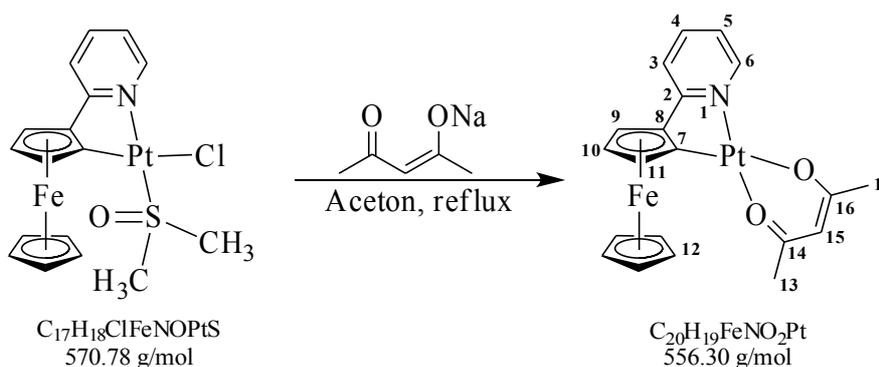
3	4	5	6	9	10	11	12	13
7.50 (m, 1H)	7.81 (m, 1H)	7.26 (m, 1H)	9.39 (m, 1H)	4.95* (m, 1H)	4.71 (m, 1H)	4.99* (m, 1H)	4.77 (s, 5H)	2.16 (s, 3H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
162.6	124.0	139.1	125.7	156.6	fehlt	fehlt	73.6*	69.1*	71.9*	74.0	28.2

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 575.0 (M^+).**4.3.12 Darstellung von Acetylacetonato-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II)**

Eine Lösung aus 0.077 g (0.13 mmol) Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulf-oxid-platin(II) und 0.019 g (0.14 mmol) Natriumacetylacetonat-Monohydrat in 10 mL Aceton wird für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Durch Zugabe von 12 mL Wasser wird ein roter Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Acetylacetonato-[2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II) wird als rotes Pulver erhalten (0.056 g, 0.10 mmol, 77 %).

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CD_2Cl_2 :

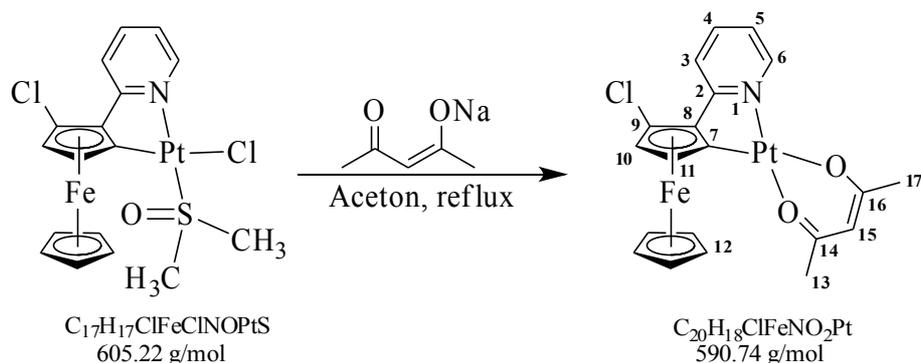
3	4	5	6	9	10	11	12	13	15	17	
7.24 (m, 1H)	7.67 (m, 1H)	6.97 (m, 1H)	8.83 (m, 1H)	4.51 (m, 1H)	4.48 (m, 1H)	4.69 (m, 1H)	4.02 (s, 5H)	1.94* (s, 3H)	5.48 (s, 1H)	1.97* (s, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	44.1	-	-	-	-	-	-	-	$J^{\text{H-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
170.4	118.1	138.0	119.5	147.8	89.3 *	75.9 *	64.3 *	70.8	69.0 *	70.4	28.6 *	185.2 *	102.5	184.4 *	27.2 *	δ [ppm]
-	39.4	-	36.3	-	-	-	48.8	95.5	48.8	-	-	-	61.2	-	48.8	$J^{\text{C-Pt}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.3.13 Darstellung von Acetylacetonato-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II)

Eine Lösung aus 0.048 g (0.079 mmol) Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) und 0.011 g (0.079 mmol) Natriumacetylacetonat-Monohydrat in 10 mL Aceton wird für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Durch die Zugabe von 10 mL Wasser wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Acetylacetonato-[3-chlor-2-(2-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-platin(II) wird als rotes Pulver erhalten (0.033 g, 0.056 mmol, 71 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}C$ Kristalle erhalten.

 1H -NMR, 400 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3	4	5	6	10	11	12	13	15	17
7.83 (m, 1H)	7.74 (m, 1H)	7.05 (m, 1H)	8.89 (m, 1H)	4.36* (m, 1H)	4.69* (m, 1H)	4.08 (s, 5H)	1.92* (s, 3H)	5.46 (s, 1H)	1.96* (s, 3H)

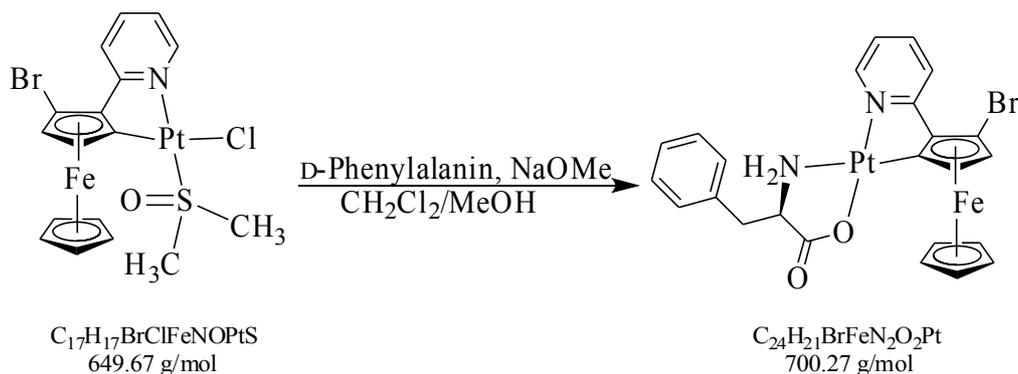
*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
168.8	119.5	138.3	120.4	148.2	91.5 *	74.1 *	85.3	69.5 *	67.6 *	72.6	28.6 *	185.4 *	102.6	184.5 *	27.1 *	δ [ppm]
-	32.3	-	28.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61.5	-	-	J^{C-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

4.3.14 Darstellung von D-Phenylalaninato-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-platin(II)

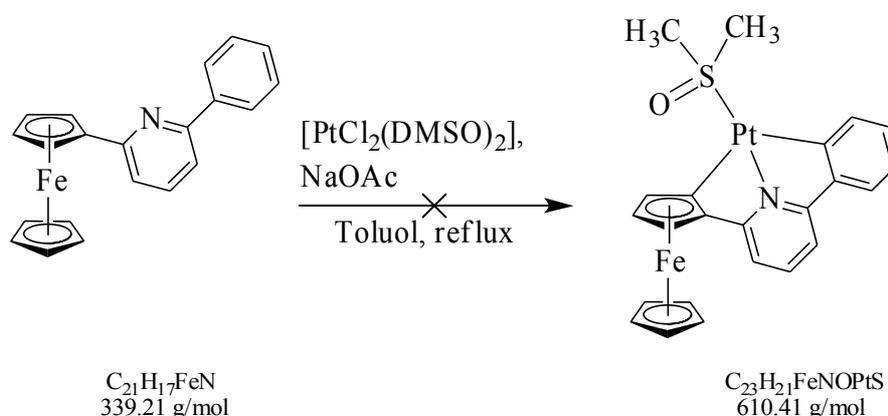


Zu einer Lösung aus 0.0036 g (0.067 mmol) Natriummethanolat und 0.0056 g (0.034 mmol) D-Phenylalanin in 5 mL Methanol wird eine Lösung aus 0.0225 g (0.035 mmol) Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) in 5 mL Dichlormethan getropft. Die Mischung wird für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend wird durch Zugabe von Diethylether und *iso*-Hexan ein roter Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet wird. D-Phenylalaninato-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-platin(II) wird als roter Feststoff erhalten (0.018 g, 0.026 mmol, 73 %).

Aufgrund der geringen Produktmenge konnten Verunreinigungen durch überschüssiges Phenylalanin nicht effizient abgetrennt werden; deshalb wurden keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten.

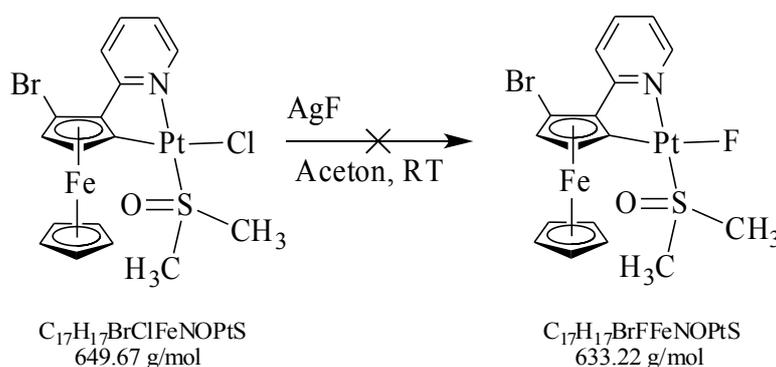
MS (DEI⁺) *m/z* 778.4 (C₂₄H₂₀Br₂FeN₂O₂Pt⁺), 700.4 (M⁺, 52 %), 609.1 (M⁺-C₆H₅-CH₂, 11 %), 536.9 (M⁺-C₉H₉NO₂, 41 %), 457.1 (M⁺+H-Br-C₉H₉NO₂, 80 %), 341.0 (C₁₅H₁₂BrFeN⁺, 100 %).

4.3.15 Versuch der Darstellung von [(2-(6-Phenyl-κC)-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



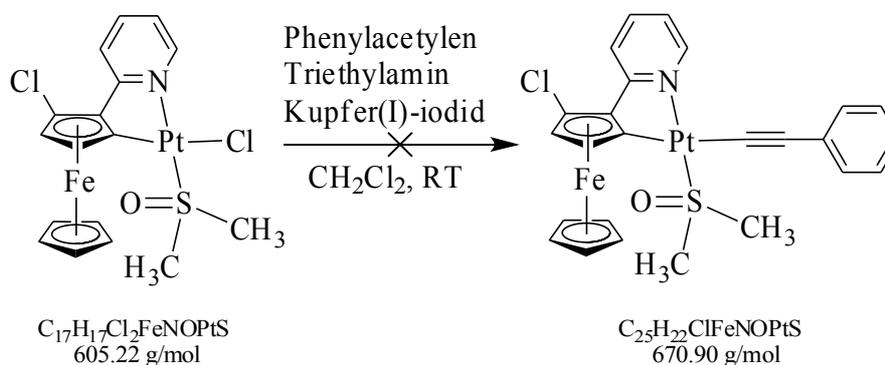
Eine Lösung aus 0.081 g (0.24 mmol) 2-(6-Phenyl)-pyridylferrocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.14 g (1.0 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 2 mL Methanol versetzt und für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der rot-braune Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. [(2-(6-Phenyl-κC)-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird nicht erhalten, es können lediglich Reste von 2-(6-Phenyl)-pyridylferrocen mit Dichlormethan eluiert werden.

4.3.16 Versuch der Darstellung von Fluorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



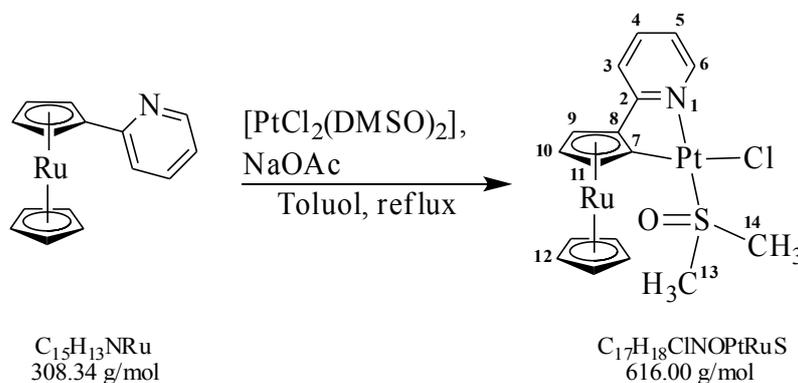
In 20 mL Aceton werden 0.040 g (0.062 mmol) Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) gelöst. Nach Zugabe von 0.0083 g (0.065 mmol) Silber(I)-fluorid wird die Reaktionsmischung für zwei Tage gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der rote Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei lediglich Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) zurückgewonnen wird.

4.3.17 Versuch der Darstellung von Phenylacetylenido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Einer Lösung aus 0.050 g (0.083 mmol) Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) in 20 mL Dichlormethan werden 12 μL (0.11 mmol) Phenylacetylen, 15 μL (0.11 mmol) Triethylamin und 0.021 g (0.11 mmol) Kupfer(I)-iodid zugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Phenylacetylenido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird nicht erhalten. Es konnten keine Komponenten der Mischung charakterisiert werden, die vermutlich zum großen Teil aus elementarem Platin besteht.

4.3.18 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)

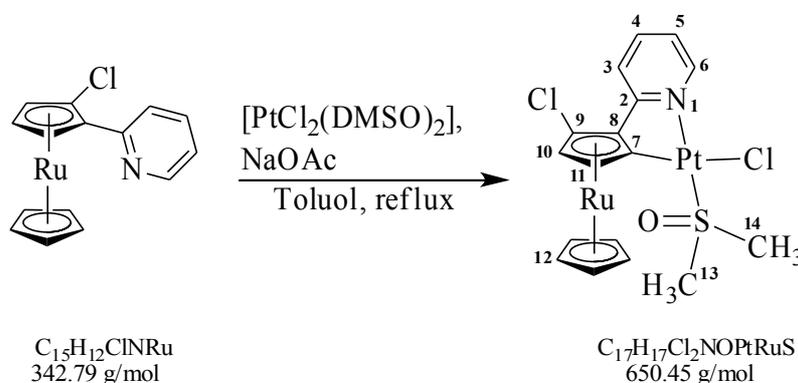


Zu einer Lösung aus 0.077 g (0.25 mmol) 2-Pyridylruthenocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol getropft. Die Mischung wird für sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff erhalten (0.12 g, 0.19 mmol, 78 %).

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	9	10	11	12	13	14	
7.29 (m, 1H)	7.69 (m, 1H)	7.07 (m, 1H)	9.23 (m, 1H)	5.06 (m, 1H)	4.74 (m, 1H)	5.23 (m, 1H)	4.48 (m, 5H)	3.51 (m, 3H)	3.56 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	36.0	-	10.7	-	-	25.8	24.6	J ^{H-Pt} [Hz]

CHN berechnet für C₁₇H₁₈ClNOPtRuS: C 33.15 %, H 2.95 %, N 2.27 %, S 5.21 %; gefunden: C 33.29 %, H 3.10 %, N 2.13 %, S 5.39 %.

4.3.19 Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)

Eine Lösung aus 0.086 g (0.25 mmol) 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ruthenocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt und für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbe Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit Chloroform eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als intensiv gelber Feststoff (0.15 g, 0.23 mmol, 92 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei -32 °C Kristalle erhalten.

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	10	11	12	13	14	
7.93 (m, 1H)	7.77 (m, 1H)	7.15 (m, 1H)	9.32 (m, 1H)	5.17* (m, 1H)	5.04* (m, 1H)	4.53 (s, 5H)	3.45 (m, 3H)	3.54 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	35.5	10.0	12.0	-	24.6	24.1	J ^{H-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

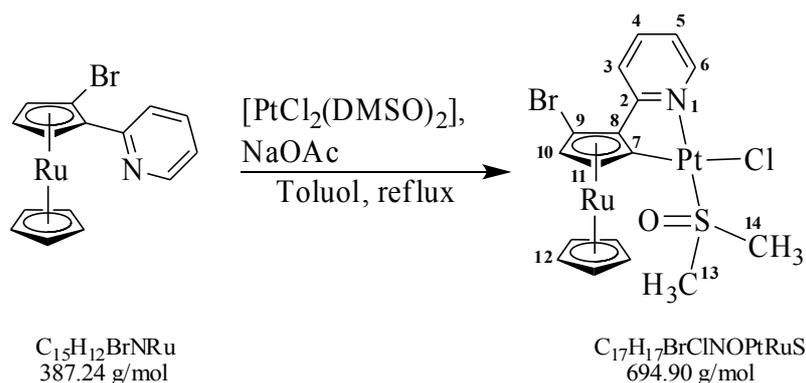
¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂:

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
165.2	119.5	140.3	121.3	150.5	89.9*	82.0*	90.4	73.3	73.3	74.2	47.1	48.0	δ [ppm]
-	33.2	-	30.1	16.6	-	-	-	40.5	92.4	-	66.4	68.5	J ^{C-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) *m/z*: 695.2 (C₁₉H₂₄ClNO₂PtRuS₂⁺, 29 %), 651.2 ([M+H]⁺, 29 %), 617.1 ([M+H]⁺-Cl, 97 %), 573.0 (M⁺-DMSO, 84 %), 536.0 (M⁺-Cl-DMSO, 100 %), 499.0 (M⁺-2 Cl-DMSO, 96 %), 472.0 (M⁺-Cl-DMSO-C₃H₅).

4.3.20 Darstellung von Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Nach Zugabe einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol zu einer Lösung aus 0.093 g (0.24 mmol) 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ruthenocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird die Mischung fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbe Rückstand mittels Säulenchromatographie über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff (0.16 g, 0.23 mmol, 96 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei -32 °C Kristalle erhalten.

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	10	11	12	13	14	
8.10 (m, 1H)	7.79 (m, 1H)	7.17 (m, 1H)	9.34 (m, 1H)	5.24 (m, 1H)	5.07 (m, 1H)	4.53 (s, 5H)	3.47 (m, 3H)	3.55 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	35.5	-	11.3	-	24.1	24.1	<i>J</i> ^{H-Pt} [Hz]

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂:

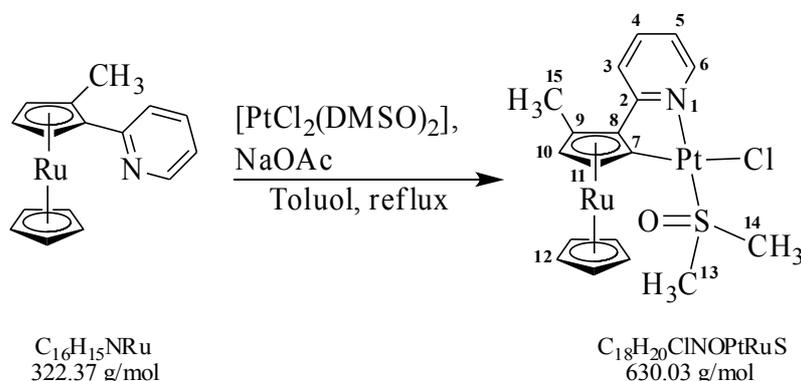
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
165.4	119.5	140.2	121.4	150.6	83.0*	73.3*	75.1*	75.7	74.8	74.6	47.2	48.0	δ [ppm]
-	33.2	-	31.1	16.6	-	-	-	-	-	-	66.4	68.5	<i>J</i> ^{C-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) *m/z*: 738.5 (C₁₇H₁₇Br₂NOPtRuS⁺, 23 %), 694.5 (M⁺, 64 %), 660.5 (M⁺-Cl, 37 %), 616.6 (M⁺-DMSO, 100 %), 581.7 (M⁺-Cl-DMSO, 34 %), 535.7 (M⁺-DMSO-Br, 29 %), 498.8 (M⁺-Cl-DMSO-HBr, 46 %).

CHN berechnet für C₁₇H₁₇BrClNOPtRuS: C 29.38 %, H 2.47 %, N 2.02 %, S 4.61 %; gefunden: C 28.38 %, H 2.49 %, N 1.88 %, S 4.67 %.

4.3.21 Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.080 g (0.25 mmol) 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ruthenocen und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt und vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ruthenocenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 5:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff erhalten (0.15 g, 0.24 mmol, 95 %).

¹H-NMR, 400 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	10	11	12	13	14	15	
7.51 (m, 1H)	7.72 (m, 1H)	7.09 (m, 1H)	9.31 (m, 1H)	5.10 (m, 1H)	4.74 (m, 1H)	4.42 (s, 5H)	3.47 (m, 3H)	3.54 (m, 3H)	2.34 (s, 3H)	δ [ppm]
15.9	-	-	35.9	8.0	8.5	-	25.8	24.7	-	J ^{H-Pt} [Hz]

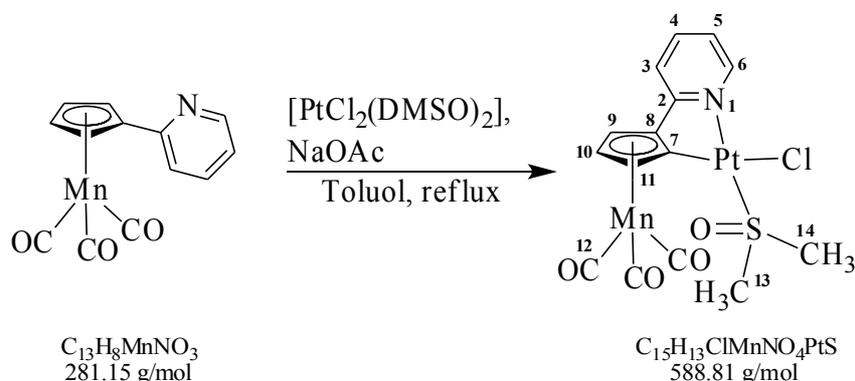
¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CD₂Cl₂:

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
167.3	118.8	140.0	120.4	150.5	92.4*	84.1*	85.2*	75.5	74.0	72.6	47.1	48.1	15.9	δ [ppm]
-	32.6	-	30.7	13.4	-	-	-	44.1	94.9	-	66.1	70.0	-	J ^{C-Pt} [Hz]

MS (FAB⁺) *m/z*: 645.0 (C₁₉H₂₂ClNOpTRuS⁺), 630.4 (M⁺), 594.5 (M⁺-Cl), 553.3 (M⁺-DMSO), 530.0 (M⁺-Cl-C₅H₅), 515.4 (M⁺-Cl-DMSO).

CHN berechnet für C₁₈H₂₀ClNOpTRuS: C 34.31 %, H 3.20 %, N 2.22 %, S 5.09 %; gefunden: C 35.84 %, H 3.55 %, N 2.10 %, S 4.68 %.

4.3.22 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-cymantrenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Zu einer Lösung aus 0.067 g (0.24 mmol) 2-Pyridylcymantren und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird unter Lichtausschluss eine Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol getropft. Die Mischung wird vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der gelb-braune Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-cymantrenyl-κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Öl, das sich rasch zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm])**:

3	4	5	6	9	10	11	13, 14
7.37	7.87 (1H)	verdeckt	9.43 (1H)	5.25* (1H)	5.03* (1H)	5.10* (1H)	3.63 (6H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

**Die Multiplizitäten sind aufgrund der schlechten Auflösung nicht erkennbar.

$^{13}\text{C-NMR}$, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

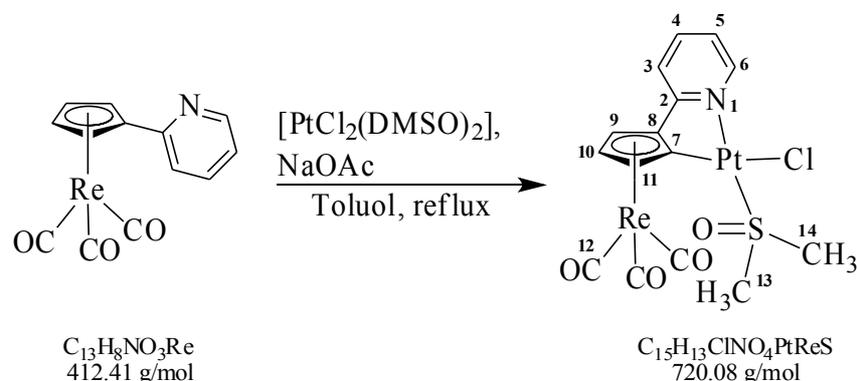
2	3	4	5	6	7	8	9/10/11**	12	13	14
fehlt	118.4*	140.8	122.1*	150.5	fehlt	fehlt	83.8	fehlt	46.8	46.9

*Zuordnungen können vertauscht sein.

**für 9, 10, 11 ist nur ein Signal erkennbar, die beiden anderen sind verdeckt.

MS (DEI^+) m/z : 589.0 (M^+ , 21 %), 549.0 ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{MnNO}_3\text{Pt}^+$, 26 %), 505.0 (M^+-3CO , 100 %), 470.9 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{Cl}$, 11 %), 427.0 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{DMSO}$, 21 %), 390.0 ($\text{M}^+-3\text{CO}-\text{Cl}-\text{DMSO}$, 17 %).

4.3.23 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-cyrhetrenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II)



Eine Lösung aus 0.10 g (0.24 mmol) 2-Pyridylcyrhetren und 0.11 g (0.26 mmol) *cis*-Dichlorido-bis(dimethylsulfoxid)-platin(II) in 50 mL Toluol wird mit einer Lösung aus 0.068 g (0.50 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 1 mL Methanol versetzt. Die Mischung wird vier Stunden refluxiert, das Lösungsmittel wird entfernt und der graue Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Chlorido-[2-(2-pyridyl- κN)-cyrhetrenyl- κC]-dimethylsulfoxid-platin(II) wird mit Dichlormethan eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als farbloser, kristalliner Feststoff (0.14 g, 0.19 mmol, 81 %).

1H -NMR, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

3	4	5	6	9	10	11	13	14	
7.42 (m, 1H)	7.89 (m, 1H)	7.28 (m, 1H)	9.36 (m, 1H)	5.79 (m, 1H)	5.49 (m, 1H)	5.71 (m, 1H)	3.55 (m, 3H)	3.58 (m, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	33.9	-	-	-	24.7	24.2	J^{H-Pt} [Hz]

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

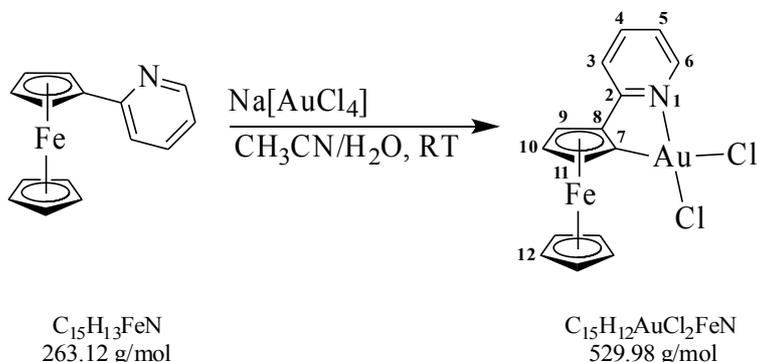
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
160.4	118.5*	141.5	122.5*	150.6	108.0*	99.9*	87.3	81.7	86.1	195.9	47.0	47.2	δ [ppm]
-	25.9	-	28.8	19.2	-	-	47.9	51.8	92.0	-	63.3	66.1	J^{C-Pt} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) *m/z*: 775.5 ($M^+ + 2CO$), 721.4 (M^+), 698.5 ($M^+ + 2CO - DMSO$), 684.0 ($M^+ - Cl$), 642.0 ($M^+ - DMSO$), 613.5 ($M^+ - Cl - DMSO$).

4.4 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Gold(III)-Komplexe

4.4.1 Darstellung von Dichlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III)



Zu einer Lösung aus 0.16 g (0.61 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.18 g (0.50 mmol) Natriumtetrachloridoaurat(III) in 10 mL Wasser getropft, wobei eine rot-braune Suspension entsteht. Nach 45 Minuten wird die Reaktionsmischung abfiltriert. Es wird ein schwarz-brauner Feststoff erhalten, der mit *iso*-Hexan und Wasser gewaschen wird. Dichlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) wird als schwarz-braunes Pulver erhalten (0.060 g, 0.11 mmol, 23 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan gelingt es, tiefrote Kristalle zu erhalten.

¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-d⁶ (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.94 (m, 1H)	8.22 (m, 1H)	7.61 (m, 1H)	9.25 (m, 1H)	5.09 (m, 1H)	4.77 (m, 1H)	5.31 (m, 1H)	4.27 (s, 5H)

¹H-NMR, 400 MHz, CD₃CN (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.69 (m, 1H)	8.06 (m, 1H)	7.45 (m, 1H)	9.37 (m, 1H)	5.06 (m, 1H)	4.71 (m, 1H)	5.16 (m, 1H)	4.27 (s, 5H)

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.52 (m, 1H)	7.96 (m, 1H)	7.37 (m, 1H)	9.46 (m, 1H)	4.90 (m, 1H)	4.69 (m, 1H)	5.25 (m, 1H)	4.28 (s, 5H)

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, DMSO-d⁶ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
162.4	123.0	142.8	120.6	147.8	118.2	86.7	70.6	68.2	65.9	72.0

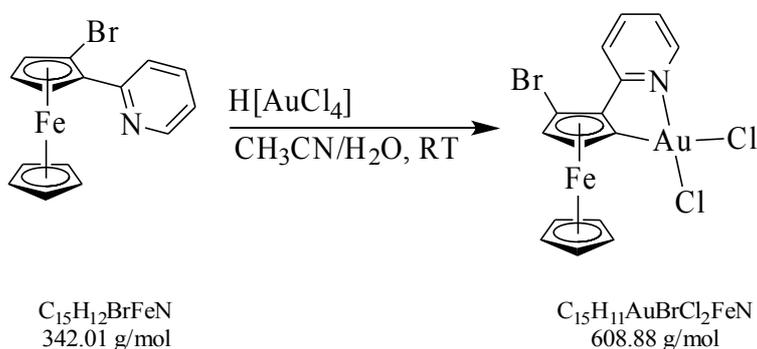
¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CD₃CN (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
173.4	124.0	143.8	121.7	149.6	120.5	fehlt	72.3	69.8	67.1	73.6

¹⁴N-NMR, 29 MHz, DMSO-d⁶ (δ [ppm]): – 157.3.

MS (FAB⁺) *m/z*: 721.0 (C₃₀H₂₄AuFe₂N₂⁺), 529.0 (M⁺), 494.0 (M⁺–Cl).

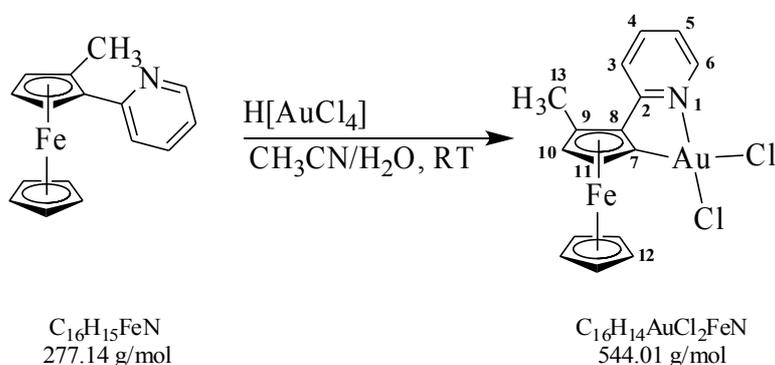
4.4.2 Versuch der Darstellung von Dichlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III)



Eine Lösung aus 0.17 g (0.50 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 10 mL Wasser wird zu einer Lösung aus 0.21 g (0.61 mmol) 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 10 mL Acetonitril getropft, wobei sich die Mischung braun verfärbt. Nach 45 Minuten wird abfiltriert und ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, der großteils aus unlöslichen Bestandteilen besteht. Dichlorido-[3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) konnte nicht isoliert, aber massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

MS (DEI⁺) *m/z*: 610.1 ([M+H]⁺, 20 %), 421.0 (C₁₅H₁₁Br₂FeN⁺, 39 %), 341.1 (C₁₅H₁₂BrFeN⁺, 100 %).

4.4.3 Darstellung von Dichlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III)



Einer Lösung aus 0.13 g (0.47 mmol) 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 8 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.13 g (0.38 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 8 mL Wasser zugetropft, wobei sich eine braun-rote Suspension bildet. Nach 45 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und *iso*-Hexan gewaschen. Dichlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) wird als schwarz-braunes Pulver erhalten (0.020 g, 0.037 mmol, 10 %).

¹H-NMR, 400 MHz, DMSO-d⁶ (δ [ppm]):

3	4	5	6	10	11	12	13
7.90 (m, 1H)	8.23 (m, 1H)	7.64 (m, 1H)	9.33 (m, 1H)	4.73* (m, 1H)	4.99* (m, 1H)	4.23 (s, 5H)	2.32 (s, 3H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

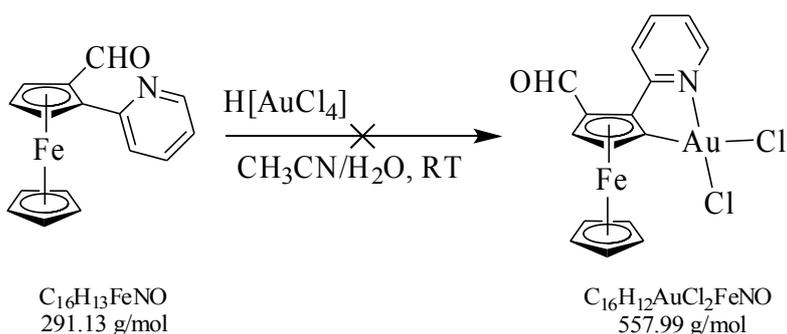
¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, DMSO-d⁶ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
162.6	123.1	142.8	121.0	148.3	119.5	83.0	72.7	70.7*	69.0*	72.6	14.0

*Zuordnungen können vertauscht sein.

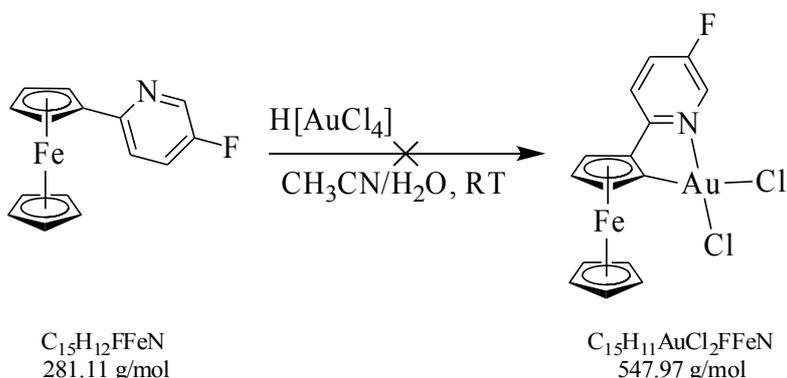
MS (FAB+) *m/z*: 543.2 (M⁺), 508.2 (M⁺-Cl), 473.2 (M⁺-2 Cl).

4.4.4 Versuch der Darstellung von Dichlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III)



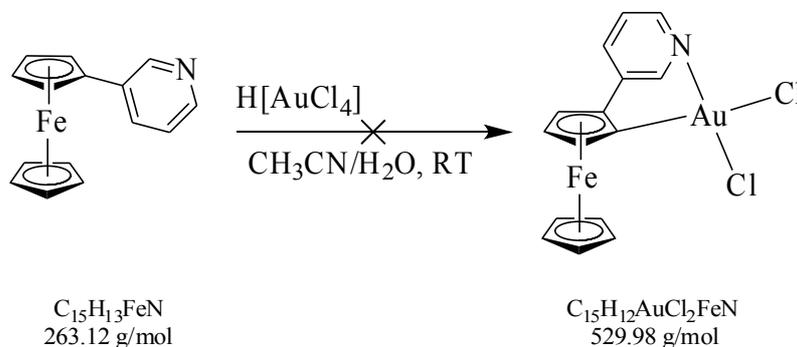
Zu einer Lösung aus 0.13 g (0.45 mmol) 1-Formyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 8 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.14 g (0.41 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 8 mL Wasser getropft, wobei sich eine grüne Suspension bildet. Nach 45 Minuten wird die Mischung filtriert; es wird kein Feststoff erhalten. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht (DEI⁺, FAB⁺, FAB⁻). Dichlorido-[3-formyl-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) wird nicht erhalten, andere Reaktionsprodukte können ebenso wenig identifiziert werden.

4.4.5 Versuch der Darstellung von Dichlorido-[(2-(5-fluor)-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)

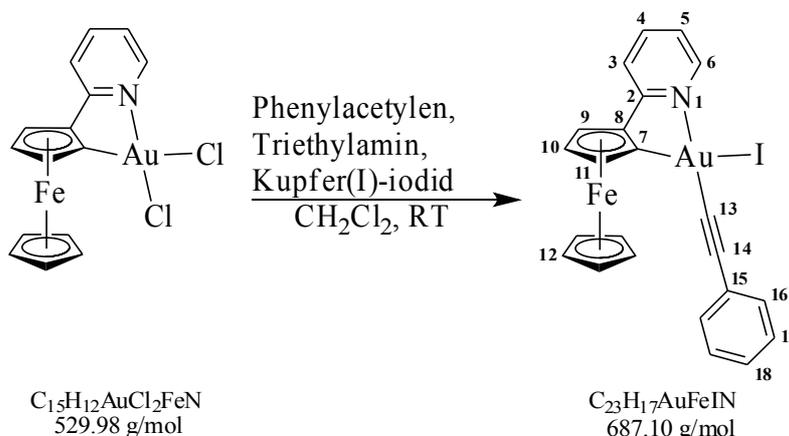


Einer Lösung aus 0.17 g (0.60 mmol) 2-(5-Fluor)-pyridylferrocen in 10 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.17 g (0.50 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 10 mL Wasser zugetropft, wobei sich eine grau-grüne Suspension bildet. Nach 45 Minuten wird die Mischung filtriert. Der so erhaltene Feststoff ist in diversen Lösungsmitteln (z. B. Dichlormethan, Acetonitril etc.) unlöslich und das Filtrat ist mittels Säulenchromatographie nicht in charakterisierbare Bestandteile auftrennbar.

4.4.6 Versuch der Darstellung von Dichlorido-[2-(3-pyridyl- κN)-ferrocenyl- κC]-gold(III)



Eine Lösung aus 0.17 g (0.50 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 10 mL Wasser wird einer Lösung aus 0.16 g (0.61 mmol) 3-Pyridylferrocen in 10 mL Acetonitril zugetropft. Nach 45 Minuten wird filtriert, wobei kein Feststoff erhalten wird. Eine Probe der grünen Reaktionsmischung wird entnommen und massenspektrometrisch untersucht (DEI^+ , FAB^+), wobei keine charakterisierbaren Bestandteile gefunden werden.

4.4.7 Darstellung von Iodido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III)

Eine Lösung aus 0.010 g (0.019 mmol) Dichlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) in 5 mL Dichlormethan wird mit 5.5 μ L (0.050 mmol) Phenylacetylen, 7.0 μ L (0.050 mmol) Triethylamin und 0.091 g (0.48 mmol) Kupfer(I)-iodid versetzt und zwölf Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der rote Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Iodido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) wird mit Dichlormethan eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff. Auf eine Bestimmung der Reaktionsausbeute wurde aufgrund der geringen Ansatzgröße verzichtet. In Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten.

 1H -NMR, 400 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3, 16	4	5, 17, 18	6	9	10	11	12
7.49-7.56 (m)	7.91 (m, 1H)	7.26-7.39 (m)	9.78 (m, 1H)	4.86 (m, 1H)	4.59 (m, 1H)	5.11 (m, 1H)	4.21 (s, 5H)

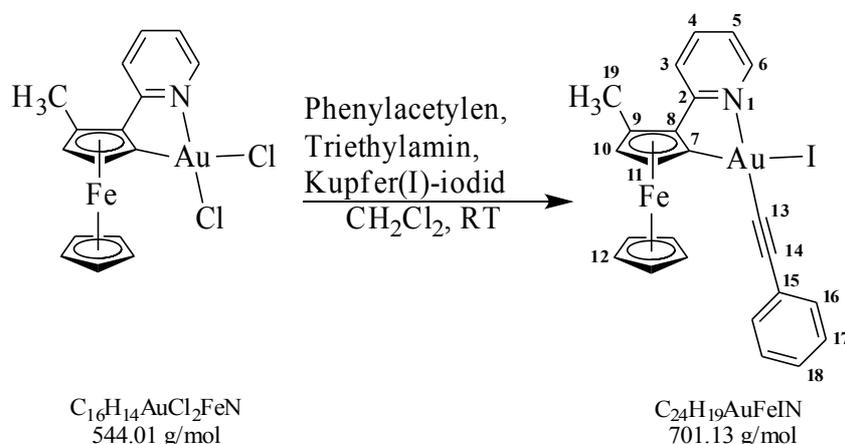
 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
**	123.1	141.4	119.9	153.8	**	**	73.3*	69.9*	65.8*	72.1	106.1	104.0	**	132.3	128.7	127.9

*Zuordnungen können vertauscht sein.

**Signal nicht gefunden.

4.4.8 Darstellung von Iodido-phenylacetylenido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III)



In 5 mL Dichlormethan werden 0.010 g (0.018 mmol) Dichlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) gelöst und mit 5.5 μ L (0.050 mmol) Phenylacetylen, 7.0 μ L (0.050 mmol) Triethylamin und 0.010 g (0.053 mmol) Kupfer(I)-iodid versetzt. Nach zwölf Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei Iodido-phenylacetylenido-[3-methyl-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) mit Dichlormethan eluiert wird und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als roter Feststoff erhalten wird. Auf eine Bestimmung der Reaktionsausbeute wurde aufgrund der geringen Ansatzgröße verzichtet. In Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten.

1H -NMR, 270 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3	4	5, 17, 18	6	10	11	12	16	19
7.72 (m, 1H)	7.94 (m, 1H)	7.25-7.38 (m)	9.85 (m, 1H)	4.51 (m, 1H)	4.99 (m, 1H)	4.16 (s, 5H)	7.48-7.55 (m)	2.37 (s, 3H)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 68 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

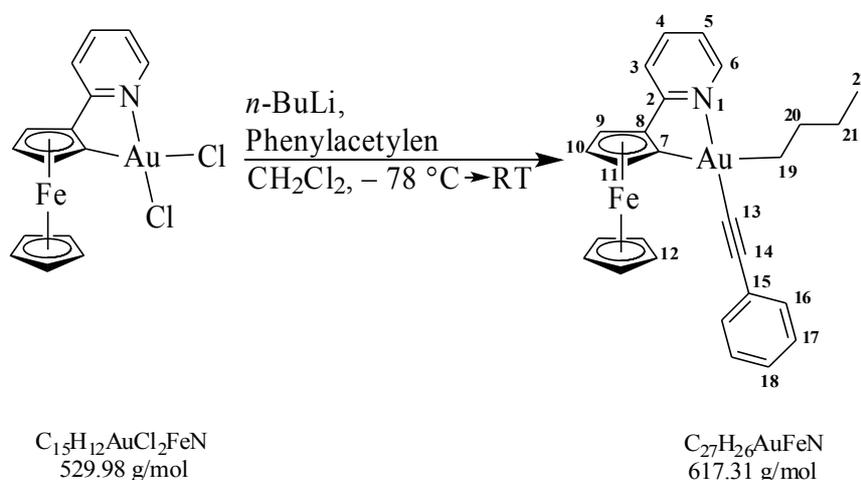
2	3	4	5	6	7	8	9	10
165.9	123.0	141.2	120.9	154.4	126.2	83.2	74.3	73.0*

11	12	13	14	15	16	17	18	19
71.6*	72.6	106.9	103.8	122.0	132.2	128.7	127.8	15.5

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) m/z : 701.5 (M^+), 574.5 ($M^+ - I$), 473.4 ($M^+ - I - \text{Phenylacetylenid}$).

4.4.9 Darstellung von 1-Butanido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III)



Eine Lösung aus 90 μ L (0.82 mmol) Phenylacetylen in 20 mL Dichlormethan wird bei -78 °C tropfenweise mit 0.31 mL 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 0.50 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. 0.050 g (0.094 mmol) Dichlorido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) werden zugegeben und die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und für drei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der grau-braune Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. 1-Butanido-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) wird in einem Gemisch mit wenig Bis-phenylacetylenido-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-gold(III) mit der Mischung *iso*-Hexan/Dichlormethan = 2:1 eluiert.

1H -NMR, 400 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3, 16	4	5, 17, 18	6	9*	10	11*	12	19	20	21	22
7.44-7.50 (m, 3H)	7.80 (m, 1H)	7.21-7.32 (m, 4H)	9.15 (m, 1H)	4.60 (m, 1H)	4.57 (m, 1H)	4.83 (m, 1H)	4.05 (s, 5H)	2.61 (m, 2H)	1.94 (m, 2H)	1.61 (m, 2H)	0.86 (m, 3H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

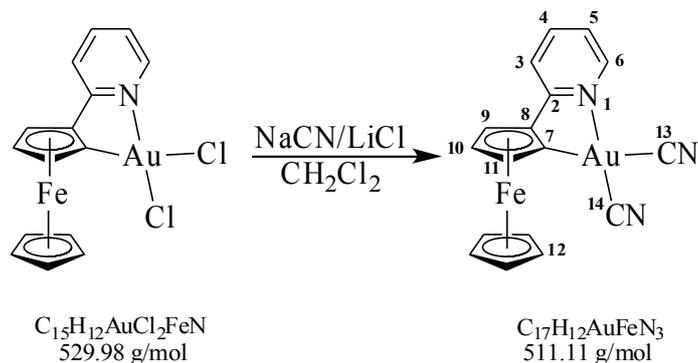
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
165.6	121.8	140.0	119.1	150.3	125.9	92.3	73.0*	71.8*	67.0*	70.4

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
102.6	100.3	121.5	132.0	128.7	126.8	35.4	26.7	22.2	14.4

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) *m/z*: 662.6 ($C_{31}H_{22}AuFeN^+$, 2 %), 643.2 (3 %), 617.3 (M^+ , 38 %), 560.2 ($M^+ - C_4H_9$, 2 %), 459.2 ($M^+ - C_4H_9 - C_8H_5$, 100 %).

4.4.10 Darstellung von Dicyanido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III)

Eine Lösung aus 0.060 g (0.11 mmol) Dichlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) und 0.015 g (0.31 mmol) Natriumcyanid in 20 mL Dichlormethan wird zwölf Stunden gerührt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Lithiumchlorid rührt die Lösung weitere drei Tage. Das Lösungsmittel wird entfernt und der rote Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Dicyanido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III) wird mit Ethylacetat eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als intensiv roter Feststoff (0.020 g, 0.039 mmol, 36 %). In *iso*-Hexan/Dichlormethan werden bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle erhalten.

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.52 (m, 1H)	8.00 (m, 1H)	7.33 (m, 1H)	9.11 (m, 1H)	4.91 (m, 1H)	4.77 (m, 1H)	5.11 (m, 1H)	4.26 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

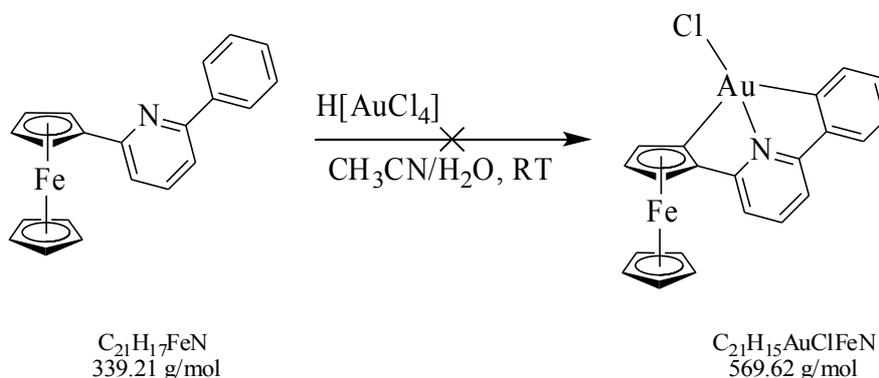
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13, 14
173.3	123.4	142.9	120.4	153.1	fehlt	fehlt	76.9*	72.7*	67.2*	72.0	198.2**

*Zuordnungen können vertauscht sein.

**nur ein Signal gefunden.

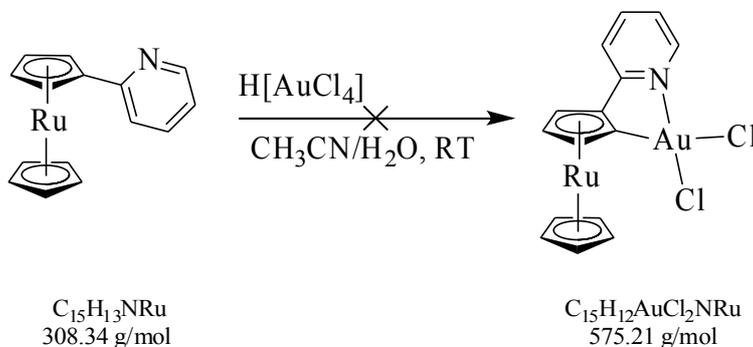
MS (DEI+) m/z : 524.4 ($C_{18}H_{13}AuFeN_3^+$, 24 %), 511.4 (M^+ , 8 %), 485.4 ($M^+ - \text{CN}$, 0.3 %), 459.4 ($M^+ - 2 \text{CN}$, 54 %), 288.3 ($L^+ - \text{H} + \text{CN}$, 80 %), 263.3 ($C_{15}H_{13}FeN^+$, 100 %).

4.4.11 Versuch der Darstellung von Chlorido-[(2-(6-Phenyl- κ C)-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-gold(III)



Zu einer Lösung aus 0.05 g (0.15 mmol) 2-(6-Phenyl)-pyridylferrocen in 5 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.05 g (0.15 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 5 mL Wasser getropft. Es bildet sich eine grau-grüne Suspension, die sich innerhalb von drei Tagen rot färbt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt, wobei sich auf der Chromatographiesäule eine intensiv rote Fraktion braun färbt. Es werden lediglich mit *iso*-Hexan/ Dichlormethan-Gemischen Eduktreste eluiert.

4.4.12 Versuch der Darstellung von Dichlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ruthenocenyl- κ C]-gold(III)



Einer Lösung aus 0.19 g (0.62 mmol) 2-Pyridylruthenocen in 15 mL Acetonitril wird eine Lösung aus 0.17 g (0.50 mmol) Tetrachloridogold(III)-säure in 15 mL Wasser zugetropft, wobei sich die Mischung rot färbt. Eine Probe wird entnommen und massenspektrometrisch untersucht, wobei nur Eduktsignale zu finden sind.

Die Mischung wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und abermals wird eine Probe massenspektrometrisch untersucht, die nur Eduktsignale zeigt.

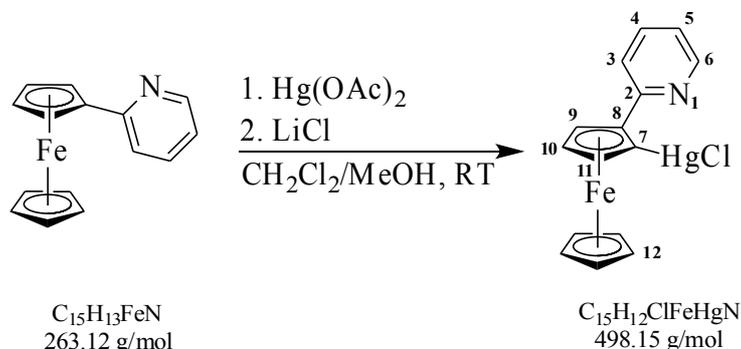
Nach Zugabe von 0.14 g (1.0 mmol) Natriumacetat wird die Mischung zwei Stunden refluxiert. Das Massenspektrum einer entnommenen Probe zeigt ein schwaches Signal, das möglicherweise auf die Bildung eines Acetatkomplexes hinweist.

Es können keine Komponenten der Mischung isoliert werden.

MS (FAB⁺) m/z : 563.7 ($\text{M}^+ - 2 \text{Cl} + \text{CH}_3\text{COO}$).

4.5 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Quecksilber(II)-Komplexe

4.5.1 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κ C]-quecksilber(II)



Eine Lösung aus 0.26 g (0.99 mmol) 2-Pyridylferrocen in 20 mL Dichlormethan wird mit einer Lösung aus 0.32 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 40 mL Methanol versetzt. Nach 90 Minuten erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.070 g (1.7 mmol) Lithiumchlorid in 30 mL Methanol. Der Reaktionsansatz rührt für 16 Stunden.

Zugabe von 40 mL Dichlormethan und 60 mL Wasser führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die wässrige Phase wird mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der säulenchromatographisch aufgetrennt wird. Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κ C]-quecksilber(II) wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 2:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbener Feststoff (0.21 g, 0.42 mmol, 43 %). In Dichlormethan werden bei Raumtemperatur Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.42 (m, 1H)	7.64 (m, 1H)	7.16 (m, 1H)	8.42 (m, 1H)	4.63* (m, 1H)	4.41* (m, 1H)	5.02* (m, 1H)	4.06 (s, 5H)

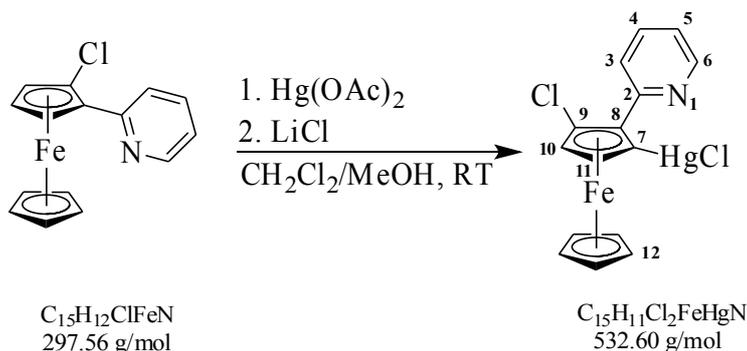
*Zuordnungen können vertauscht sein.

$^{13}\text{C-NMR}$, 68 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
158.6	120.3*	137.5	121.8*	148.8	83.7	87.0	68.1*	73.6*	76.0*	70.6

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 726.2 ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{HgN}_2^+$), 591.0 (100 %), 543.0 (65 %), 499.1 (M^+ , 25 %).

4.5.2 Darstellung von Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II)

Eine Lösung aus 0.21 g (0.71 mmol) 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 15 mL Dichlormethan wird mit einer Lösung aus 0.23 g (0.72 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 28 mL Methanol versetzt und drei Stunden gerührt. Nach Zugabe einer Lösung aus 0.050 g (1.2 mmol) Lithiumchlorid in 20 mL Methanol wird die Mischung für drei Tage gerührt.

Zugabe von 15 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser führt zur Ausbildung eines Zweiphasensystems. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κC]-quecksilber(II) wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbener Feststoff erhalten (0.11 g, 0.21 mmol, 29 %). Eine Kristallisation gelingt in Dichlormethan bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In weiteren Fraktionen werden Eduktreste und das 1,1'-dimercurierte Produkt Dichlorido-[3-chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II) erhalten, das in Dichlormethan kristallisiert werden kann.

 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CD_2Cl_2 :

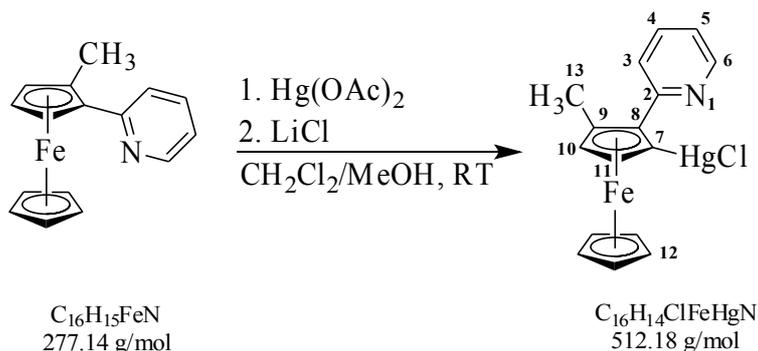
3	4	5	6	10	11	12	
8.33 (m, 1H)	7.73 (m, 1H)	7.25 (m, 1H)	8.48 (m, 1H)	4.28 (m, 1H)	4.83 (m, 1H)	4.13 (s, 5H)	δ [ppm]
-	-	-	-	61.7	48.4	-	$J^{\text{H-Hg}}$ [Hz]

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CD_2Cl_2 :

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
157.1	121.6*	137.6	122.3*	148.7	83.9	82.4	93.2	73.2	74.8	72.8	δ [ppm]
24.9	-	-	-	-	2800	124.6	200.3	229.1	185.9	-	$J^{\text{C-Hg}}$ [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 794.5 ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{HgN}_2^+$, 5 %), 625.3 (6 %), 577.3 (7 %), 533.3 (M^+ , 100 %).

4.5.3 Darstellung von Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κ C]-quecksilber(II)

Einer Lösung aus 0.13 g (0.47 mmol) 1-Methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 10 mL Dichlormethan wird eine Lösung aus 0.16 g (0.50 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 19 mL Methanol zugegeben. Nach 90 Minuten wird eine Lösung aus 0.040 g (0.94 mmol) Lithiumchlorid in 14 mL Methanol zugeführt und die Mischung für drei Tage gerührt.

Nach Zugabe von 15 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird separiert und mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Entfernen des Lösungsmittels wird ein orangefarbener Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-methyl-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl- κ C]-quecksilber(II) wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 1:2 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbener Feststoff (0.050 g, 0.10 mmol, 21 %). In Dichlormethan gelingt bei Raumtemperatur eine Kristallisation.

 $^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

3, 4	5	6	10	11	12	13
7.66 (m, 2H)	7.19 (m, 1H)	8.49 (m, 1H)	4.23 (m, 1H)	4.50 (m, 1H)	4.01 (s, 5H)	2.42 (s, 3H)

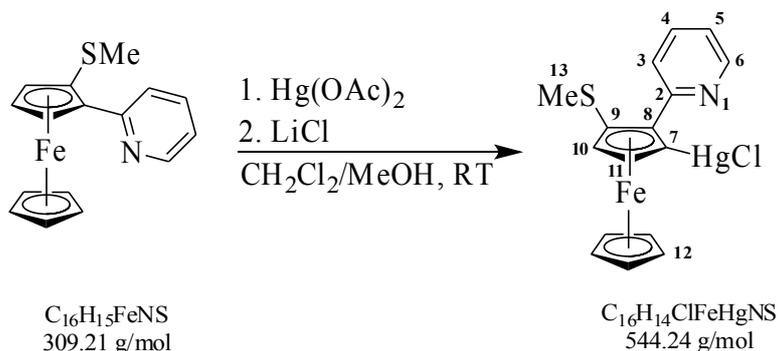
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CD_2Cl_2 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
159.6	121.4*	137.4	121.6*	149.0	84.1*	85.7*	94.9*	73.9	77.0	71.1	17.3

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI^+) m/z : 605.3 (1 %), 557.2 (9 %), 527.3 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClFeHgN}^+$, 4 %), 513.3 (M^+ , 100 %).

4.5.4 Darstellung von Chlorido-[3-methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-κC]-quecksilber(II)



Eine Lösung aus 0.20 g (0.63 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 25 mL Methanol wird einer Lösung aus 0.19 g (0.61 mmol) 1-Methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocen in 12 mL Dichlormethan zugetropft. Nach drei Stunden erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.05 g (1.2 mmol) Lithiumchlorid in 19 mL Methanol und die Mischung rührt für drei Tage.

Durch Zugabe von 15 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phase über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und ein orangefarbener Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[3-methylthio-2-(2-pyridyl)-ferrocenyl-κC]-quecksilber(II) wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Dichlormethan = 2:1 eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbener Feststoff erhalten. In Dichlormethan gelingt bei Raumtemperatur eine Kristallisation.

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

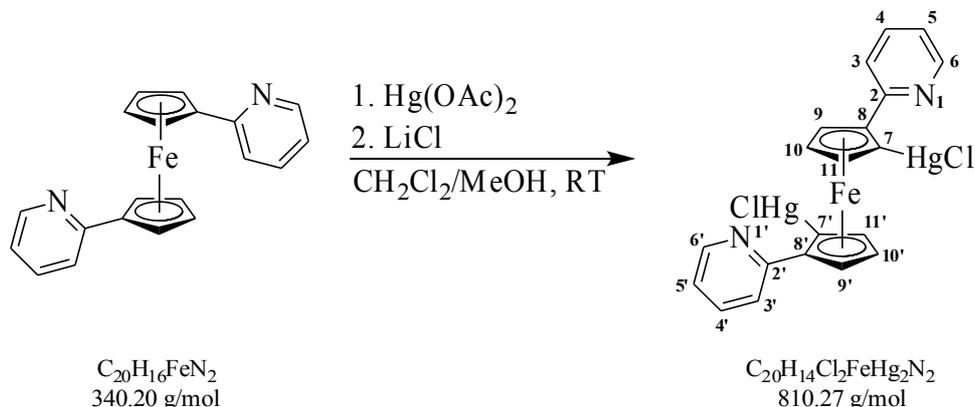
3	4	5	6	10	11	12	13	
8.45 (m, 1H)	7.71 (m, 1H)	7.22 (m, 1H)	8.66 (m, 1H)	4.38 (m, 1H)	4.73 (m, 1H)	4.08 (s, 1H)	2.34 (s, 3H)	δ [ppm]
-	-	-	-	59.7	48.7	-	-	J ^{H-Hg} [Hz]

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
158.4	121.9*	137.6	122.1*	148.4	83.9*	86.5*	86.6*	75.5	79.0	71.9	21.0	δ [ppm]
-	-	-	-	-	-	-	-	234.6	191.0	-	-	J ^{C-Hg} [Hz]

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) *m/z*: 591.3 (C₁₇H₁₆ClFeHgNS₂⁺, 5 %), 545.3 (M⁺, 100 %).

4.5.5 Darstellung von Dichlorido-[2,2'-bis-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II)

Eine Lösung aus 0.52 g (1.6 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 40 mL Methanol wird einer Lösung aus 0.28 g (0.82 mmol) 1,1'-Bis(2-pyridyl)-ferrocen in 20 mL Dichlormethan zugegeben. Nach 90 Minuten erfolgt die Zugabe von 0.12 g (2.8 mmol) Lithiumchlorid in 30 mL Methanol, wobei sofort große Mengen eines orangefarbenen Feststoffs ausfallen.

Nach 20 Stunden wird durch Hinzufügen von 40 mL Dichlormethan und 30 mL Wasser ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel wird entfernt. Der orange-rote Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt. Die Produktfraktion wird mit Ethylacetat eluiert, Dichlorido-[2,2'-bis-(2-pyridyl)-ferrocenyl-1,1'- κC^2]-bis-Quecksilber(II) kann allerdings nicht in Reinform isoliert werden.

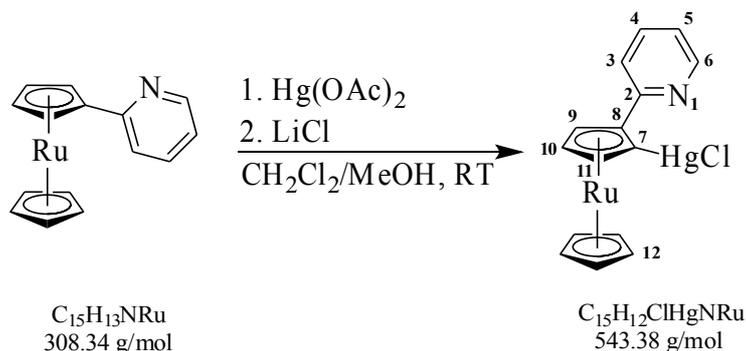
1H -NMR, 270 MHz, $CDCl_3$ (δ [ppm]):

3, 3'	4, 4'	5, 5'	6, 6'	9, 9'	10, 10'	11, 11'
8.14 (m, 1H)	7.65 (m, 1H)	7.46 (m, 1H)	8.34 (m, 1H)	4.97* (m, 1H)	4.58 (m, 1H)	4.78* (m, 1H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DEI⁺) m/z : 1049.3 ($C_{20}H_{13}Cl_3FeHg_3N_2^+$, 3 %), 810.4 (M^+ , 39 %), 576.4 ($C_{20}H_{15}ClFeHgN_2^+$, 38 %), 338.2 ($M^+ - 2HgCl$, 100 %).

4.5.6 Versuch der Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ruthenocenyl-κC]-quecksilber(II)



Eine Lösung aus 0.32 g (1.0 mmol) 2-Pyridylruthenocen in 20 mL Dichlormethan wird mit einer Lösung aus 0.32 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 40 mL Methanol versetzt. Nach 90 Minuten wird eine Lösung aus 0.070 g (1.7 mmol) Lithiumchlorid in 30 mL Methanol zugegeben und die Mischung für zwei Tage gerührt.

Durch Zugabe von 30 mL Dichlormethan und 40 mL Wasser erhält man ein Zweiphasengemisch. Die wässrige Phase wird mit 60 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelbbrauner Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Es wird Chlorido-[2-(2-pyridyl)-ruthenocenyl-κC]-quecksilber(II) erhalten, das sich allerdings nicht von mehrfach mercurierten Nebenprodukten abtrennen lässt.

¹H-NMR, 400 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12
7.34 (m, 1H)	7.57 (m, 1H)	7.11 (m, 1H)	8.34 (m, 1H)	4.65* (m, 1H)	4.94* (m, 1H)	5.42* (m, 1H)	4.47 (s, 5H)

*Zuordnungen können vertauscht sein.

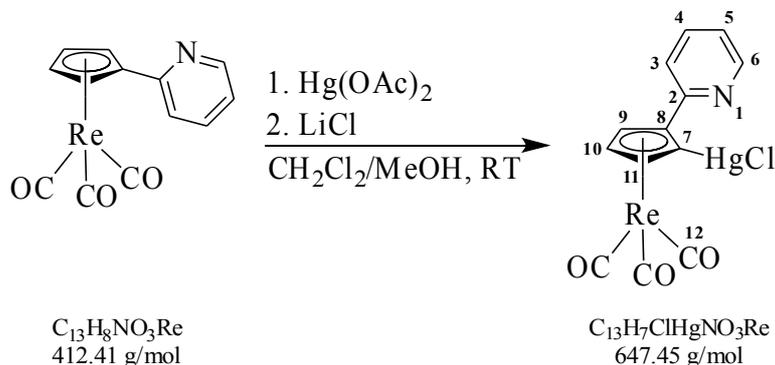
¹³C-NMR, 101 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
157.5	119.8	137.5	122.0	148.4	90.9	fehlt	70.3*	75.1*	76.9*	72.7

*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (FAB⁺) *m/z*: 545.1 (M⁺), 309.2 (C₁₅H₁₃NRu⁺).

4.5.7 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl)-cyrhetrenyl-κC]-quecksilber(II)



Einer Lösung aus 0.41 g (0.99 mmol) 2-Pyridylcyrhetren in 20 mL Dichlormethan wird eine Lösung aus 0.32 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 40 mL Methanol zugegeben. Nach 90 Minuten erfolgt die Zugabe einer Lösung aus 0.07 g (1.7 mmol) Lithiumchlorid in 30 mL Methanol. Der Reaktionsansatz rührt für 20 Stunden.

Zugabe von 40 mL Dichlormethan und 30 mL Wasser führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein grauer Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Chlorido-[2-(2-pyridyl)-cyrhetrenyl-κC]-quecksilber(II) wird mit Dichlormethan eluiert und als farbloser Feststoff erhalten (0.29 g, 0.45 mmol, 45 %). In Dichlormethan werden bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten.

¹H-NMR, 400 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	
7.44 (m, 1H)	7.77 (m, 1H)	7.31 (m, 1H)	8.48 (m, 1H)	5.43 (m, 1H)	5.65 (m, 1H)	6.22 (m, 1H)	δ [ppm]
-	-	-	-	58.3	51.9	37.1	<i>J</i> ^{H-Hg} [Hz]

¹³C{¹H}-NMR, 101 MHz, CD₂Cl₂ (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	10	9	11	12	
150.5	124.5*	138.6	120.2*	148.9	109.4	95.5	89.0	92.1	84.7	194.4	δ [ppm]
-	-	-	-	-	-	-	209.9	238.7	149.5	-	<i>J</i> ^{C-Hg} [Hz]

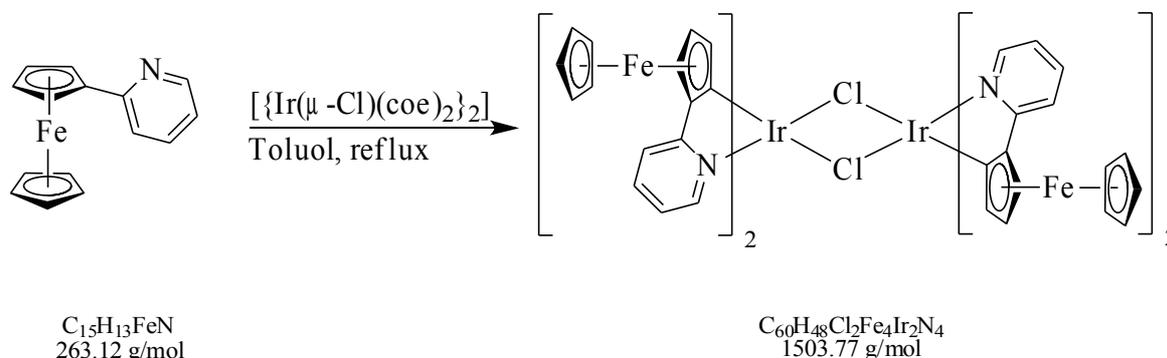
*Zuordnungen können vertauscht sein.

MS (DCI⁺) *m/z*: 1019.2 (34 %), 693.9 (32 %), 647.9 (M⁺, 100 %).

IR (ATR): *v* (CO) = 2015, 1904 cm⁻¹.

4.6 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Iridium(III)-Komplexe

4.6.1 Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III)

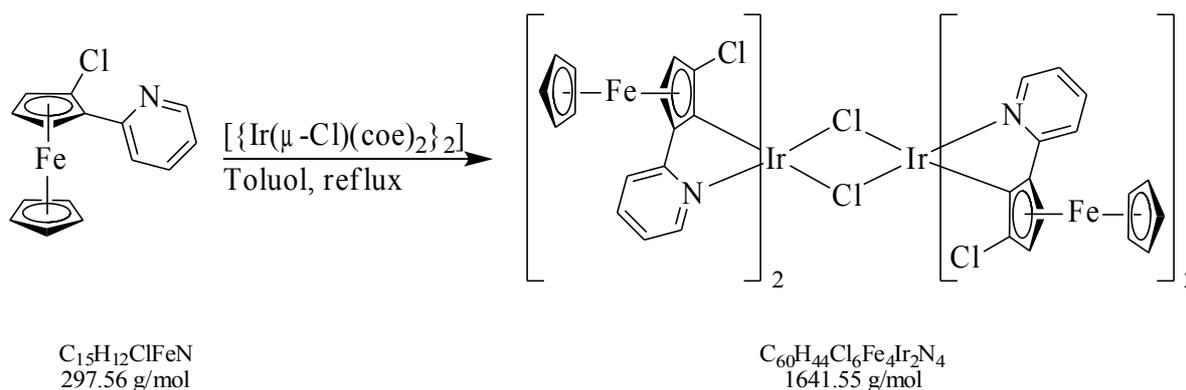


Eine Lösung aus 0.37 g (1.4 mmol) 2-Pyridylferrocen und 0.32 g (0.35 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] in 20 mL Toluol wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die tiefrote Lösung wird durch Filtration von metallischen Nebenprodukten befreit. Durch Zugabe von 50 mL *iso*-Hexan wird ein roter Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es werden 0.42 g eines roten Pulvers erhalten, das Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 1543.2 (M⁺+HCl), 752.1 ([M/2]⁺), 717.2 ([M/2]⁺-Cl).

ICP/AAS berechnet für C₆₀H₄₈Cl₂Fe₄Ir₂N₄: Fe 14.85 %, Ir 25.56 %; gefunden: Fe 13.26 %, Ir 25.29 %.

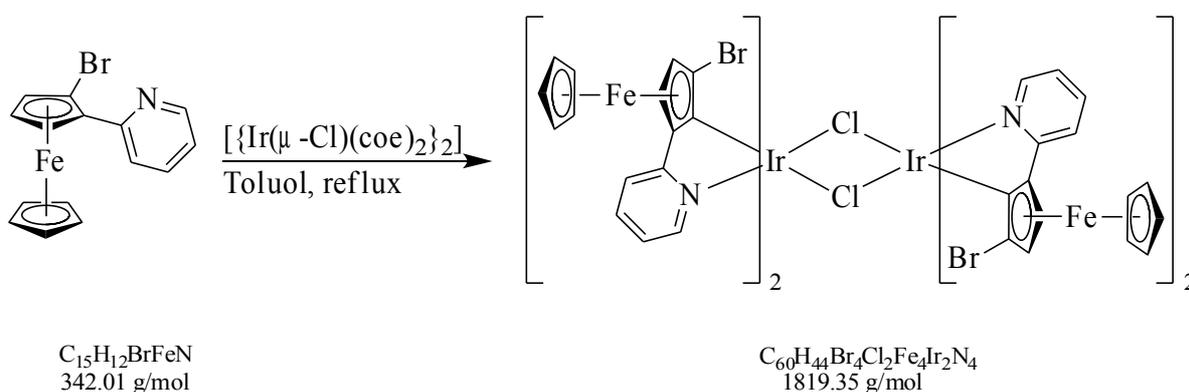
4.6.2 Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III)



Eine Lösung aus 0.42 g (1.4 mmol) 1-Chlor-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.32 g (0.35 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] in 30 mL Toluol wird für eine Stunde refluxiert. Metallische Nebenprodukte werden abfiltriert und durch Zugabe von 50 mL *iso*-Hexan wird ein roter Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es wird ein rotes Pulver erhalten, das Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 1678.4 (M⁺+HCl), 1642.3 (M⁺), 1606.2 (M⁺-Cl+H), 820.2 ([M/2]⁺), 785.1 ([M/2]⁺-Cl), 699.2 ([M/2]⁺-FeC₅H₅), 664.2 ([M/2]⁺-Cl-FeC₅H₅).

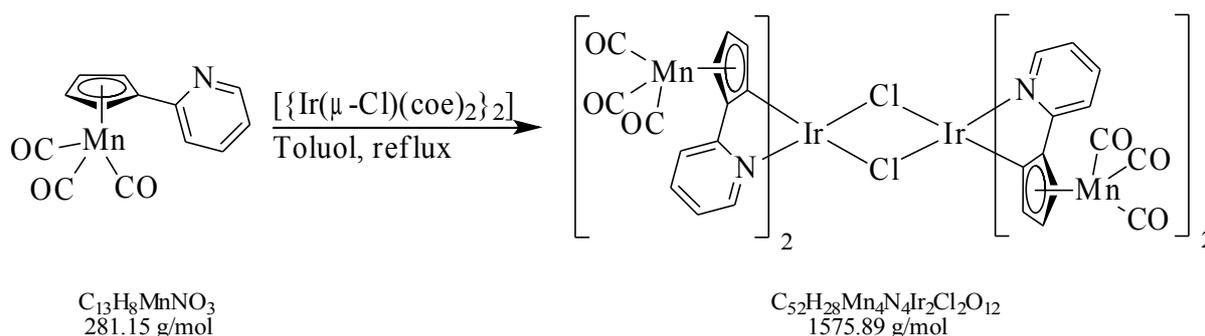
4.6.3 Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III)



Eine Lösung aus 0.50 g (1.5 mmol) 1-Brom-2-(2-pyridyl)-ferrocen und 0.33 g (0.37 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] in 30 mL Toluol wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Metallische Nebenprodukte werden abfiltriert und durch Zugabe von 50 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es werden 0.33 g eines roten Pulvers erhalten, das Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 910.0 ([M/2]⁺), 875.0 ([M/2]⁺-Cl), 830.0 ([M/2]⁺+H-Br).

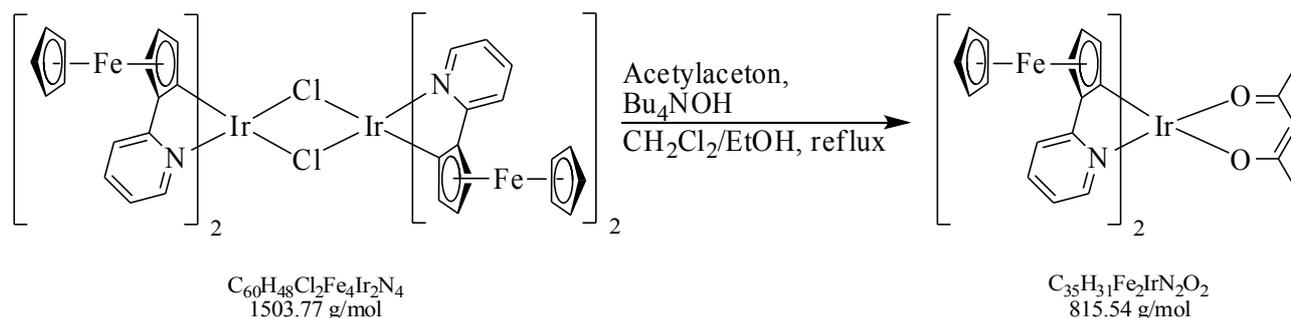
4.6.4 Darstellung von Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-cymantrenyl- κ C)]-iridium(III)



Eine Lösung aus 0.34 g (1.2 mmol) 2-Pyridylcymantren und 0.27 g (0.30 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)] in 15 mL Toluol wird eine Stunde refluxiert. Metallische Nebenprodukte werden abfiltriert und durch Zugabe von 30 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es wird ein dunkles Pulver erhalten, das Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-cymantrenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 1576.3 (M⁺), 1492.2 (M⁺-3CO).

4.6.5 Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)

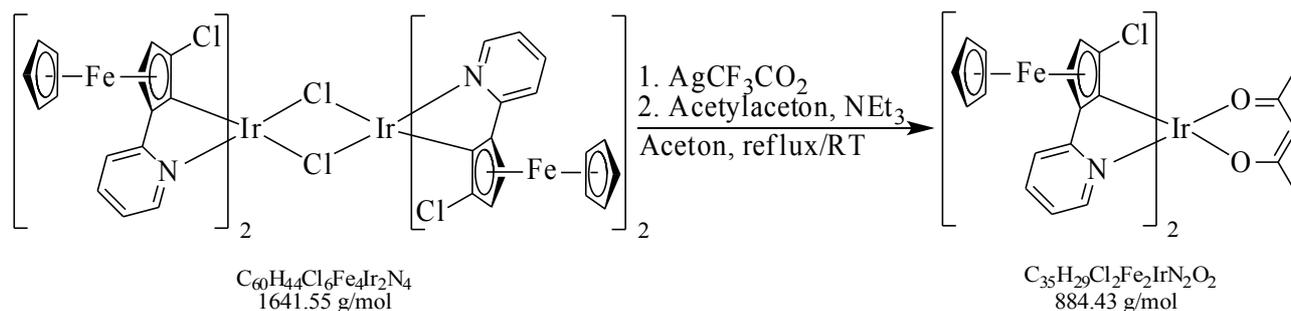


Eine Lösung aus 0.030 mL (0.30 mmol) Acetylaceton in 1.8 mL Ethanol wird in eine Lösung aus maximal 0.17 g (0.11 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) in 18 mL Dichlormethan getropft. Nach der Zugabe von 0.19 mL Tetrabutylammoniumhydroxid 40 % in Wasser (entsprechend 1.9 mmol Tetrabutylammoniumhydroxid) wird für 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt.

Die intensiv-rote Lösung wird durch wenig Silicagel filtriert und stark eingengt. Nach Zugabe von wenig Ethanol wird das restliche Dichlormethan im Vakuum entfernt. Bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es wird ein rot-braunes Pulver erhalten, das Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 816.0 (M⁺), 751.0 (M⁺-C₅H₅), 717.0 (M⁺-acac), 595.1 (M⁺-FeC₅H₅-acac), 531.1 (M⁺-FeC₅H₅-C₅H₅-acac).

4.6.6 Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)

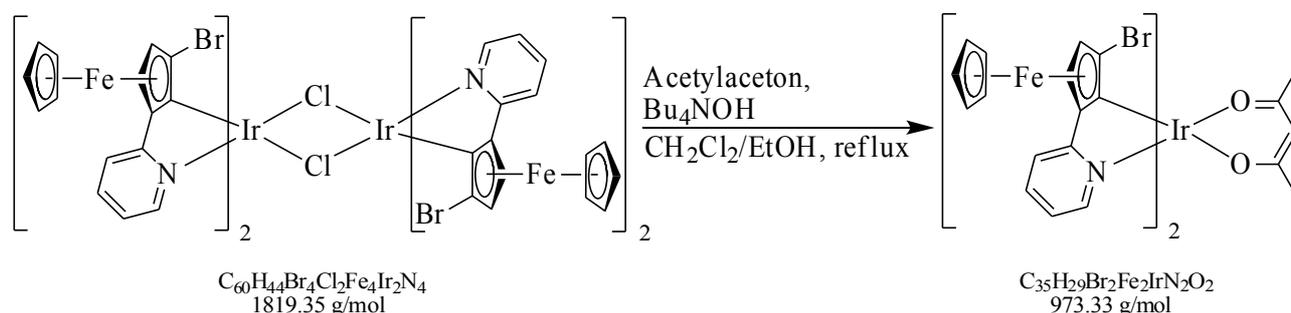


Eine Lösung aus maximal 0.18 g (0.11 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) und 0.049 g (0.22 mmol) Silbertrifluoracetat in 10 mL Aceton wird eine Stunde refluxiert. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff abfiltriert.

Zur Lösung werden 0.026 mL (0.25 mmol) Acetylaceton und 0.12 mL (0.87 mmol) Triethylamin getropft. Die Mischung rührt über Nacht. Mit *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es wird ein braunes Pulver erhalten, das Acetylacetonato-[bis-(3-chlor-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

MS (FAB⁺) *m/z*: 918.2 (C₃₅H₂₈Cl₃Fe₂IrN₂O₂⁺), 884.3 (M⁺), 819.2 (M⁺-C₅H₅), 785.2 (M⁺-acac).

4.6.7 Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)

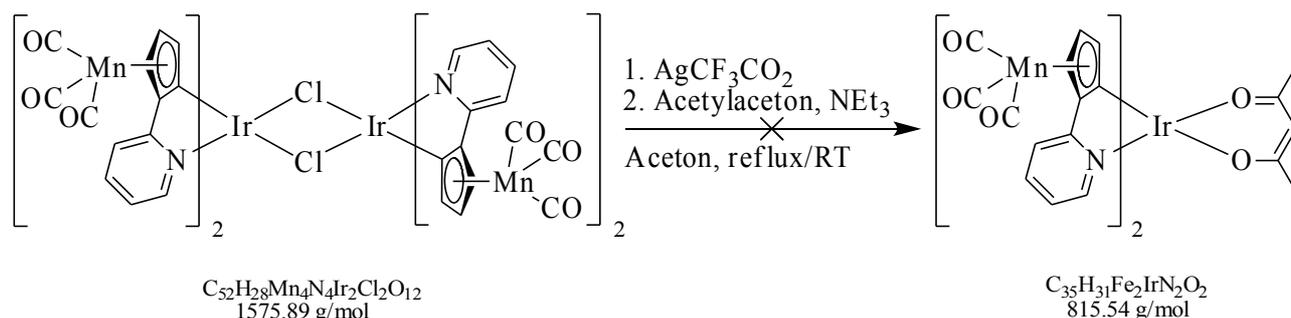


Zu einer Lösung aus maximal 0.27 g (0.15 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) in 25 mL Dichlormethan wird eine Lösung aus 0.042 g (0.41 mmol) Acetylaceton in 2.5 mL Ethanol getropft. Nach Zugabe von 0.26 mL Tetrabutylammoniumhydroxid 40 % in Wasser (entsprechend 2.6 mmol Tetrabutylammoniumhydroxid) wird die Mischung für 18 Stunden refluxiert.

Die intensiv-rote Lösung wird durch wenig Silicagel filtriert und eingeeengt. Nach Zugabe von wenig Ethanol wird das restliche Dichlormethan im Vakuum entfernt. Bei -32 °C fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Das rot-braune Pulver enthält Acetylacetonato-[bis-(3-brom-2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III).

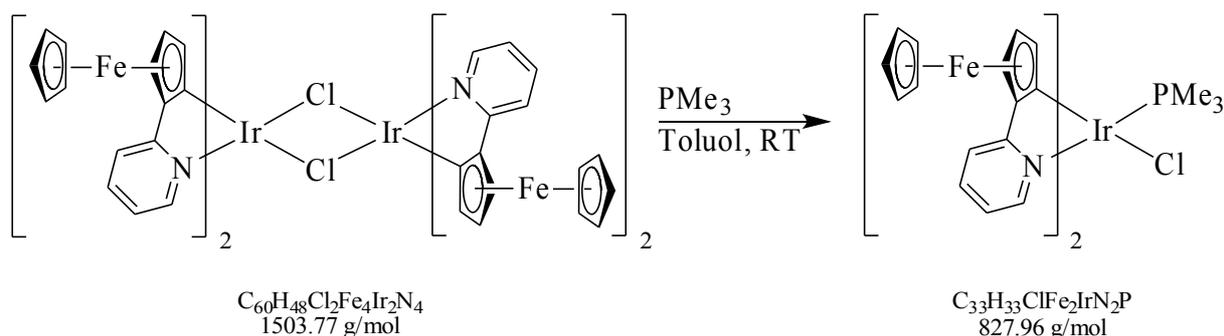
MS (FAB⁺) *m/z*: 1051.6 ($C_{35}H_{28}Br_3Fe_2IrN_2O_2^+$), 973.8 (M^+), 927.9 ($M^+-Br+Cl$), 893.9 (M^+-Br), 874.8 (M^+-acac), 828.8 ($M^+-Br-C_5H_5$), 673.0 ($M^+-Br-acac-FeC_5H_5$).

4.6.8 Versuch der Darstellung von Acetylacetonato-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-cymantrenyl-κC)]-iridium(III)



Eine Lösung aus maximal 0.12 g (0.076 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-cymantrenyl- κ C)]-iridium(III) und 0.034 g (0.15 mmol) Silbertrifluoracetat in 10 mL Aceton wird eine Stunde refluxiert. Der Feststoff wird abfiltriert und der Lösung werden 0.018 mL (0.18 mmol) Acetylaceton und 0.083 mL (0.60 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Mischung rührt über Nacht. Durch Zugabe von 30 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Der schwarze Feststoff ist in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und kann nicht charakterisiert werden.

4.6.9 Darstellung von Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-trimethylphosphan-iridium(III)

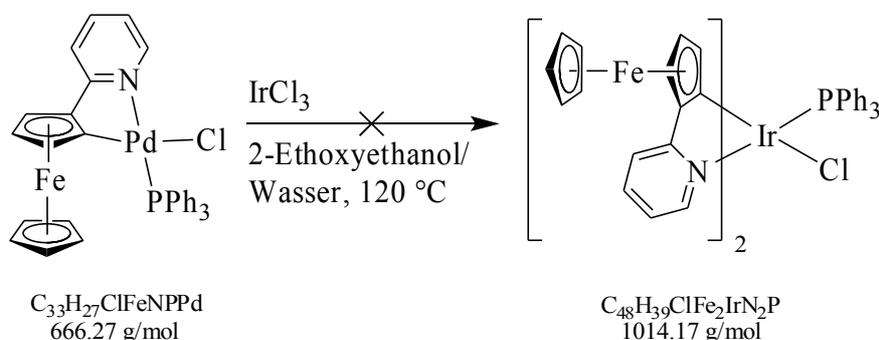


Zu einer Lösung aus maximal 0.42 g (0.28 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) in 15 mL Toluol werden 0.56 mL 1 M Trimethylphosphanlösung in Toluol (entsprechend 0.56 mmol Trimethylphosphan) getropft.

Nach vier Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und ein roter Rückstand erhalten, der Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-trimethylphosphan-iridium(III) enthält. Das gewünschte Produkt kann daraus mittels Säulenchromatographie über Silicagel nicht extrahiert werden.

MS (FAB⁺) m/z : 828.3 (M^+), 793.4 ($M^+ - Cl$), 752.3 ($M^+ - P(CH_3)_3$), 717.3 ($M^+ - Cl - P(CH_3)_3$).

4.6.10 Versuch der Darstellung von Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-triphenylphosphan-iridium(III) aus einem cyclopalladierten Komplex

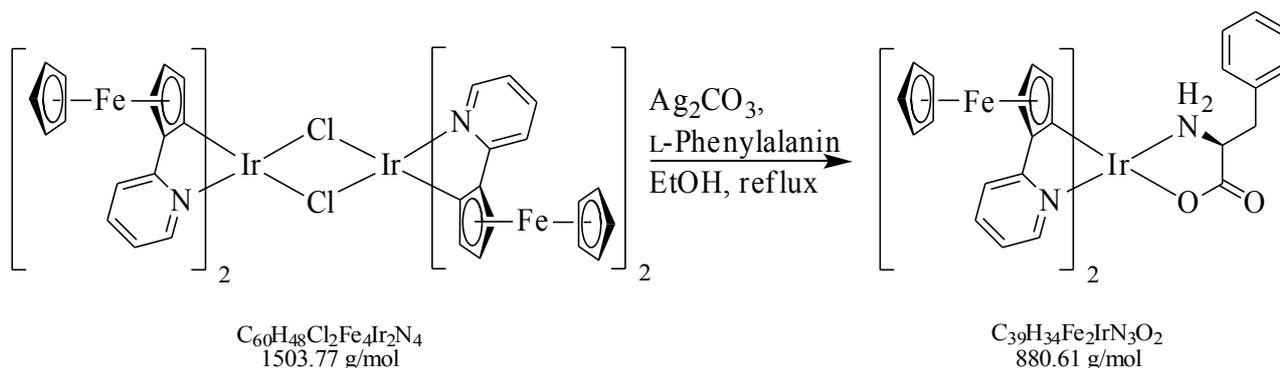


Einer Lösung aus 0.26 g (0.39 mmol) Chlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-triphenylphosphan-palladium(II) in 15 mL 2-Ethoxyethanol werden 0.060 g (0.19 mmol) Iridium(III)-chlorid-Hydrat zugegeben. Nach dem Versetzen mit 3.75 mL Wasser wird die Mischung für 90 Minuten auf 120 °C erhitzt.

Metallische Nebenprodukte werden abfiltriert und durch Zugabe von Diethylether wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. In dem dunklen Pulver kann Chlorido-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-triphenylphosphan-iridium(III) nicht nachgewiesen werden, jedoch sind cyclometallierte Iridiumverbindungen massenspektrometrisch belegt.

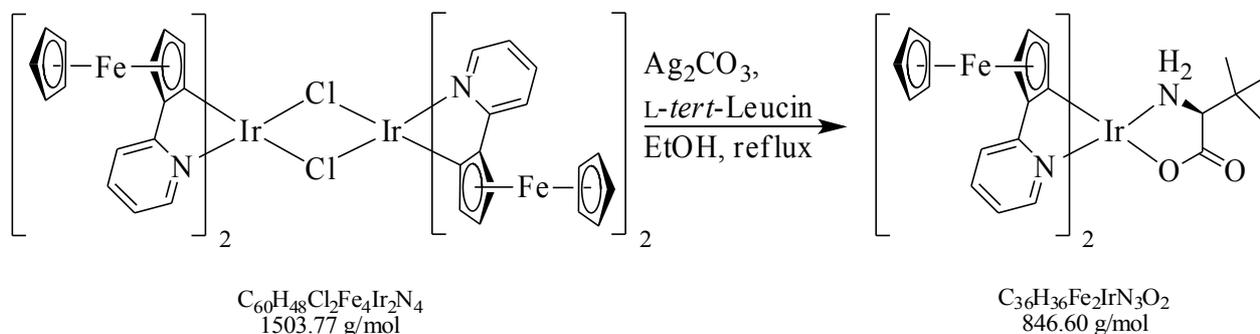
MS (FAB⁺) m/z : 787.8 ($C_{30}H_{24}Cl_2Fe_2IrN_2^+$), 752.8 ($C_{30}H_{24}ClFe_2IrN_2^+$), 716.8 ($C_{30}H_{24}Fe_2IrN_2^+$).

4.6.11 Darstellung von L-Phenylalaninato-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)



Ein Pulver mit maximal 0.16 g (0.11 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III), 0.060 g (0.36 mmol) L-Phenylalanin und 0.050 g (0.18 mmol) Silbercarbonat werden in 10 mL Ethanol suspendiert. Die Mischung wird für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Metallische Nebenprodukte werden abfiltriert und durch Zugabe von 30 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Es wird ein braunes Pulver erhalten, das Phenylalaninato-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III) enthält.

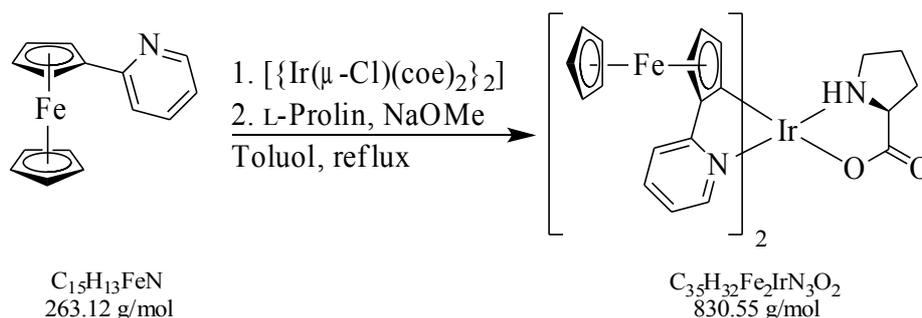
MS (FAB⁺) *m/z*: 881.3 (M⁺), 760.4 (M⁺-FeC₅H₅), 717.3 (M⁺-C₉H₁₀NO₂).

4.6.12 Darstellung von *tert*-Leucinato-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)

Ein Pulver mit maximal 0.15 g (0.10 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III), 0.050 g (0.38 mmol) L-*tert*-Leucin und 0.050 g (0.18 mmol) Silbercarbonat werden in 10 mL Ethanol suspendiert. Nach einer Stunde Refluxieren werden metallische Nebenprodukte abfiltriert und durch Zugabe von 30 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Das braune Pulver enthält *tert*-Leucinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III).

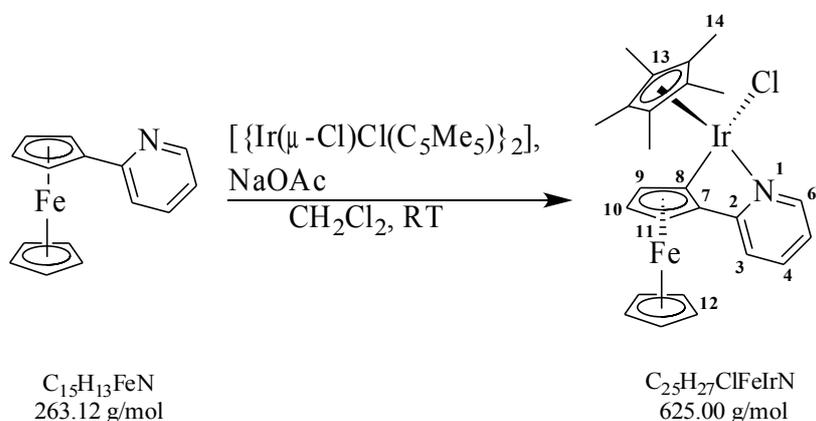
MS (FAB⁺) *m/z*: 847.7 (M⁺), 726.7 (M⁺-FeC₅H₅), 717.5 (M⁺-C₆H₁₂NO₂), 595.5 (M⁺-FeC₅H₅-C₆H₁₂NO₂), 475.4 (M⁺-2FeC₅H₅-C₆H₁₂NO₂).

4.6.13 Darstellung von L-Prolinato-[bis-(2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC)]-iridium(III)



0.32 g (1.2 mmol) 2-Pyridylferrocen, 0.32 g (0.36 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[bis-(cycloocten)-iridium(I)], 0.081 g (0.70 mmol) L-Prolin und 0.038 g (0.070 mmol) Natriummethanolat werden in 20 mL Toluol suspendiert und die Mischung wird für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Metallische Nebenprodukte werden durch Abfiltrieren entfernt und durch Zugabe von 50 mL *iso*-Hexan wird ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, mit *iso*-Hexan gewaschen und getrocknet wird. Das rote Pulver enthält L-Prolinato-[bis-(2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C)]-iridium(III).

MS (FAB⁺) *m/z*: 831.1 (M⁺), 717.1 (M⁺-C₅H₈NO₂), 595.1 (M⁺-FeC₅H₅-C₅H₈NO₂).

4.6.14 Darstellung von (*R*_{Ir},*R*_P)- und (*S*_{Ir},*S*_P)-Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-iridium(III)

Eine Lösung aus 0.25 g (0.31 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)], 0.17 g (0.65 mmol) 2-Pyridylferrocen und 0.090 g (0.66 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 10 mL Dichlormethan wird für 20 Stunden gerührt.

Die Mischung wird durch Celite filtriert und das Lösungsmittel wird entfernt. Der intensiv-rote Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Silicagel aufgetrennt. Mit Ethylacetat wird eine rote Fraktion eluiert, die Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-iridium(III) enthält. Das Lösungsmittel wird entfernt und ein roter Rückstand erhalten. In *iso*-Hexan/Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur nach einigen Monaten wenige Einkristalle von (*R*_{Ir},*R*_P)- und (*S*_{Ir},*S*_P)-Chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-iridium(III) – vermutlich als Racemat – erhalten.

¹H-NMR, 270 MHz, CD₂Cl₂:

3	4	5	6	9, 11	10	12	14
verdeckt	verdeckt	6.92	8.53	4.48-4.65*	4.83*	3.84	1.83

*Zuordnungen können vertauscht sein.

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CD₂Cl₂:

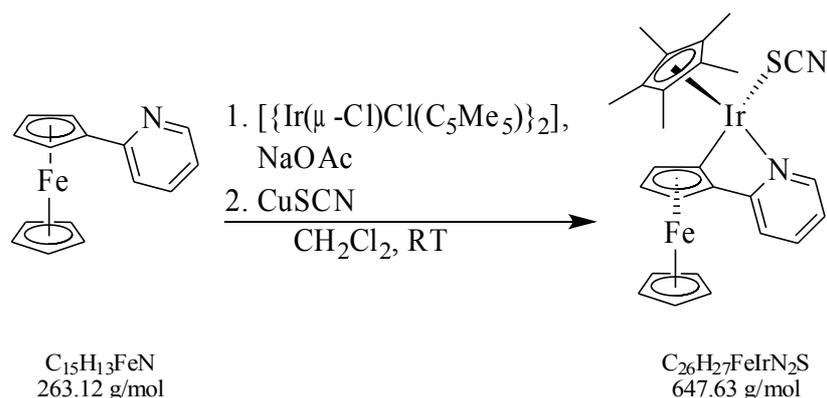
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
169.9	119.9*	137.4	119.4*	151.5	**	**	71.2	63.9	72.1	70.4	88.9	9.9

*Zuordnungen können vertauscht sein.

**Signal nicht gefunden.

MS (DEI⁺) m/z: 624.9 (M⁺, 6 %), 589.9 (M⁺-Cl, 36 %), 469.0 (M⁺-Cl-FeC₅H₅, 78 %), 263.0 (C₁₅H₁₃FeN⁺, 100 %).

4.6.15 Darstellung von (*R*_{Ir},*R*_P)- und (*S*_{Ir},*S*_P)-Pentamethylcyclopentadienyl-thiocyanato-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-iridium(III)



Eine Lösung aus 0.25 g (0.31 mmol) Di- μ -chlorido-bis-[chlorido-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)], 0.17 g (0.65 mmol) 2-Pyridylferrocen und 0.090 g (0.66 mmol) Natriumacetat-Trihydrat in 10 mL Dichlormethan wird für 20 Stunden gerührt.

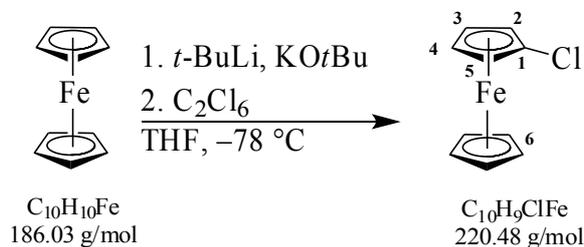
Nach Zugabe von 0.079 g (0.65 mmol) Kupfer(I)-thiocyanat rührt die Mischung für weitere fünf Tage.

Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt. Mit dem Gemisch Dichlormethan/Ethylacetat = 3:1 wird eine rote Fraktion erhalten, die zumindest eines der beiden Enantiomere von (*R*_{Ir},*R*_P)- und (*S*_{Ir},*S*_P)-Pentamethylcyclopentadienyl-thiocyanato-[2-(2-pyridyl-κN)-ferrocenyl-κC]-iridium(III) enthält. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.15 g eines roten Rückstands.

MS (DEI⁺) m/z: 647.2 (M⁺), 615.9 (M⁺-S), 550.9 (M⁺-C₅H₅-S).

4.7 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.7.1 Darstellung von Chlorferrocen



Einer Lösung aus 2.0 g (10.8 mmol) Ferrocen und 0.15 g (1.3 mmol) Kalium-*tert*-Butanolat in 70 mL Tetrahydrofuran werden bei -78°C 14 mL 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan (entsprechend 24 mmol *tert*-Butyllithium) zugetropft. Nach 90 Minuten erfolgt die Zugabe von 3.8 g (16 mmol) Hexachlorethan.

Nach 30 Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und durch langsame Zugabe von 70 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zwei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Rückstand, der säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt wird. Chlorferrocen wird mit *iso*-Hexan eluiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Öl erhalten, das sich über Nacht verfestigt (2.32 g, 10.5 mmol, 97 %).

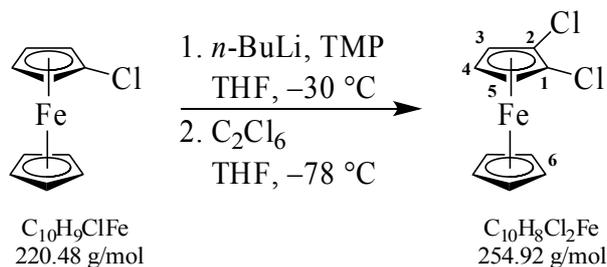
 $^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

2, 5	3, 4	6
4.40 (m, 2H)	4.06 (m, 2H)	4.24 (s, 5H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 101 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

1	2, 5	3, 4	6
92.6	68.1	66.2	70.5

4.7.2 Darstellung von 1,2-Dichlorferrocen



Einer Lösung aus 2.02 mL (12 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 20 mL Tetrahydrofuran werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 4.8 mL 2.5 M *n*-Butyllösung in Hexan (entsprechend 12 mmol *n*-Butyllithium) zugegeben. Die Mischung wird für 15 Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung aus 2.20 g (10 mmol) Chlorferrocen in 60 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Nach fünf Stunden wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 2.63 g (12 mmol) Hexachlorethan werden zugegeben. Die Mischung rührt über Nacht, wobei man sie sich auf Raumtemperatur erwärmen lässt.

Durch Zugabe von 80 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 80 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird ein orange-gelber Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch aufgetrennt wird. Mit *iso*-Hexan werden 2.24 g eines Gemischs eluiert, das zu 83 % aus 1,2-Dichlorferrocen und zu 17 % aus Chlorferrocen besteht (entsprechend circa 1.8 g, 7.1 mmol, 71 % 1,2-Dichlorferrocen).

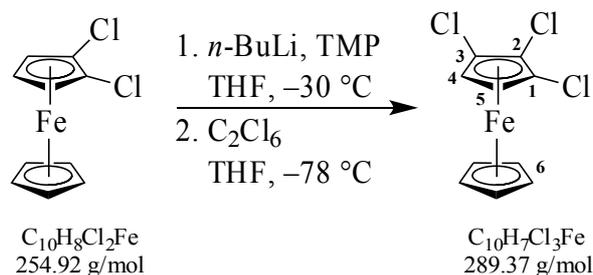
 ^1H -NMR, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3, 5	4	6
4.38 (m)	4.00 (m)	4.29 (s)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

1,2	3, 5	4	6
91.3	66.1	63.2	72.7

4.7.3 Darstellung von 1,2,3-Trichlorferrocen



Eine Lösung aus 1.23 mL (7.3 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 15 mL Tetrahydrofuran wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.92 mL 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 7.3 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung aus 2.24 g eines Gemischs aus 83 % 1,2-Dichlorferrocen und 17 % Chlorferrocen (entsprechend 7.1 mmol 1,2-Dichlorferrocen) in 40 mL Tetrahydrofuran zugegeben.

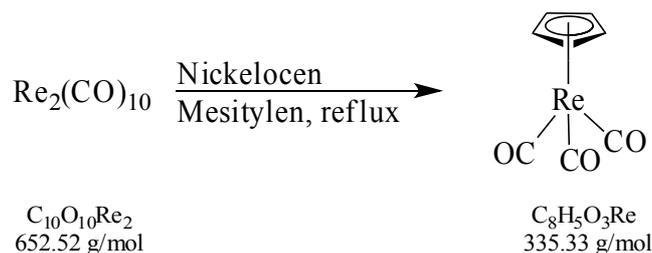
Der Ansatz rührt für drei Stunden und wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der Zugabe von 1.73 g (7.3 mmol) Hexachlorethan rührt die Mischung über Nacht, wobei sie Raumtemperatur erreicht.

Es werden 30 mL Wasser zugegeben, wobei ein Zweiphasengemisch entsteht. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgetrennt. Mit *iso*-Hexan wird ein Gemisch eluiert, das Mono-, Di- und Trichlorferrocen enthält. Eine Umkristallisation in *iso*-Hexan bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbringt 1,2,3-Trichlorferrocen als große, orange-gelbe Kristalle (1.50 g, 4.9 mmol, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]): 4.35 (s, 2H), 4.33 (s, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

1,3	2	4, 5	6
89.6	90.7	63.2	75.0

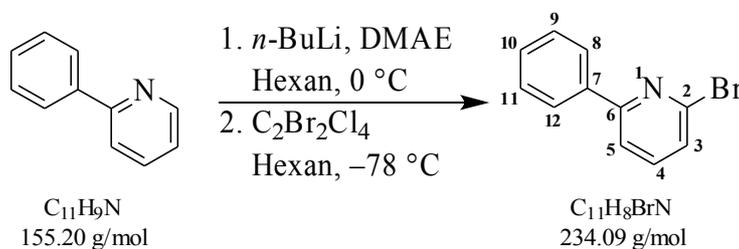
4.7.4 Darstellung von Cyrhetren^[54]

Eine Lösung aus 0.10 g (0.15 mmol) Dirheniumdecacarbonyl und 0.060 g (0.32 mmol) Nickelocen in 1 mL Mesitylen wird für zwei Stunden refluxiert, wobei die zunächst intensiv-grüne Lösung in eine metallisch glänzende Suspension übergeht.

Die Suspension wird mittels Säulenchromatographie über Silicagel aufgetrennt, wobei restliches Dirheniumdecacarbonyl mit *iso*-Hexan und Cyrhetren mit der Mischung *iso*-Hexan/Dichlormethan = 5:1 eluiert wird. Das Lösungsmittel, das noch Mesitylen enthält, wird grob am Vakuum entfernt. Bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert Cyrhetren als farblose Nadeln (0.040 g, 0.12 mmol, 40 %).

¹H-NMR, 270 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]): 5.38 (s, 5H).

¹³C{¹H}-NMR, 68 MHz, CDCl₃ (δ [ppm]): 193.9 (CO), 84.7 (C₅H₅).

4.7.5 Darstellung von 2-Brom-6-phenylpyridin^[49]

1.6 mL (16 mmol) Dimethylaminoethanol werden in 20 mL Hexan gelöst und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 20 mL 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (entsprechend 32 mmol *n*-Butyllithium) versetzt. Nach 30 Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung aus 0.38 mL (2.7 mmol) 2-Phenylpyridin in 5 mL Hexan zugegeben. Die Mischung rührt im Eisbad für eine Stunde.

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die Zugabe von 3.13 g (9.6 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan. Nach einer Stunde wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und durch Zugabe von 30 mL Wasser wird ein Zweiphasengemisch erhalten. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Es wird ein gelbliches Öl erhalten, das säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. 2-Brom-6-phenylpyridin wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan/Ethylacetat = 10:1 eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als blass gelbes Öl. Nach Umkristallisation in *iso*-Hexan bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ wird 2-Brom-6-phenylpyridin als farblose Nadeln erhalten (0.34 g, 1.5 mmol, 55 %).

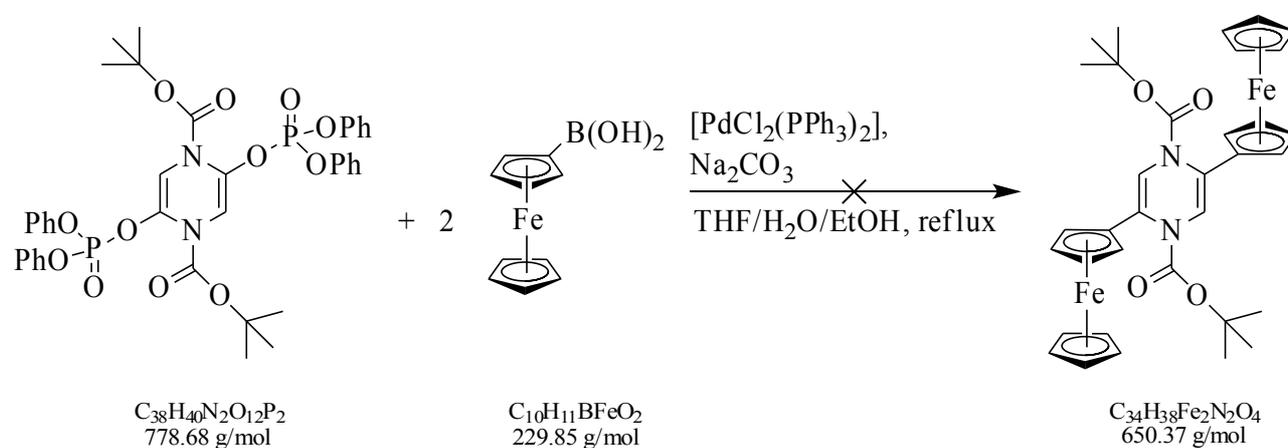
$^1\text{H-NMR}$, 270 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

3, 4, 5, 10	9, 11	8, 12
7.40-7.52 (m, 4H)	7.60 (m, 1H), 7.70 (m, 1H)	8.00 (m, 2H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, CDCl_3 (δ [ppm]):

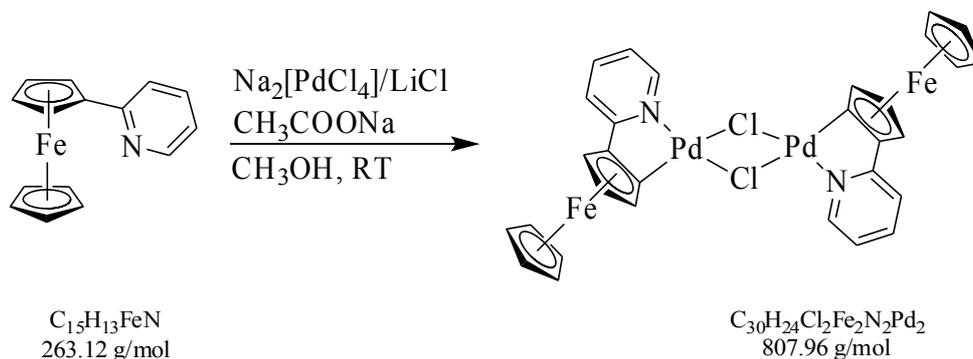
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
142.4	126.5	139.2	119.2	158.8	137.9	127.2	129.0	129.8	129.0	127.2

MS (DEI^+) m/z : 233.3 (M^+ , 70 %), 189.3 (2-Chlor-6-phenylpyridin, 6 %), 154.3 (M^+ -Br überlagert von M^+ - C_6H_5 , 100 %).

4.7.6 Versuch der Darstellung von (2,5-Pyrazyl- N,N' -dibutyloxycarbonyl)-diferrocen

0.52 g (0.67 mmol) (2,5-Pyrazyl- N,N' -di-*tert*-butyloxycarbonyl)-bis-diphenylphosphat werden in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. 0.050 g (0.071 mmol) *trans*-Dichlorido-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) werden zugegeben und die Mischung rührt für 15 Minuten. Nach Zugabe von 0.77 g (3.4 mmol) Ferrocenylborsäure werden 2.38 mL 2 M wässrige Natriumcarbonatlösung und einige Tropfen Ethanol hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Mischung wird durch Celite filtriert und Reste werden mit Ethylacetat eluiert. Mit 15 mL gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung wird gewaschen; die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels wird ein orangebrauner Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt wird. Es können lediglich Reste der Edukte zurückgewonnen werden, (2,5-Pyrazyl- N,N' -di-*tert*-butyloxycarbonyl)-diferrocen wird nicht erhalten.

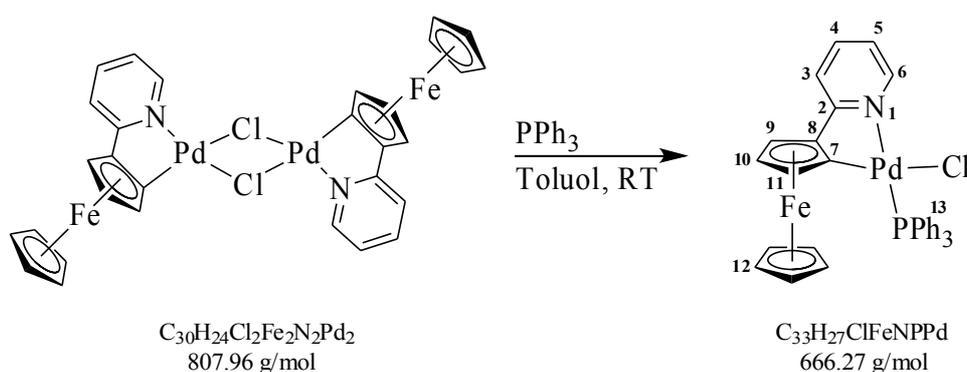
4.7.7 Darstellung von Di- μ -chloridobis-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-palladium(II)^[36]



Zu einer Lösung aus 0.090 g (2.0 mmol) Lithiumchlorid, 0.29 g (1.0 mmol) Natriumtetrachlorido-palladat(II) und 0.080 g (1.0 mmol) Natriumacetat in 20 mL Methanol wird eine Lösung aus 0.26 g (1.0 mmol) 2-Pyridylferrocen in 10 mL Methanol getropft. Nach 24 Stunden wird der orange-rote Feststoff abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Di- μ -chloridobis-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-palladium(II) wird als orange-rotes Pulver erhalten (0.35 g, 0.43 mmol, 86 %).

¹H-NMR, 270 MHz, C₆D₆ (δ [ppm]): 8.82-6.10 (m, C₅H₄N), 5.21-5.09 (m, C₅H₃), 4.28-4.18 (m, C₅H₅ + C₅H₃).

4.7.8 Darstellung von Chlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-triphenylphosphin-palladium(II)^[36]



Eine Suspension aus 0.32 g (0.40 mmol) Di- μ -chloridobis-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-palladium(II) und 0.23 g (0.88 mmol) Triphenylphosphin in 20 mL Toluol wird vier Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit 20 mL Ethanol gewaschen. Chlorido-[2-(2-pyridyl- κ N)-ferrocenyl- κ C]-triphenylphosphin-palladium(II) wird als orangefarbenes Pulver erhalten (0.41 g, 0.62 mmol, 78 %).

^1H -NMR, 270 MHz, C_6D_6 (δ [ppm]):

3	4	5	6	9	10	11	12	13
6.69 (m, 1H)	6.85 (m, 1H)	6.38 (m, 1H)	9.94 (m, 1H)	4.39* (m, 1H)	4.01 (m, 1H)	3.49* (m, 1H)	3.73 (s, 5H)	7.98 7.02

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, 68 MHz, C_6D_6 (δ [ppm]):

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
166.4	120.0	138.3	117.0	151.2	111.6	90.7	76.1*	64.1	69.1*	71.1	135.8, 135.6, 133.0, 130.7

*Zuordnungen können vertauscht sein.

 ^{31}P -NMR, 109 MHz, C_6D_6 (δ [ppm]): 39.29.

5. Anhang

Tab. 18: Details der Röntgenstrukturanalysen von 1.

Identification code	1 nn492	1 qo017
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₃ FeN	C ₁₅ H ₁₃ Fe N
Formula weight	263.12	263.11
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	5.815(5)	5.851(5)
b	15.743(5)	30.855(3)
c	25.283(5)	12.8764(10)
α [°]	90	90
β	90	96.665(7)
γ	90	90
Volume [Å ³]	2315(2)	2309(2)
Z	2 x 4	2 x 4
Density (calculated) [Mg/m ³]	1.510	1.514
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.275	1.279
F(000)	1088	1088
Crystal size [mm ³]	0.12 x 0.09 x 0.04	0.37 x 0.07 x 0.06
Theta range for data collection	3.22 to 27.47°	4.18 to 26.37°
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 7, -20 ≤ k ≤ 20, -29 ≤ l ≤ 32	-5 ≤ h ≤ 7, -29 ≤ k ≤ 38, -10 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	16474	12586
Independent reflections	5311 [R(int) = 0.0384]	4706 [R(int) = 0.0421]
Completeness to theta (max)°	99.8 %	99.6 %
Absorption correction	None	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission		0.9261 and 0.8329
Data / restraints / parameters	5311 / 0 / 307	4706 / 0 / 411
Goodness-of-fit on F ²	1.122	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1002	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0740
R indices (all data)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1063	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0797
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter	0.049(19)	
Largest diff. peak and hole [e.Å ⁻³]	0.768 and -0.696	0.365 and -0.345

Tab. 19: Details der Röntgenstrukturanalysen von 4 und 6.

	4 on046	6 oo149
Identification code		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₂ FFeN	C ₁₅ H ₁₂ BrFeN
Formula weight	281.11	342.02
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	6.204(5)	9.499(5)
b	12.078(5)	12.481(5)
c	16.112(5)	11.372(5)
α [°]	82.305(5)	90
β	84.275(5)	111.855(5)
γ	81.648(5)	90
Volume [Å³]	1179.8(11)	1251.3(10)
Z	2 x 2	4
Density (calculated) [Mg/m³]	1.583	1.815
Absorption coefficient [mm⁻¹]	1.268	4.376
F(000)	576	680
Crystal size [mm³]	0.24 x 0.05 x 0.02	0.3 x 0.15 x 0.02
Theta range for data collection	3.25 to 25.32°	4.19 to 28.91°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	8190	9889
Independent reflections	4299 [R(int) = 0.0234]	2944 [R(int) = 0.0400]
Completeness to theta (max)°	99.7 %	89.5 %
Absorption correction	None	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission		1 and 0.61041
Data / restraints / parameters	4299 / 0 / 325	2944 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F²	1.065	0.781
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0970	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0527
R indices (all data)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1059	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0553
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	0.841 and -0.717	0.601 and -0.366

Tab. 20: Details der Röntgenstrukturanalysen von **12** und **13**.

	12 po041	13 oo214
Identification code		
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₅ Fe N	C ₁₆ H ₁₃ Fe N O
Formula weight	277.14	291.12
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P 2 ₁ /c	P c a n
Unit cell dimensions		
a [Å]	16.3585(10)	11.2503(5)
b	8.7964(5)	12.1301(5)
c	17.6471(11)	18.5287(7)
α [°]	90	90.
β	103.170(6)	90.
γ	90	90.
Volume [Å³]	2472.6(3)	2528.56(18)
Z	4x2	8
Density (calculated) [Mg/m³]	1.489	1.529
Absorption coefficient [mm⁻¹]	1.198	1.181
F(000)	1152	1200
Crystal size [mm³]	0.24 x 0.17 x 0.1	0.2 x 0.14 x 0.08
Theta range for data collection	4.19 to 26.36°.	4.24 to 26.33°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	10042	7612
Independent reflections	4993 [R(int) = 0.0501]	2561 [R(int) = 0.0503]
Completeness to theta (max)°	99.0 %	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8871 and 0.8652	0.9098 and 0.6101
Data / restraints / parameters	4993 / 0 / 327	2561 / 0 / 224
Goodness-of-fit on F²	0.820	0.746
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0781	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0829
R indices (all data)	R1 = 0.0814, wR2 = 0.0839	R1 = 0.0776, wR2 = 0.0907
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	0.626 and -0.392	0.626 and -0.403

Tab. 21: Details der Röntgenstrukturanalysen von **15** und **18**.

	15 pn008	18 pn124
Identification code		
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₃ FeNO ₂	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ FeN
Formula weight	307.13	366.44
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	Cc	P b n 2 ₁
Unit cell dimensions		
a [Å]	10.884(5)	10.73420(10)
b	11.547(5)	21.9563(2)
c	11.447(5)	24.3500(3)
α [°]	90	90
β	115.887(5)	90
γ	90	90
Volume [Å³]	1294.3(10)	5738.89(10)
Z	4	4 x 4
Density (calculated) [Mg/m³]	1.576	1.696
Absorption coefficient [mm⁻¹]	1.164	1.595
F(000)	632	2944
Crystal size [mm³]	0.19 x 0.09 x 0.07	0.29 x 0.16 x 0.13
Theta range for data collection	3.53 to 27.39°.	3.14 to 27.49°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 28, -29 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	13562	82533
Independent reflections	2890 [R(int) = 0.0732]	12483 [R(int) = 0.0384]
Completeness to theta (max)°	99.2 %	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8931 and 0.7557	0.7662 and 0.7001
Data / restraints / parameters	2890 / 22 / 157	12483 / 1 / 722
Goodness-of-fit on F²	1.058	1.130
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0790	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0883
R indices (all data)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0845	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0932
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter	0.022(19)	0.277(11)
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	0.413 and -0.269	0.975 and -0.807

Tab. 22: Details der Röntgenstrukturanalysen von **22** und **23**.

	22 po168	23 on071
Identification code		
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ NP	C ₁₅ H ₁₂ FFeN
Formula weight	472.32	281.11
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /a
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.725	11.2019(2)
b	10.533	7.39430(10)
c	14.611	14.9362(3)
α [°]	90.28	90
β	108.56	101.7340(10)
γ	107.48	90
Volume [Å³]	1344.9	1211.31(4)
Z	2	4
Density (calculated) [Mg/m³]	1.166	1.541
Absorption coefficient [mm⁻¹]	0.315	1.235
F(000)	488	576
Crystal size [mm³]	0.35 x 0.17 x 0.13	0.16 x 0.13 x 0.03
Theta range for data collection	4.22 to 25.46°.	3.32 to 27.47°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 8, -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	6851	9933
Independent reflections	4883 [R(int) = 0.0590]	2775 [R(int) = 0.0240]
Completeness to theta (max)°	97.9 %	99.9 %
Absorption correction	Sphere	None
Max. and min. transmission	1 and 0.27161	
Data / restraints / parameters	4883 / 0 / 289	2775 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F²	1.028	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1753	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0636
R indices (all data)	R1 = 0.0917, wR2 = 0.1987	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0661
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	0.431 and -0.407	0.309 and -0.271

Tab. 23: Details der Röntgenstrukturanalysen von **24** und **25**.

	24 oo193	25 po133
Identification code		
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₇ FeN	C ₁₅ H ₁₃ N Ru
Formula weight	339,21	308,33
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.7076(4)	5.7400(4)
b	12.9267(5)	31.350(2)
c	13.7615(5)	13.0914(11)
α [°]	103.918(3)	90
β	107.995(3)	97.438(7)
γ	95.654(3)	90
Volume [Å³]	1566.01(11)	2336.0(3)
Z	2 x 2	2x4
Density (calculated) [Mg/m³]	1.439	1.753
Absorption coefficient [mm⁻¹]	0.961	1.315
F(000)	704	1232
Crystal size [mm³]	0.31 x 0.22 x 0.12	0.38 x 0.32 x 0.25
Theta range for data collection	4.22 to 26.33°.	4.29 to 26.30°.
Index ranges	-6≤h≤12, -16≤k≤15, -17≤l≤17	-7≤h≤5, -22≤k≤39, -15≤l≤16
Reflections collected	12271	12461
Independent reflections	6321 [R(int) = 0.0252]	4715 [R(int) = 0.0525]
Completeness to theta (max)°	99.3 %	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8911 and 0.8521	0.7198 and 0.5542
Data / restraints / parameters	6321 / 0 / 551	4715 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F²	0.860	1.095
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0640	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0800
R indices (all data)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0678	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0841
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	0.354 and -0.260	0.667 and -0.759

Tab. 24: Details der Röntgenstrukturanalysen von **26** und **27**.

	26 on226	27 oo203
Identification code		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₂ CINRu	C ₁₅ H ₁₂ BrNRu
Formula weight	342.78	387.24
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P -1	P -1
Unit cell dimensions		
a [Å]	10.6374(2)	10.7291(10)
b	10.8178(2)	10.8027(7)
c	12.6521(3)	12.7473(12)
α [°]	111.6300(10)	111.375(7)
β	94.5420(10)	94.520(7)
γ	103.5230(10)	103.634(7)
Volume [Å³]	1293.66(5)	1314.72(19)
Z	2x2	2x2
Density (calculated) [Mg/m³]	1.760	1.956
Absorption coefficient [mm⁻¹]	1.397	4.211
F(000)	680	752
Crystal size [mm³]	0.114 x 0.109 x 0.067	0.24 x 0.18 x 0.06
Theta range for data collection	3.25 to 27.62°.	4.23 to 26.33°.
Index ranges	-13≤h≤13, -14≤k≤14, -16≤l≤16	-10≤h≤13, -13≤k≤10, -15≤l≤15
Reflections collected	28624	9571
Independent reflections	5974 [R(int) = 0.0358]	5334 [R(int) = 0.0278]
Completeness to theta (max)°	99.3 %	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8813 and 0.7895	0.7767 and 0.6148
Data / restraints / parameters	5974 / 0 / 325	5334 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F²	1.034	0.957
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1285	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0864
R indices (all data)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1376	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0896
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	4.302 and -1.286	1.813 and -1.085

Tab. 25: Details der Röntgenstrukturanalysen von **31**.

Identification code	31 po104	31 po134
Empirical formula	C ₁₃ H ₈ NO ₃ Re	C ₁₃ H ₈ NO ₃ Re
Formula weight	412.40	412.40
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a [Å]	5.735(2)	11.0080(10)
b	10.373(5)	8.2992(7)
c	10.759(6)	13.6883(14)
α [°]	108.61(5)	90
β	102.95(4)	107.895(11)
γ	90.58(4)	90
Volume [Å³]	588.8(5)	1190.03(19)
Z	2	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.326	2.302
Absorption coefficient [mm⁻¹]	10.316	10.209
F(000)	384	768
Crystal size [mm³]	0.24 x 0.08 x 0.07	0.43 x 0.32 x 0.19
Theta range for data collection	4.37 to 26.44°.	4.46 to 26.37°.
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13, -6 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	3982	6266
Independent reflections	2395 [R(int) = 0.0381]	2417 [R(int) = 0.0416]
Completeness to theta (max)°	98.7 %	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4857 and 0.2199	1 and 0.27447
Data / restraints / parameters	2395 / 0 / 191	2417 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F²	1.027	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0787	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0613
R indices (all data)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0845	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0649
Extinction coefficient		
Absolute structure parameter		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	1.923 and -2.655	0.869 and -1.953

Tab. 26: Details der Röntgenstrukturanalysen von **33** und **34**.

	33 oo221	34 oo168
Identification code		
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₇ ClFeNOPtS	C ₁₇ H _{16.9} Cl _{2.10} FeNOPtS*CH ₂ Cl ₂
Formula weight	588.77	693.59
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /a
Unit cell dimensions		
a [Å]	10.3503(4)	9.2968(6)
b	18.4535(7)	26.3111(12)
c	18.4084(8)	9.7034(6)
α [°]	90	90
β	99.472(4)	115.483(7)
γ	90	90
Volume [Å³]	3468.1(2)	2142.6(2)
Z	4x2	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.255	2.150
Absorption coefficient [mm⁻¹]	9.183	7.817
F(000)	2240	1326
Crystal size [mm³]	0.12 x 0.06 x 0.02	0.29 x 0.17 x 0.15
Theta range for data collection	4.24 to 26.33°.	4.29 to 27.58°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 23, -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 3, -34 ≤ k ≤ 28, -11 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	15457	9230
Independent reflections	6990 [R(int) = 0.0977]	4740 [R(int) = 0.0589]
Completeness to theta (max)°	99.0 %	95.7 %
Absorption correction	Gaussian	Analytical
Max. and min. transmission	0.8442 and 0.3686	0.379 and 0.2081
Data / restraints / parameters	6990 / 0 / 267	4740 / 1 / 240
Goodness-of-fit on F²	0.624	0.961
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0745	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1318
R indices (all data)	R1 = 0.1347, wR2 = 0.0872	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1383
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	1.317 and -1.496	2.944 and -3.794

Tab. 27: Details der Röntgenstrukturanalysen von **35** und **36**.

	35 on211	36 oo171
Identification code		
Empirical formula	C ₁₇ H _{16.91} Br _{1.09} ClFeNOPtS*CH ₂ Cl ₂	C ₁₇ H ₁₇ ClFeINOPtS*CH ₂ Cl ₂
Formula weight	741.31	781.59
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /a	P 2 ₁ /a
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.3085(2)	9.3577(14)
b	26.4470(6)	26.495(2)
c	9.7883(2)	9.9210(12)
α [°]	90	90
β	116.1700(10)	116.591(17)
γ	90	90
Volume [Å³]	2162.68(8)	2199.6(5)
Z	4	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.277	2.360
Absorption coefficient [mm⁻¹]	9.613	8.885
F(000)	1404	1464
Crystal size [mm³]	0.21 x 0.16 x 0.09	0.15 x 0.11 x 0.08
Theta range for data collection	3.27 to 27.56°.	4.20 to 27.58°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -34 ≤ k ≤ 34, -12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12, -33 ≤ k ≤ 28, -8 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	29608	9354
Independent reflections	4967 [R(int) = 0.0437]	4846 [R(int) = 0.0816]
Completeness to theta (max)°	99.3 %	95.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Cylinder
Max. and min. transmission	0.3092 and 0.1962	0.609 and 0.6044
Data / restraints / parameters	4967 / 3 / 260	4846 / 0 / 247
Goodness-of-fit on F²	1.082	0.946
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.1091	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1870
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1122	R1 = 0.1191, wR2 = 0.2018
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		0.0005(3)
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	4.399 and -2.430	2.539 and -3.001

Tab. 28: Details der Röntgenstrukturanalysen von **38** und **39**.

	38 po040	39 oo191
Identification code		
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ ClFeNOPtS*CH ₂ Cl ₂	C ₁₈ H ₂₀ ClFeNO ₂ PtS
Formula weight	669.73	600.80
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /a	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.3079(5)	11.5437(3)
b	26.2435(11)	9.6363(3)
c	9.7687(5)	17.0460(5)
α [°]	90	90
β	116.795(8)	98.995(3)
γ	90	90
Volume [Å³]	2130.00(18)	1872.85(9)
Z	4	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.088	2.131
Absorption coefficient [mm⁻¹]	7.726	8.501
F(000)	1288	1152
Crystal size [mm³]	0.21 x 0.18 x 0.14 mm ³	0.2 x 0.13 x 0.11
Theta range for data collection	4.15 to 26.35°.	4.15 to 26.32°.
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 28, -12 ≤ l ≤ 8	-14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	8652	7610
Independent reflections	4322 [R(int) = 0.0424]	3788 [R(int) = 0.0301]
Completeness to theta (max)°	99.2 %	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.3390 and 0.2462	0.3925 and 0.3399
Data / restraints / parameters	4322 / 0 / 249	3788 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F²	0.947	0.896
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0736	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0441
R indices (all data)	R1 = 0.0540, wR2 = 0.0772	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0457
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	2.065 and -1.703	2.019 and -1.470

Tab. 29: Details der Röntgenstrukturanalysen von 45 und 46.

	45 oo172	46 on321
Identification code		
Empirical formula	$C_{17}H_{16.90}Cl_{2.10}NOPtRuS^{*1/2}CH_2Cl_2$	$C_{17}H_{17}BrClNOPtRuS^{*1/2}CH_2Cl_2$
Formula weight	695.34	1472.70
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C 2/c	C 2/c
Unit cell dimensions		
a [Å]	20.7664(11)	20.7988(4)
b	17.1014(6)	17.3270(4)
c	12.8926(8)	12.9960(2)
α [°]	90	90
β	118.823(8)	119.002(2)
γ	90	90
Volume [Å³]	4011.4(4)	4096.21(14)
Z	8	8
Density (calculated) [Mg/m³]	2.303	2.388
Absorption coefficient [mm⁻¹]	8.244	9.881
F(000)	2621	2752
Crystal size [mm³]	0.3 x 0.06 x 0.05	0.12 x 0.05 x 0.04
Theta range for data collection	4.22 to 26.35°.	3.14 to 27.51°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 23, -21 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 16	-26 ≤ h ≤ 24, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	15153	31385
Independent reflections	4069 [R(int) = 0.0399]	4701 [R(int) = 0.0488]
Completeness to theta (max)°	99.1 %	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6622 and 0.2979	0.5778 and 0.4365
Data / restraints / parameters	4069 / 1 / 245	4701 / 0 / 266
Goodness-of-fit on F²	0.886	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0468	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0647
R indices (all data)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0482	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0682
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	1.353 and -0.597	1.769 and -1.279

Tab. 30: Details der Röntgenstrukturanalysen von **49** und **51**.

	49 po096	51 on253
Identification code		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₃ ClNO ₄ PtReS	C ₂₀ H _{17.90} Cl _{1.10} FeNO ₂ Pt
Formula weight	720.06	594.19
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a [Å]	9.7049(9)	13.7857(2)
b	17.5460(15)	7.72560(10)
c	10.1373(9)	17.6016(2)
α [°]	90	90
β	99.691(9)	96.0540(10)
γ	90	90
Volume [Å³]	1701.6(3)	1864.16(4)
Z	4	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.811	2.117
Absorption coefficient [mm⁻¹]	15.619	8.446
F(000)	1312	1134
Crystal size [mm³]	0.25 x 0.15 x 0.03	0.13 x 0.12 x 0.03
Theta range for data collection	4.24 to 26.35°.	3.58 to 27.49°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 5, -18 ≤ k ≤ 21, -12 ≤ l ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	6900	49096
Independent reflections	3403 [R(int) = 0.0604]	4255 [R(int) = 0.0399]
Completeness to theta (max)°	98.2 %	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6259 and 0.1201	0.5794 and 0.3937
Data / restraints / parameters	3403 / 0 / 219	4255 / 1 / 241
Goodness-of-fit on F²	0.986	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1286	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0545
R indices (all data)	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1344	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0573
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	4.757 and -3.401	1.056 and -1.502

Tab. 31: Details der Röntgenstrukturanalysen von **55** und **65**.

	55	65
Identification code	oo185	oo190
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₂ AuCl ₂ FeN	C ₂₃ H ₁₇ AuFeIN
Formula weight	529.97	687.09
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	8.8153(6)	10.3403(3)
b	9.6552(7)	18.4070(5)
c	10.2985(9)	10.8113(3)
α [°]	108.605(7)	90
β	112.710(7)°	100.346(3)
γ	102.204(6)	90
Volume [Å³]	707.99(9)	2024.30(10)
Z	2	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.486	2.254
Absorption coefficient [mm⁻¹]	11.736	9.488
F(000)	496	1280
Crystal size [mm³]	0.17 x 0.13 x 0.06	0.18 x 0.15 x 0.1
Theta range for data collection	4.19 to 26.36°	4.16 to 26.32°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 22, -7 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	5230	8738
Independent reflections	2857 [R(int) = 0.0324]	4089 [R(int) = 0.0300]
Completeness to theta (max)°	99.2 %	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4945 and 0.2396	0.3872 and 0.2354
Data / restraints / parameters	2857 / 0 / 181	4089 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F²	1.157	0.866
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1133	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0458
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1147	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0477
Absolute Structure Parameter		
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	3.433 and -1.894	0.931 and -0.913

Tab. 32: Details der Röntgenstrukturanalysen von **66** und **69**.

	66	69
Identification code	on262	pn006
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₉ AuFeIN	C ₁₅ H ₁₂ ClFeHgN
Formula weight	701.12	498.15
Crystal system	Monoclinic	173(2) K
Space group	P 2 ₁ /c	Monoclinic
Unit cell dimensions		P 2 ₁ /c
a [Å]	10.40470(10)	
b	28.5671(2)	11.3288(2)
c	22.8232(2)	10.3721(3)
α [°]	90	12.8948(3)
β	94.9900(10)	90
γ	90	112.4589(15)
Volume [Å³]	6758.08(10)	90
Z	4x3	1400.26(6)
Density (calculated) [Mg/m³]	2.067	4
Absorption coefficient [mm⁻¹]	8.528	2.363
F(000)	3936	12.160
Crystal size [mm³]	0.17 x 0.15 x 0.12	928
Theta range for data collection	3.27 to 27.54°.	0.151 x 0.087 x 0.068
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -37 ≤ k ≤ 37, -29 ≤ l ≤ 29	3.22 to 27.47°.
Reflections collected	137513	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Independent reflections	15514 [R(int) = 0.0588]	22472
Completeness to theta (max)°	99.4 %	3207 [R(int) = 0.0516]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	99.8 %
Max. and min. transmission	0.3470 and 0.2374	Semi-empirical from equivalents
Data / restraints / parameters	15514 / 0 / 760	0.3595 and 0.2355
Goodness-of-fit on F²	1.070	Full-matrix least-squares on F ²
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1168	3207 / 0 / 220
R indices (all data)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1228	1.039
Absolute Structure Parameter		R1 = 0.0207, wR2 = 0.0432
Extinction coefficient		R1 = 0.0283, wR2 = 0.0451
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	2.874 and -3.027	0.591 and -1.003

Tab. 33: Details der Röntgenstrukturanalysen von **70** und **71**.

	70 qo015	71 po100
Identification code		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ Fe Hg N	C ₁₆ H ₁₄ Cl Fe Hg N
Formula weight	532.59	512.17
Temperature	173(2) K	173(2) K
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions		
a [Å]	8.7456(7)	8.9743(9)
b	17.5921(14)	17.4340(17)
c	9.7025(7)	9.9739(8)
α [°]	90	90
β	104.069(8)	107.898(9)
γ	90	90
Volume [Å³]	1447.99(19)	1485.0(2)
Z	4	4
Density (calculated) [Mg/m³]	2.443	2.291
Absorption coefficient [mm⁻¹]	11.946	11.470
F(000)	992	960
Crystal size [mm³]	0.15 x 0.06 x 0.02	0.16 x 0.14 x 0.04
Theta range for data collection	4.22 to 26.37°.	4.22 to 26.35°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 7	-11 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	4915	5997
Independent reflections	2926 [R(int) = 0.0444]	3012 [R(int) = 0.0628]
Completeness to theta (max)°	99.1 %	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7857 and 0.3621	0.6320 and 0.1357
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2926 / 0 / 181	3012 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F²	1.011	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0745	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0789
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0836	R1 = 0.0526, wR2 = 0.0883
Extinction coefficient		0.00100(18)
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	1.811 and -1.265	1.627 and -1.723

Tab. 34: Details der Kristallstrukturanalysen von 72 und 73.

	72 pn243	73 po111
Identification code		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ Fe Hg ₂ N	C ₁₆ H ₁₄ Cl Fe Hg N S
Formula weight	767.62	1088.46
Temperature	173(2) K	173(2) K
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P -1
Unit cell dimensions		
a [Å]	6.9572(5)	10.0318(7)
b	9.8822(8)	12.6529(10)
c	12.6495(10)	12.8460(10)
α [°]	89.823(5)	87.834(6)
β	79.647(5)	81.110(6)
γ	76.425(5)	85.368(6)
Volume [Å³]	830.93(11)	1605.2(2)
Z	2	2 x 2
Density (calculated) [Mg/m³]	3.068	2.252
Absorption coefficient [mm⁻¹]	19.766 mm ⁻¹	10.743
F(000)	688	1024
Crystal size [mm³]	0.09 x 0.07 x 0.01	0.28 x 0.12 x 0.1
Theta range for data collection	3.28 to 25.50°.	4.19 to 26.30°.
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15	-8 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	13201	8889
Independent reflections	3047 [R(int) = 0.0846]	6432 [R(int) = 0.0789]
Completeness to theta (max)°	98.4 %	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4982 and 0.3373	0.3415 and 0.1143
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3047 / 0 / 200	6432 / 0 / 381
Goodness-of-fit on F²	1.023	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1006	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1175
R indices (all data)	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1134	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1317
Extinction coefficient	0.0001(3)	
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	1.792 and -1.641	2.801 and -2.676

Tab. 35: Details der Röntgenstrukturanalysen von **76** und **92**.

	76 po132	92 on305
Identification code		
Empirical formula	C ₁₃ H ₇ ClHgNO ₃ Re	C ₂₅ H ₂₇ ClFeIrN ^{*1/4} CH ₂ Cl ₂
Formula weight	647.44	646.21
Temperature	173(2) K	Monoclinic
Crystal system	Triclinic	C 2/c
Space group	P -1	
Unit cell dimensions		30.7102(6)
a [Å]	8.141(5)	18.9149(4)
b	8.744(5)	15.7234(2)
c	10.388(5)	90
α [°]	78.524(5)	90.3010(10)
β	81.304(5)	90
γ	74.372(5)	9133.3(3)
Volume [Å³]	694.2(7)	2 x 4
Z	2	1.880
Density (calculated) [Mg/m³]	3.098	6.645
Absorption coefficient [mm⁻¹]	19.952	5032
F(000)	576	0.26 x 0.11 x 0.03
Crystal size [mm³]	0.28 x 0.21 x 0.16	3.30 to 25.36°.
Theta range for data collection	4.35 to 26.39°.	-36≤h≤36, -22≤k≤22, -18≤l≤18
Index ranges	-10≤h≤8, -10≤k≤10, -12≤l≤6	65761
Reflections collected	3748	8353 [R(int) = 0.0563]
Independent reflections	2742 [R(int) = 0.1145]	99.7 %
Completeness to theta (max)°	96.3 %	Semi-empirical from equivalents
Absorption correction	Gaussian	0.5682 and 0.3859
Max. and min. transmission	0.1014 and 0.0236	8353 / 0 / 549
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	1.010
Data / restraints / parameters	2742 / 0 / 181	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0715
Goodness-of-fit on F²	0.896	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0803
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1561	
R indices (all data)	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1719	
Extinction coefficient		
Largest diff. peak and hole [e.Å⁻³]	5.761 and -3.840	3.032 and -1.437

6. Literaturangaben

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [3] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
- [4] M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 268-272.
- [5] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76-82.
- [6] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 209-211.
- [7] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618.
- [8] M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4314-4316.
- [9] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1-43.
- [10] Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, M. Song, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 27-46.
- [11] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970-7977.
- [12] K. K.-W. Lo, W.-K. Hui, C.-K. Chung, K. H.-K. Tsang, D. C.-M. Ng, N. Zhu, K.-K. Cheung, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434-1450.
- [13] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
- [14] M. Kobayashi, S. Masaoka, K. Sakai, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 196-203.
- [15] J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1709-1719.
- [16] D.-L. Ma, C.-M. Che, S.-C. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1835-1846.
- [17] T. Yoshida, K. Tani, T. Yamagata, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *4*, 292-294.
- [18] L. A. Bulygina, V. I. Sokolov, I. A. Utepova, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 1080-1082.
- [19] V. I. Sokolov, L. A. Bulygina, N. S. Khrushcheva, N. S. Ikonnikov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, 1400-1402.
- [20] L. A. Bulygina, N. S. Khrushcheva, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 258-260.
- [21] N. S. Khrushcheva, L. A. Bulygina, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 503-505.
- [22] I. R. Butler, *Organometallics* **1992**, *11*, 74-83.
- [23] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, A. V. Gerasimenko, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1962**, *147*, 634-635.
- [24] K. Schlögl, M. Fried, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 537-543.
- [25] J. Rayput, J. R. Moss, A. T. Hutton, D. T. Hendricks, C. E. Arendse, C. Imrie, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1553-1568.
- [26] O. N. Chupakhin, I. A. Utepova, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, Z. A. Starikova, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *5*, 857-862.

- [27] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219-224.
- [28] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
- [29] D. R. Hay, Z. Song, S. G. Smith, P. J. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8145-8153.
- [30] D. J. Booth, B. W. Rockett, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 656-659.
- [31] D. J. Booth, B. W. Rockett, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3341-3344.
- [32] K. Sünkel, S. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 224-229.
- [33] K. L. Hull, W. Q. Anani, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7134-7135.
- [34] D. J. Booth, G. Marr, B. W. Rockett, A. Rushworth, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 2701-2703.
- [35] N. N. Meleshonkova, S. K. Moiseev, V. N. Postnov, E. I. Klimova, *Metalloorganicheskaya Khimiya* **1991**, *4*, 111-115.
- [36] A. Kasahara, T. Izumi, M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1878-1880.
- [37] T. Izumi, T. Hino, K. Shoji, K. Sasaki, A. Kasahara, *Chemistry & Industry* **1989**, *14*, 457.
- [38] C. M. Lousada, S. S. Pinto, J. N. Canongia Lopes, M. F. Minas da Piedade, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2977-2987.
- [39] C. Metallinos, J. Zaifman, T. Dudding, L. Van Belle, K. Taban, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1967-1982.
- [40] M. Omedes, P. Gómez-Sal, J. Andriès, A. Moyano, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3953-3959.
- [41] M. Merabet-Khellasi, L. Aribi-Zouiouche, O. Riant, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1371-1377.
- [42] R. Šebesta, Š. Toma, M. Sališová, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 692-695.
- [43] V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 537-546.
- [44] K. H. Ahn, C.-W. Cho, H.-H. Baek, J. Park, S. Lee, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4937-4943.
- [45] I. R. Butler, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 484-486.
- [46] I. R. Butler, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 15-19.
- [47] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978-3982.
- [48] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 870-875.
- [49] P. Gros, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2028-2029.
- [50] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1955**, *1*, 165-174.
- [51] M. Biersack, Dissertation, Universität Bayreuth, 1992.
- [52] A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Y. V. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1968**, *69*, 672-686.
- [53] I. A. Utepova, A. A. Musikhina, O. N. Chupakhin, P. A. Slepukhin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3047-3053.
- [54] S. Top, C. Lescop, J.-S. Lehn, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 167-174.
- [55] T. Cautivo, H. Klahn, F. Godoy, C. López, M. Font-Bardía, T. Calvet, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2011**, *30*, 5578-5589.
- [56] M. Nonoyama, K. Nakajima, K. Nonoyama, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3019-3025.
- [57] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544-1545.

- [58] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137-167.
- [59] X. Li, Z. Chen, Q. Zhao, L. Shen, F. Li, T. Yi, Y. Cao, C. Huang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5518-5527.
- [60] L. Chassot, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2443-2444.
- [61] H.-X. Wang, H.-F. Wu, H.-C. Zhou, R. Jin, R.-Q. Gao, F.-Y. Geng, J. Xu, Y.-J. Li, W.-Q. Zhang, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2530-2536.
- [62] Y. J. Wu, L. Ding, H. X. Wang, Y. H. Liu, H. Z. Yuan, X. A. Mao, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 49-58.
- [63] R. Branzan, Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [64] G. W. V. Cave, N. W. Alcock, J. P. Rourke, *Organometallics* **1999**, *18*, 1801-1803.
- [65] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1634-1654.
- [66] J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066.
- [67] N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *32*, 5105-5111.
- [68] B. Yin, F. Niemeyer, J. A. G. Williams, J. Jiang, A. Boucekkine, L. Toupet, H. Le Bozec, V. Guerschais, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8584-8596.
- [69] M. Nonoyama, K. Nakajima, K. Nonoyama, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4039-4044.
- [70] Y. Fuchita, H. Ieda, S. Wada, S. Kameda, M. Mikuriya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4431-4435.
- [71] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, L.-L. Hung, N. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.
- [72] O. Schuster, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2005**, *24*, 2289-2296.
- [73] E. C. Constable, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 419-424.
- [74] R. V. Parish, J. P. Wright, R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 165-176.
- [75] D. Fan, C.-T. Yang, J. D. Ranford, P. F. Lee, J. J. Vittal, *Dalton Trans.* **2003**, *13*, 2680-2685.
- [76] J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5430-5441.
- [77] V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1977**, *47*, 727-728.
- [78] A. F. Neto, A. D. L. Borges, I. Pérsio de Arruda Campos, J. Miller, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*, 1543-1551.
- [79] C. H. Winter, Y.-H. Han, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1247-1249.
- [80] K. N. Seneviratne, A. Bretschneider-Hurley, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5506-5507.
- [81] K. E. Rowland, R. D. Thomas, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 916-919.
- [82] E.C. Constable, T. A. Leese, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 570-571.
- [83] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, T. A. Leese, D. G. F. Reese, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 93-100.
- [84] M. Graf, V. Gancheva, M. Thesen, H. Krüger, P. Mayer, K. Sünkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 231-234.

- [85] F. O. Garces, R. J. Watts, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 529-536.
- [86] J. Nishida, H. Echizen, T. Iwata, Y. Yamashita, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1378-1379.
- [87] M. Graf, M. Thesen, H. Krüger, P. Mayer, K. Sünkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 701-703.
- [88] H. H. Rho, G. Y. Park, Y. Ha, Y. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 568-573.
- [89] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Sünkel, P. Mayer, H. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 103-107.
- [90] E. Baranoff, S. Suárez, P. Bugnon, C. Barolo, R. Buscaino, R. Scopelliti, L. Zuppiroli, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6575-6577.
- [91] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970-5977.
- [92] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301-307.
- [93] S. Wirth, F. Barth, I.-P. Lorenz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2176-2186.
- [94] Y.-F. Han, Y.-J. Lin, T. S. A. Hor, G.-X. Jin, *Organometallics* **2012**, *31*, 995-1000.
- [95] C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3336-3345.
- [96] J.-P. Djukic, C. Boulho, D. Sredojevic, C. Scheeren, S. Zaric, L. Ricard, M. Pfeffer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10830-10842.
- [97] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704-1711.
- [98] M. Oba, T. Terauchi, Y. Owari, Y. Imai, I. Motoyama, K. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1275-1282.
- [99] M. Chaignaud, I. Gillaizeau, N. Ouhamou, G. Coudert, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8059-8066.
- [100] A. Van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 90-92.
- [101] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228-234.
- [102] F. E. Hahn, T. Lügger, M. Beinhoff, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 196-204.
- [103] ABSPACK, Oxford Diffraction, **2005**.
- [104] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- [105] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- [106] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.