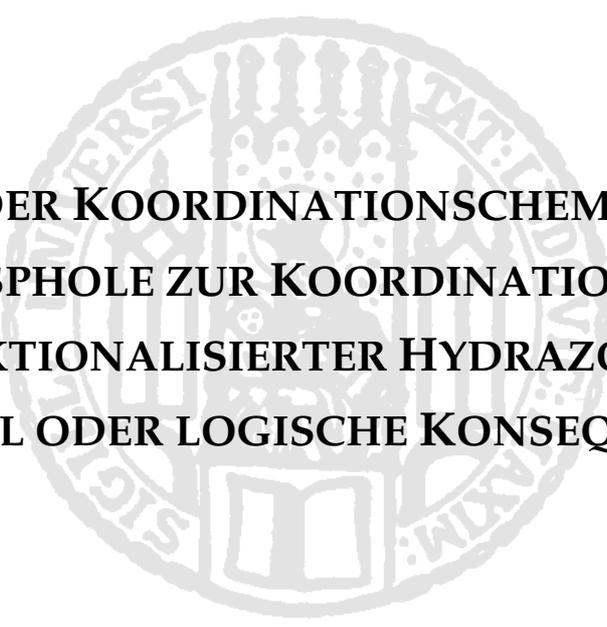


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität München



**VON DER KOORDINATIONSCHEMIE DER
AZAPHOSPHOLE ZUR KOORDINATIONSCHEMIE
FUNKTIONALISIERTER HYDRAZONE –
ZUFALL ODER LOGISCHE KONSEQUENZ?**

vorgelegt von

BRIGITTE KÖHLER

aus

Wolfratshausen

2009

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, am 15.06.2009

Brigitte Köhler

Dissertation eingereicht am 18.06.2009

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

2. Gutachter: Prof. Dr. Klapötke

Mündliche Prüfung am 13.07.2009

Meiner Zwillingsschwester Christine

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2007 bis Mai 2009 am Department für Chemie und Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

angefertigt.

DANKSAGUNG:

An meinen Doktorvater.....

Beginnen möchte ich mit meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz. Als er mir vor etwas mehr als drei Jahren einen Diplomarbeitsplatz zur Verfügung stellte wurde mir schnell klar, dass ich meine Dissertation ebenfalls bei ihm anfertigen werde. Während dem gesamten Zeitraum stand mir Herr Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz stets mit Rat und Tat zur Seite, zeigte mir durch zahlreiche Diskussionen immer neue Wege auf und konnte durch das mir entgegengebrachte Vertrauen eine für mich angenehme und für meine Arbeit optimale Atmosphäre schaffen. Dafür danke ich Ihnen von ganzem Herzen und wünsche Ihnen in Ihrem Ruhestand viel Vergnügen mit Ihrer Familie.

An meine Familie.....

Mein weiterer Dank gilt der Familie und vor allem der Person, der meine Dissertation gewidmet ist,

- ♦ meiner Zwillingsschwester *Christine*. Ohne die bedingungslose und uneingeschränkte Unterstützung, die du mir seit Geburt an gibst, hätte ich niemals die innere Ausgeglichenheit und Stärke aufgebaut, die für dieses Studium unabdinglich war. Du warst immer für mich da, auch wenn seit Beginn meiner Dissertation 313 km zwischen uns liegen.
- ♦ Ich danke dir *Sabine* für den unerschütterlichen und couragierten Beistand als große Schwester, mit dem du stets meine Zweifel und Ängste innerhalb von Minuten verjagen konntest und natürlich weil du mich während meiner Dissertation zur stolzen Tante gemacht hast (*Julielein!*).
- ♦ Meinem großen Bruder *Thomas* danke ich für seine ständige Vermittlung von Optimismus und Kämpfergeist, die mich zu diesem Weg inspiriert haben. Ich danke meiner Freundin und der besseren Hälfte meines Bruders *Jasi*, die mit ihrer fröhlichen, unbesorgten Art und durch anregende Diskussionen meinen Blick auf die wichtigen Dinge im Leben lenken konnte und für meine körperliche Fitness gesorgt hat.
- ♦ Vielen Dank auch an dich *Mama*. Du hast mir mit deinem konstanten chemischen Interesse deine Begeisterung und dein Stolz über mein Studium vermittelt und mich damit stets motiviert.

- ◆ Vielen Dank ebenfalls an euch *Papa* und *Irene*. Nicht nur, dass ich ohne eure bedingungslose Unterstützung diesen Weg hätte niemals so konzentriert und widerstandslos gehen können, sondern auch, dass ihr mir immer vertraut und an mich geglaubt habt.
- ◆ *Jenny*, meiner super erfrischenden Stiefschwester, die mich mit gemeinsamen Schwestern-Trips abgelenkt und *Tobi* der mich seinem wissenschaftlichen Interesse immer wieder in interessante Diskussionen verwickelt hat – Danke.

An meine Freunde.....

- ◆ *Bastian Maier*, mein allerliebster Spatzl! Ohne dich wären die letzten drei Jahre nicht so erfolgreich verlaufen. Deine vielseitige Art vom arroganten Schickimicki zum Emo, vom Kasperl zum seriösen Geschäftsmann, vom Faulpelz zum kreativen Künstler und vom trockenen Alkoholiker zum Alkoholiker ;-). Ich schätze alles an dir! Bleib bitte so und inspirier mich weiterhin auf diese Art und Weise.
- ◆ *Dominik Brustmann* ich danke dir für tiefgehende Gespräche und deinen Blick fürs Wesentliche mit dem du mich gestärkt und belebt hast.
- ◆ *Katrin Gutsmiel*: unser Weg durchs Studium wird mich immer an eine zwar anstrengende aber sehr lustige und spannende Zeit in meinem Leben erinnern. Aus anfänglichen Kommilitonen wurden Freundinnen – Danke, dass ich diese Phase in meinem Leben mit dir teilen durfte und du mich immer motiviert hast.
- ◆ *Sandra Kleineberg-Wildhagen*: auch, wenn wir uns erst seit kurzem besser kennen, hast du vor allem in den Endzügen meiner Arbeit für Ablenkung und Motivation gesorgt. Danke, dass du da bist!

An den Arbeitskreis.....

- ◆ *Susanne Kammerer* danke ich für die sehr gute, vertrauensvolle und erfolgreiche Zusammenarbeit. Aus einer eher flüchtigen Bekanntschaft während des Studiums wurden echte Freunde. Ich konnte mich immer auf dich verlassen, wir konnten immer offen miteinander umgehen und haben sowohl die angenehmen als auch die unangenehmen Dinge während der Dissertation miteinander geteilt – Vielen Dank dafür, du bist die Beste!

- ◆ *Nadera Haque* danke ich für ihre positive und freundliche Art. I really enjoyed working with you and I appreciate you as a colleague and a friend. Take care of you.
- ◆ *Gabriele Schmeißer* danke ich für ihr immer offenes Ohr für Probleme aller Art, ihr Engagement und die reibungslose Organisation des Arbeitskreises.
- ◆ *Edith Karaghiosoff* danke ich für ihre Unterstützung bei labortechnischen Fragen und ihre stets freundliche Art.

Und den ehemaligen:

- ◆ *Dr. Bernd Neumann* danke ich für seine Unterstützung bei chemischen Belangen aller Art und für seine mit Pointen gespickten Emails, die ich stets mit großer Freude gelesen habe.
- ◆ Bei *Dr. Roman Bobka* bedanke ich mich neben seiner fachlichen Unterstützung für seine ruhige und humorvolle Art und für die tollen abendlichen Events, die mir oft viel Freude bereitet haben.
- ◆ *Dr. Nicolas Rödel* danke für seine kompetente Unterstützung im Labor.
- ◆ Den ehemaligen Diplomanden *Sophie Putzien* und *Martin Stapel* danke ich für den frischen Wind, den sie reingebracht haben und für interessante Gespräche während der Mittagspause.
- ◆ *Prof. Dr. Vasisht* danke ich für eine angenehme Arbeits-Atmosphäre in der gemeinsamen „Laborbox“ und für seine freundliche und kompetente Art.

An meine Uni-Kollegen.....

- ◆ Ich danke dem kompletten *AK Karaghiosoff* für eine lustige Konferenzreise nach Zaandvort/Niederlande, insbesondere *Herrn Prof. Dr. Karaghiosoff* für die Unterstützung bei NMR- und Azaphosphol-Fragen.
- ◆ Ich danke den „alten Hasen“ im AK Klüfers für die Unterstützung im Praktikum LA AC I. Danke für eine lustige, zuverlässige, unkomplizierte und kompetente Zusammenarbeit. Besonderen Dank auch an *Richard Betz*, der mit seiner geduldigen, hilfsbereiten und ruhigen Art bei sämtlichen spezifischen Problemen Rat wusste.

- ◆ Ich danke dem Sunny-Boy des AK Schnick *Martin Zeuner* für bereichernde Gespräche während meiner Eispausen und lustigen Ausgeh-Abenden sowohl während des Studiums als auch während der Dissertation.
- ◆ Ich danke außerdem den Mitgliedern des AK Kornath, die für einen reibungslosen Ablauf im Küchendienst gesorgt haben. Insbesondere *Dr. Alexander Kaufmann*, der mit seiner kulinarischen Ader für leckere Grillerlebnisse und mit seinem „Ruhrpott-Charme“ für amüsante Abwechslung gesorgt hat.
- ◆ Vielen Dank auch an *Prof. Dr. Thomas Klapötke* für die nette Unterstützung als „Quasi-Native-Speaker“ bei meinen Veröffentlichungen und für die Übernahme der Zweitberichterstattung meiner Dissertation.

An meine Praktikanten.....

Ich danke meinen Forschungspraktikanten *Tobias Mayer, Stephan Schlamp, Richard Plapperer, Klaus-Daniel Umland* und *Luka Kovacevic* für die praktische Unterstützung bei meiner Arbeit und für die zuverlässige, erfolgreiche und angenehme Zusammenarbeit.

An die Analytik.....

Ich danke der kompletten Analytik im Haus D für die Messung zahlreicher Spektren.

- ◆ *Herrn Peter Mayer* und *Frau Christine Neumann* für die Aufnahme der NMR-Spektren
- ◆ *Herrn Dr. G. Fischer, Dr. Werner Spahl, Herrn Armin Andres* und *Frau D. Ewald* für die Messung der unzähligen Massenspektren
- ◆ *Herrn Werner Kinkelin* und *Frau Irmgard Peter* für die IR-Messungen luftempfindlicher Proben
- ◆ *Herrn Dr. Peter Mayer* und *Frau Sandra Albrecht* für die Messung und Datenreduktion bei der Röntgenstrukturanalyse

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an
interessant zu werden, wo sie aufhört.“

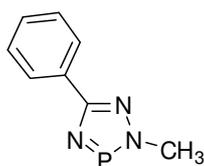
Justus von Liebig

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

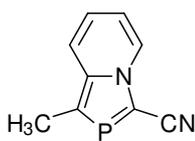
Å	Ångström	MPV	Membranpumpenvakuum
Äquiv.	Äquivalent(e)	MS	Massenspektrometrie
Ar	Aryl	m/z	Masse/Ladung
arom.	aromatisch	nm	Nanometer
Ber.	Berechnet	μ_n	Verbrückung von n Metallzentren
br	breit (broad)	n-BuLi	n-Butyllitium
bzw.	beziehungsweise	NMR	nuclear magnetic resonance
ca.	circa	ν	Strettschwingung (IR)
cm	Zentimeter	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	o. g.	oben genannt
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation	ÖPV	Ölpumpenvakuum
δ	chemische Verschiebung (NMR)	o-,m-,p-	ortho-, meta-, para-
et al.	et altera	p-Cum.	1-Methyl-4-isopropyl-benzol
Fa.	Firma	Ph	Phenyl
FAB	<i>fast atom bombardment</i>	ppm	parts per million
Gef.	gefunden	q	quartär
Gr	Gruppe	R	organischer Rest
h	Stunde(n)	RT	Raumtemperatur
Hz	Hertz	OTf	Trifluormethansulfonat
IR	Infrarotspektroskopie	THF	Tetrahydrofuran
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen	u. a.	unter anderem
λ	Wellenlänge	vgl.	vergleiche
L	Ligand(en)	z. B.	zum Beispiel
M	Molekulargewicht	z. T.	zum Teil
M ⁺	Molekülkation bzw. Molekülpeak		
mbar	Millibar		
Me	Methyl		
mg	Milligramm		
MHz	Megahertz		
mL	Milliliter		
μ L	Mikroliter		
mmol	Millimol		

LIGANDENABKÜRZUNGEN

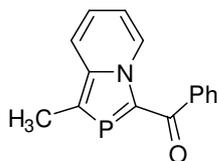
MPTAP	2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphol
CNAP	1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-3-carbonitril
OPhAP	1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-3-yl)(phenyl)-methanon
DMATAP	5-Dimethylamino-1,2,4,3-triazaphosphol
PTHPCl₂	(E)-1-(Dichlorophosphanyl)-1-phenyl-2-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)hydrazon
DAG	Dimethylaminoguanidin
BHEP	2-(1-(2-(4-Bromphenyl)hydrazono)ethyl)pyridin
PEP	2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)pyridin
PHEA	2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)anilin
PPh₂BHP	1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin
MPEPH	1-(1-(2-(Methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin
MCPH	1-(2-(Methylthio)cyclohexyliden)-2-phenylhydrazin



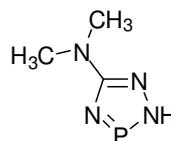
MPTAP



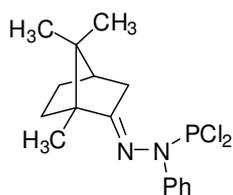
CNAP



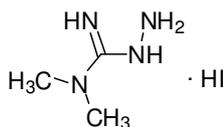
OPhAP



DMATAP



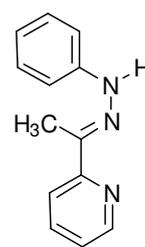
PTHPCl₂



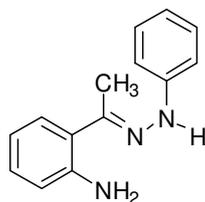
DAG



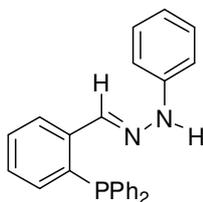
BHEP



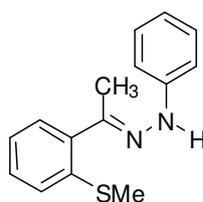
PEP



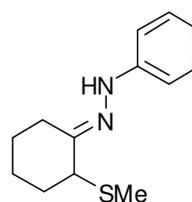
PHEA



PPh₂BHP*



MPEPH*



MCPH*

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	- 1 -
1.1	Azaphosphole.....	- 1 -
1.1.1	Synthese.....	- 2 -
1.1.1.1	Triazaphosphole	- 2 -
1.1.1.2	Anellierte Azaphosphole.....	- 4 -
1.1.2	Reaktionen	- 5 -
1.1.3	Organometall- und Koordinationschemie	- 7 -
1.2	Hydrazone.....	- 11 -
1.2.1	Synthese.....	- 12 -
1.2.2	Reaktionen	- 13 -
1.2.3	Biologische Bedeutung.....	- 16 -
1.2.4	Organometall- und Koordinationschemie	- 20 -
1.3	Aufgabenstellung.....	- 25 -
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	- 29 -
2.1	Komplexe mit Azaphospholen	- 29 -
2.1.1	Dioxaphospholkomplex von Ruthenium(II) 60	- 29 -
2.1.1.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 30 -
2.1.1.2	Molekülstruktur.....	- 31 -
2.1.2	[1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridinkomplexe von Rhodium(III) 61, 62	- 32 -
2.1.2.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 33 -
2.1.2.2	Molekülstrukturen.....	- 34 -
2.1.3	Dichlorido(2-hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro- 1 <i>H</i> -1,3,4,2-triazaphospol)(η^5 -pentamethylcyclopenta- dienyl)iridium(III) (63)	- 39 -
2.1.3.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 39 -
2.1.3.2	Molekülstruktur	- 40 -
2.1.4	Dimethylaminoguanidinkomplex von Zink(II) 64	- 41 -

2.1.4.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 42 -
2.1.4.2	Molekülstruktur.....	- 43 -
2.2	Komplexe mit Hydrazonen.....	- 46 -
2.2.1	Hydrazonliganden.....	- 46 -
2.2.2	Hydrazonkomplexe von Rhenium(I) 65 – 69	- 48 -
2.2.2.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 49 -
2.2.2.2	Molekülstrukturen von 67 und 69	- 51 -
2.2.3	Hydrazonkomplexe von Ruthenium(II) 70 – 72	- 56 -
2.2.3.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 57 -
2.2.3.2	Molekülstrukturen von DAG und 70	- 59 -
2.2.4	Hydrazonkomplexe von Iridium(III) (und Rhodium(III)) 73 – 79b	- 63 -
2.2.4.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 65 -
2.2.4.2	Molekülstrukturen von 77a/b und 79	- 69 -
2.2.5	Hydrazonkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) 80 – 89	- 77 -
2.2.5.1	Spektroskopische Charakterisierung.....	- 79 -
2.2.5.2	Molekülstrukturen von 80a , 86a/b , 87a/b , 88a und 89b	- 83 -
2.2.6	Hydrazonkomplexe von Kupfer(II) 90 und 91	- 103 -
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	- 107 -
3.1	Vorbemerkungen.....	- 107 -
3.1.1	Analytik.....	- 107 -
3.1.2	Allgemeine Arbeitstechnik.....	- 110 -
3.1.3	Ausgangsverbindungen.....	- 110 -
3.1.4	Vakuum.....	- 111 -
3.1.5	Verwendete Lösungsmittel.....	- 111 -
3.2	Experimente.....	- 113 -
3.2.1	Komplexierung von Azaphospholen.....	- 113 -

3.2.1.1	(<i>E</i>)-1-(Dichlorophosphanyl)-1-phenyl-2-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-yliden)hydrazon (PTHPCl₂) - 113 -
3.2.1.2	[μ -2-(1 <i>H</i> -Isophosphindol-2(3 <i>H</i>)-yloxy)benzo[d][1,3,2]dioxaphosphol]-bis(η^6 -hexamethylbenzyl)diruthenium(II)-tetrachlorid (60)..... - 114 -
3.2.1.3	1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-3-carbonitril (CNAP) - 115 -
3.2.1.4	Dichlorido(1-methyl-1,3 <i>H</i> -[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-2-oxo-3-carbonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III) (61) - 116 -
3.2.1.5	1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-3-yl) (phenyl)-methanon (OPhAP) - 117 -
3.2.1.6	Dichlorido(1-methyl-1,3 <i>H</i> -[1,3]azaphospholo[1,5- <i>a</i>]pyridin-2-oxo-3-yl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III) (62) - 118 -
3.2.1.7	2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphol (MPTAP) - 119 -
3.2.1.8	Dichlorido[3-methyl-5-phenyl-1 <i>H</i> -1,3,4,2-triazaphosphol-2(3 <i>H</i>)-ol](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium (III) (63).. - 120 -
3.2.1.9	5-Dimethylamino-1,2,4,3-triazaphosphol (DMATAP) - 121 -
3.2.1.10	Dichlorido(dimethylaminoguanidin)zink(II) (64) - 122 -
3.2.2	Komplexierung von Hydrazonen..... - 123 -
3.2.2.1	Dimethylaminoguanidin (DAG)..... - 123 -
3.2.2.2	[Dichlorido(dimethylaminoguanidin- <i>N,N'</i>)(η^6 - <i>p</i> -cumol)-ruthenium(II)]trichlorido(η^6 - <i>p</i> -cumol)ruthenat(II) (70) - 124 -
3.2.2.3	[Chlorido(dimethylaminoguanidin- <i>N,N'</i>)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (73)..... - 126 -
3.2.2.4	Dichlorido(dimethylaminoguanidin- <i>N,N'</i>)kupfer(II) (90)..... - 128 -
3.2.2.5	2-(1-(2-(4-Bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin (BHEP)..... - 129 -

3.2.2.6	Bromido-tricarbonyl(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)-ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)rhenium(I) (65).....	- 130 -
3.2.2.7	[Chlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (74).....	- 132 -
3.2.2.8	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)palladium(II) (80a).....	- 134 -
3.2.2.9	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)platin(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (81a).....	- 136 -
3.2.2.10	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)platin(II) (80b).....	- 138 -
3.2.2.11	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)platin(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (81b).....	- 140 -
3.2.2.12	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-(4-Bromophenyl)hydrazono)-ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)kupfer(II) (91).....	- 142 -
3.2.2.13	2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)pyridin (PEP).....	- 144 -
3.2.2.14	Bromido-tricarbonyl(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)rhenium(I) (66).....	- 145 -
3.2.2.15	[Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)iridium(III)]hexafluorophosphat (75).....	- 147 -
3.2.2.16	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)palladium(II) (82a).....	- 149 -
3.2.2.17	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)palladium(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (83a).....	- 151 -
3.2.2.18	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)platin(II) (82b).....	- 153 -
3.2.2.19	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- <i>N,N'</i>)platin(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (83b).....	- 155 -

3.2.2.20	2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)anilin (PHEA)	157 -
3.2.2.21	[Chlorido(η^6 - <i>p</i> -cumol)(2-(1-(2-phenylhydrazono)-ethyl)anilin- <i>N,N'</i>)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (71).....	158 -
3.2.2.22	[Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin- <i>N,N'</i>)rhodium(III)]tri-fluormethylsulfonat (77c)	160 -
3.2.2.23	Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin- <i>N</i>)iridium(III) (77a)	162 -
3.2.2.24	[Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin- <i>N,N'</i>)iridium(III)]hexa-fluorophosphat (77b).....	164 -
3.2.2.25	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)-anilin- <i>N,N'</i>)palladium(II) (84a).....	166 -
3.2.2.26	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin- <i>N,N'</i>)-palladium(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (85a).....	168 -
3.2.2.27	<i>Cis</i> -Dichlorido(2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)-anilin- <i>N,N'</i>)platin(II) (84b)	170 -
3.2.2.28	[<i>Bis</i> (2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin - <i>N,N'</i>)-platin(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (85b)	172 -
3.2.2.29	1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin (PPh₂BPH)	174 -
3.2.2.30	[Chlorido(η^6 - <i>p</i> -cumol)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzy-liden)-2-phenyl-hydrazin- <i>N,P</i>)ruthenium(II)]hexa-fluorophosphat (72)	176 -
3.2.2.31	Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin- <i>P</i>)iridium(III) (78a)	178 -

3.2.2.32	[Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,P</i>)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (78b).....	180 -
3.2.2.33	<i>Cis</i> -Dichlorido(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,P</i>)palladium(II) (86a).....	182 -
3.2.2.34	[<i>Bis</i> (1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,P</i>)palladium(II)] <i>bis</i> trifluorsulfonat (87a).....	184 -
3.2.2.35	<i>Cis</i> -Dichlorido(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>C,P</i>)platin(II) (86b).....	186 -
3.2.2.36	[(1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,P</i>)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin- <i>C,P</i>)platin(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (87b).....	188 -
3.2.2.37	1-(1-(2-(Methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin (MPEPH).....	190 -
3.2.2.38	Bromido-tricarbonyl(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,S</i>)rhenium(I) (67).....	193 -
3.2.2.39	Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>S</i>)iridium(III) (79a).....	195 -
3.2.2.40	[Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,S</i>)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (79b).....	197 -
3.2.2.41	<i>Cis</i> -Dichlorido(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,S</i>)palladium(II) (88a).....	199 -
3.2.2.42	[<i>Bis</i> (1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,S</i>)palladium(II)] <i>bis</i> trifluormethylsulfonat (89a).....	201 -
3.2.2.43	<i>Cis</i> -Dichlorido(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin- <i>N,S</i>)platin(II) (88b).....	203 -

3.2.2.44	[Bis(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenyl- hydrazin- <i>N,S</i>)-platin(II)]bistrifluormethylsulfonat (89b).....	- 205 -
3.2.2.45	1-(2-(Methylthio)cyclohexyliden)-2-phenyl- hydrazin (MCPH).....	- 207 -
3.2.2.46	Bromido-tricarbonyl(1-(2-(methylthio)cyclohexyliden)- 2-phenyl-hydrazin- <i>N,S</i>)rhenium(I) und Bromido- tricarbonyl(<i>N</i> -(2-aminocyclohex-2-enyliden)anilin- <i>N,N'</i>)rhenium(I) (68/69).....	- 209 -
3.2.2.47	Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2- (methylthio)cyclohexyliden)-2-phenyl- hydrazin- <i>N,S</i>)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (76)	- 211 -
4	ZUSAMMENFASSUNG	- 215 -
4.1	Ergebnisse Azaphosphole.....	- 217 -
4.2	Ergebnisse Hydrazone	- 221 -
4.3	Ausblick.....	- 227 -
5	RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	- 230 -
6	VERZEICHNISSE	- 240 -
6.1	Abbildungsverzeichnis	- 240 -
6.2	Schemataverzeichnis	- 242 -
6.3	Tabellenverzeichnis	- 244 -
6.4	Literaturverzeichnis.....	- 246 -

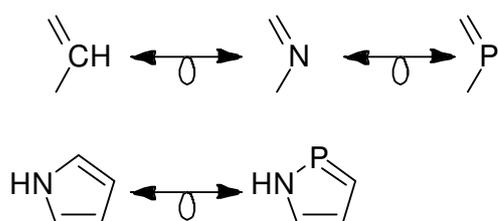
ALLGEMEINER TEIL

1 EINLEITUNG

1.1 Azaphosphole

Azaphosphole sind maximal ungesättigte Fünfring Heterocyclen, die mindestens ein zweifach koordiniertes dreiwertiges Phosphoratom und zusätzlich mindestens ein dreifach koordiniertes Stickstoffatom enthalten. Die Anwesenheit eines weiteren zwei Elektronen beistuernden Heteroatoms, wie NR, O, S (Se, Te) machen das 6 π -Elektronen System komplett. Das Phosphoratom liefert dabei ein Elektron.

Azaphosphole leiten sich formal von den viel geläufigeren Azolen ab. Sie entstehen durch Austausch einer $=C(H)-$ Einheit durch ein zweifach koordiniertes dreiwertiges σ^2 , λ^3 -Phosphoratom; sie sind isolobal zueinander. σ^2 steht für die Anzahl der Sigma Bindungen und λ^3 für die Wertigkeit des Phosphoratoms (Schema 1-1).



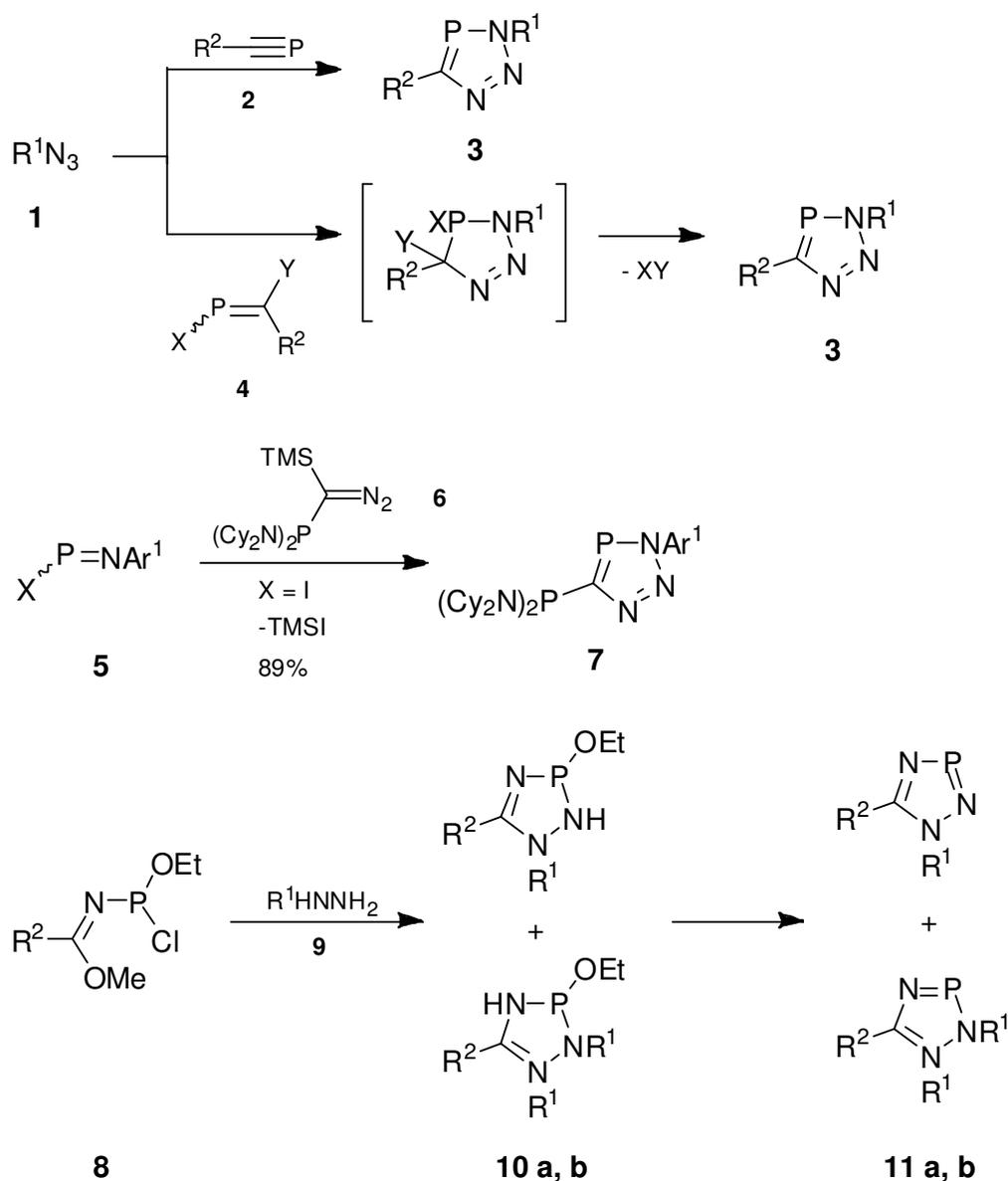
Schema 1-1: Isoelektronische bzw. isolobale Strukturelemente bei Azaphospholen

Azaphosphole enthalten wie Azole ein delocalisiertes 6 π -Elektronen-System (genügen also der Hückel-Regel $4n + 2$), das auf die ungewöhnliche Bindungs- und Koordinations-Situation von Phosphor stabilisierend wirkt. Die $-P=C(H)-$ bzw. $-P=N-$ Doppelbindung in Azaphospholen ist deshalb im Gegensatz zu acyclischen Phosphoralkenen bzw. Iminophosphanen relativ reaktionsträge.

1.1.1 Synthese

Die in der Arbeit verwendeten Azaphosphole, Triazaphosphole und anellierte Azaphosphole repräsentieren zwei Kategorien der bekannten Azaphosphol-Verbindungen. Für beide sind verschiedene Darstellungsmethoden bekannt, wovon im Folgenden einige wichtige kurz vorgestellt werden sollen.

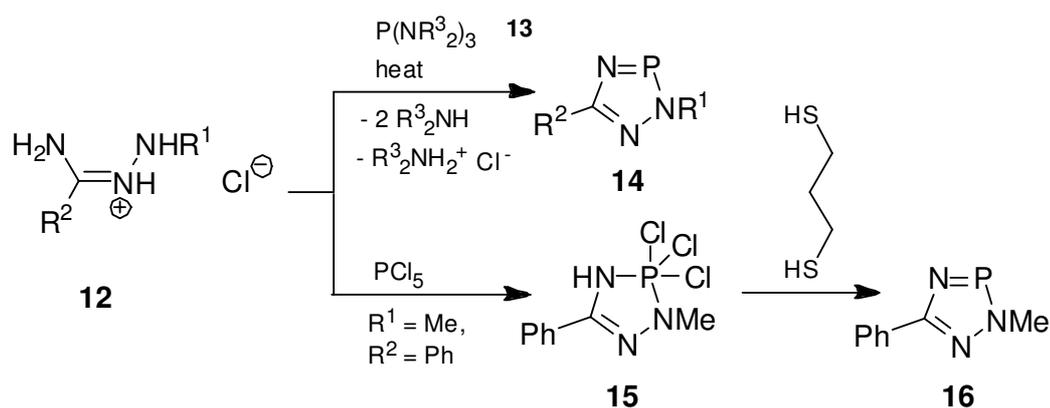
1.1.1.1 Triazaphosphole



Schema 1-2: Darstellung von Triazaphospholen durch [3+2] Cycloadditionen

Triazaphosphole sind farblose Öle oder weiße kristalline Feststoffe, deren Eigenschaften bereits ausführlich untersucht wurden.^[1-3] Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum hängt von der Anordnung der Stickstoff- und Phosphoratome im Ring ab. Während bei 1,2,4,3-Triazaphospholen das Phosphorsignal bei 161 – 212 ppm beobachtet wird, erscheint das Signal bei 1,2,3,4-Triazaphospholen im Bereich von 70 – 80 ppm.^[4]

Azide **1** gehen in Kombination mit Phosphaalkinen **2** eine [3+2] Cycloaddition ein und führen regioselektiv zu 1,2,3,4-Triazaphospholen^[5-10]. Dasselbe Triazaphosphol lässt sich auch aus der Reaktion von Aziden **1** mit geeigneten Phosphaalkenen **4** über eine 1,2-Eliminierung generieren (Schema 1-2).^[11-13] Diazoalkane **6** reagieren mit Halogeno(imino)phosphanen **5** zu 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen **7** mit exocyclischem Phosphanylsubstituenten.^[14,15] Eine weitere [3+2]-Cycloaddition wird bei der bei der Synthese von 1,2,4,3-Triazaphospholen beobachtet; dabei reagiert Chloro(imidato)phosphan **8** mit monosubstituierten Hydrazinen **9** und anschließender Eliminierung von Ethanol zu den erwünschten Produkten **11a,b**.^[16,17] (Vgl. Schema 1-2)



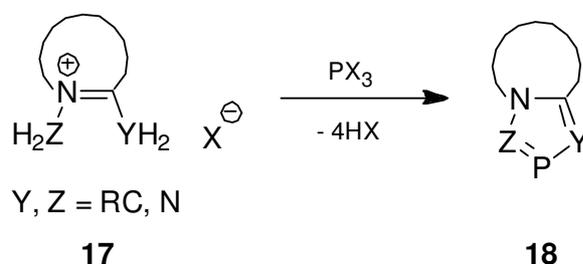
Schema 1-3: Darstellung von Triazaphospholen durch [4+1] Cycloadditionen

Amidhydrazone-Hydrochloride **12** liefern das bei 1,2,4,3-Triazaphospholen enthaltene *N-N-C-N* Fragment und kondensieren mit Tris(dialkylamino)phosphanen **13** zu 2*H*-1,2,4,3-Triazaphospholen **14**^[16-19]. Das

Azaphosphol 3,3,3-Trichloro-3,4-dihydro-1,2,4,3λ⁵-triazaphosphole **15** wird durch [4+1] Cycloaddition von *N*¹-Methylamidhydrazon **12** (R¹ = Me, R² = Ph) und Phosphorpentachlorid mit zweimaliger HCl-Eliminierung erhalten. Dieses wird durch Umsetzung mit Propan-1,3-thiol zu 2-Methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3-triazaphosphol **16** reduziert^[20]. (Vgl. Schema 1-3)

1.1.1.2 Anellierte Azaphosphole

Anellierte Azaphosphole und deren Analogie zu phosphorfreen Heterocyclen sind bereits weitestgehend untersucht und diskutiert worden^[21,22]. Auch die Darstellung solcher Verbindungen wurde bereits eingehend erforscht. Neben der in dieser Arbeit erwähnten Synthese durch [4+1]-Cycloaddition gibt es einige andere Darstellungsmethoden. So behandeln zwei Reviews aus den Jahren 1994/1995 die Synthese anellierter Azaphosphole ausgehend von unsubstituierten Cycloiminium-Salzen^[23,24]. Ein anderer diskutiert dagegen die Herstellung dieser Verbindungen durch [2+3] Cycloadditionen^[25-27].

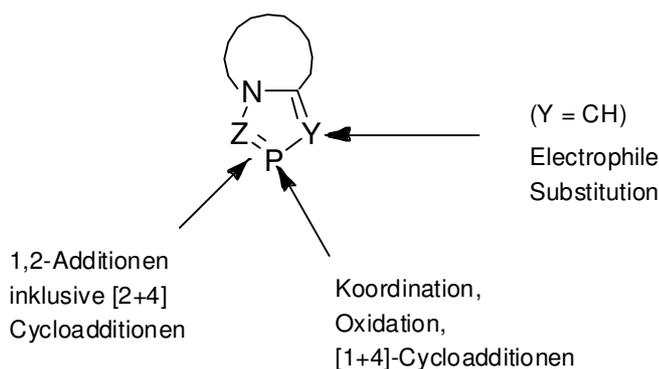


Schema 1-4: Synthese anellierter Azaphosphole durch [4+1] Cycloaddition

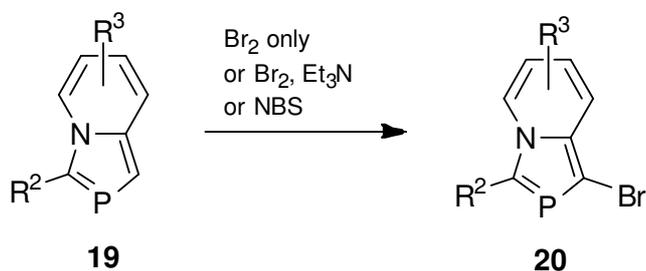
1,2-Disubstituierte Cycloiminiumsalze **17** sind geeignete Reaktionspartner, um mit einem lewissauren Phosphorderivat wie Phosphortrichlorid oder Tris(dimethylamino)phosphan eine [4+1] Cycloaddition einzugehen. Diese führt dann zur Bildung des gewünschten anellierten Azaphospholes **18**^[28]. (Vgl. 1- 4)

1.1.2 Reaktionen

In anellierten Azaphospholen, wie auch in anderen Heterozyklen dieser Art, ist der Azaphosphol-Ring aufgrund der verschiedenen funktionellen Stellen das reaktive Zentrum für alle Art von Reaktionen (Schema 1-5). Im Folgenden wird auf einige Beispiele für Reaktionen mit Azaphospholen eingegangen.

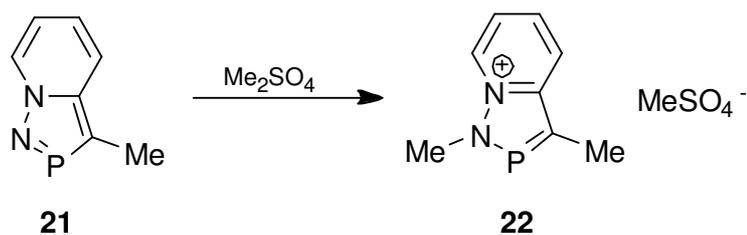


Schema 1-5: Reaktive Zentren anellierter Azaphosphole



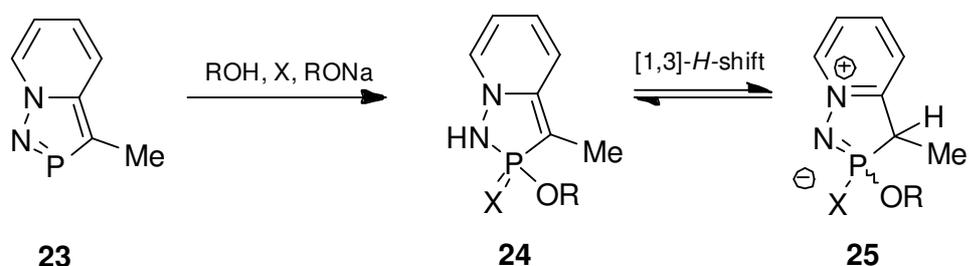
Schema 1-6: Beispiel für elektrophile Substitution an Azaphospholen

1-Unsubstituierte 2-Phosphaindolizine **19** weisen im Gegensatz zu Indolizinen^[29] eine regioselektive elektrophile Substitution an der 1-Position von **20**. Die Ausbeute kann durch Verwendung von NEt₃ in Kombination mit Brom oder durch Verwendung von *N*-Bromosuccinimid erhöht werden^[30,31]. (Schema 1-6)



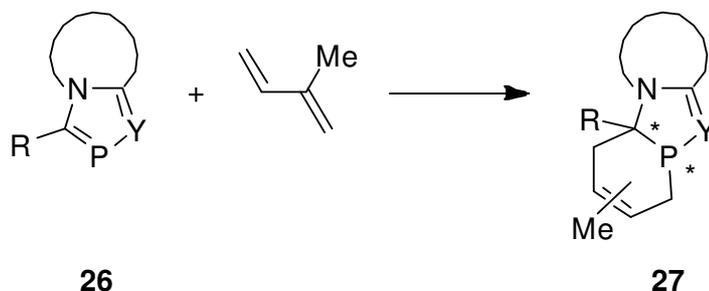
Schema 1-7: Beispiel für *N*-Alkylierung an Azaphospholen

Anellierte Azaphosphole weisen keinerlei Reaktivität gegenüber Methyljodid auf. Allerdings reagieren Azaphosphole wie [1,2,3]Diazaphosphol-[4,5-*a*]pyridin (**21**) mit Me_2SO_4 zu σ^2 -*N*-methylierten Azaphospholsalzen (**22**)^[32]. (Schema 1-7)



Schema 1-8: : Beispiel für 1,2 Addition an Azaphospholen

[1,2,3]Diazaphosphol[1,5-*a*]pyridin (**23**) reagiert in Anwesenheit von Schwefel oder Selen ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit Alkohol zum 1,2 addierten Diazaphosphol **24**, welches nach einer [1,3]-*H*-shift Reaktion zum ionischen Endprodukt **25** umlagert^[28]. (Schema 1-8)

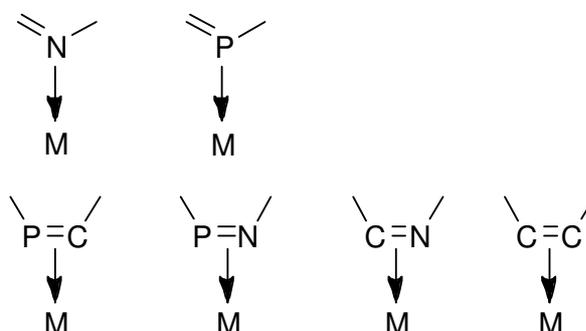


Schema 1-9: Beispiel für *N*-Alkylierung an Azaphospholen

Wie in Schema 1-9 dargestellt geht die $>C=P$ - Einheit im Azaphospholring **26** leichter eine Diels-Alder-Reaktion ein als irgendeine Doppelbindung im restlichen Ringsystem. Dabei entstehen zwei stereogene Zentren in einer Reaktion **27**^[33].

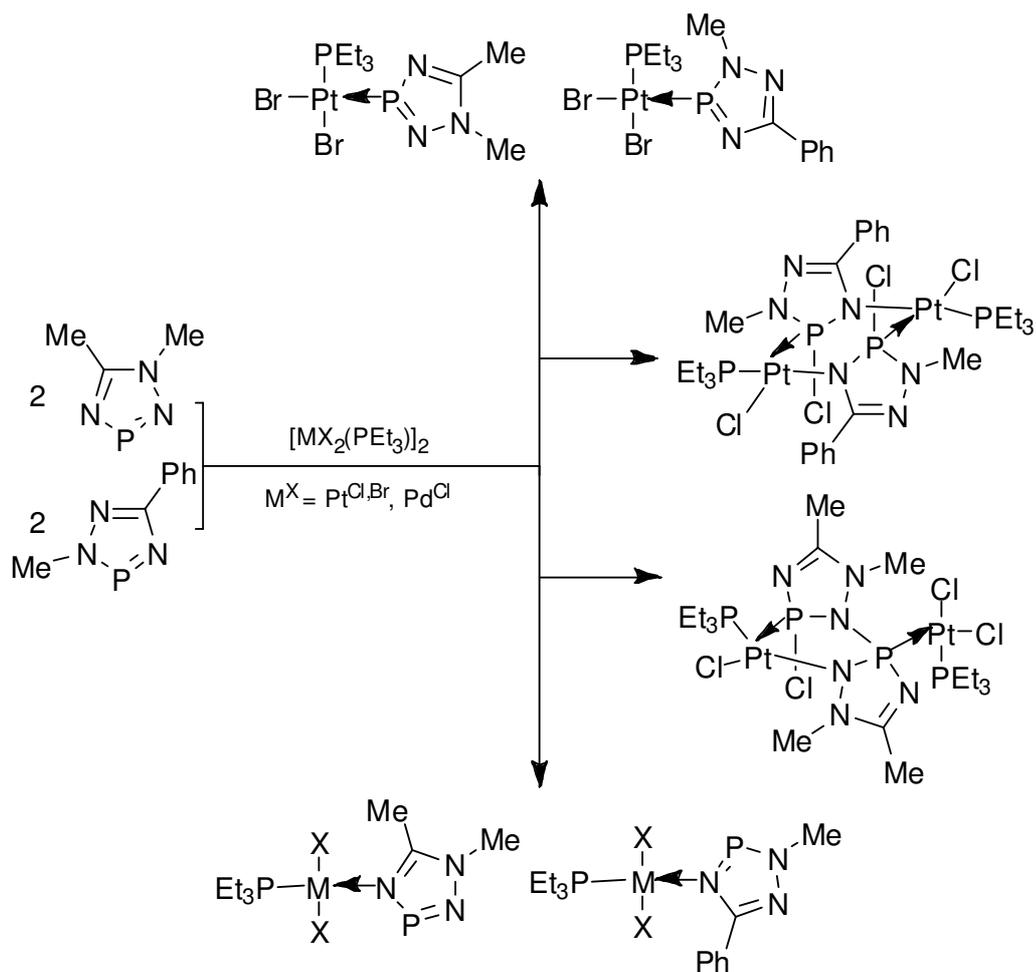
1.1.3 Organometall- und Koordinationschemie

Die geringe Nucleophilie des zweifach koordinierten Phosphoratoms im Azaphosphol lässt auf den ersten Blick nur eine eingeschränkte Komplexchemie erwarten. Betrachtet man jedoch die Azaphosphol-Systeme als solche, dann bieten sie hochinteressante und vielseitige Koordinationsmöglichkeiten für ein Übergangs-Metall-Zentrum. Sie könnten an Metallzentren zunächst mit ihrem freien Elektronenpaar, also η^1-P bzw. η^1-N , koordinieren. Eine weitere Möglichkeit wäre, über die vorhandenen $-P=C-$, $-P=N-$, $-N=C-$ und $-C=C-$ Doppelbindungen, also η^2 , an Metalle zu binden. Dies geschieht z. B. auch bei Phosphalkenen, Iminophosphaniden, Iminen und Alkenen (Schema 1-10).



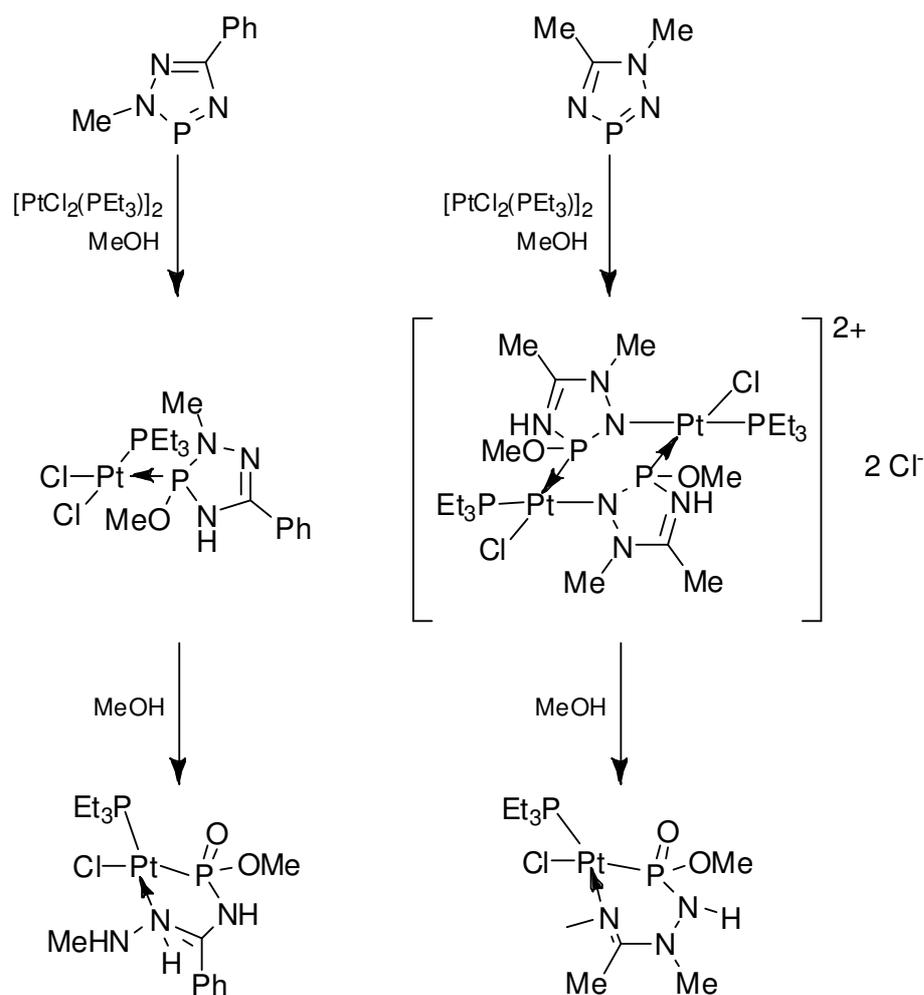
Schema 1-10: Koordinations-Möglichkeiten von Azaphospholen

Darüber hinaus wäre denkbar, dass Azaphosphole auch *pentahapto* (η^5) als sechs-Elektronen-Donoren an Metallzentren koordinieren. Durch geeignete Wahl von Metall und Coliganden könnte man zwischen den einzelnen Koordinations-Möglichkeiten unterscheiden. Dies lässt eine Vielfalt von entstehenden Komplexen und Strukturen erwarten. Überraschenderweise sind jedoch solche Azaphosphol-Komplexe bisher kaum bekannt.



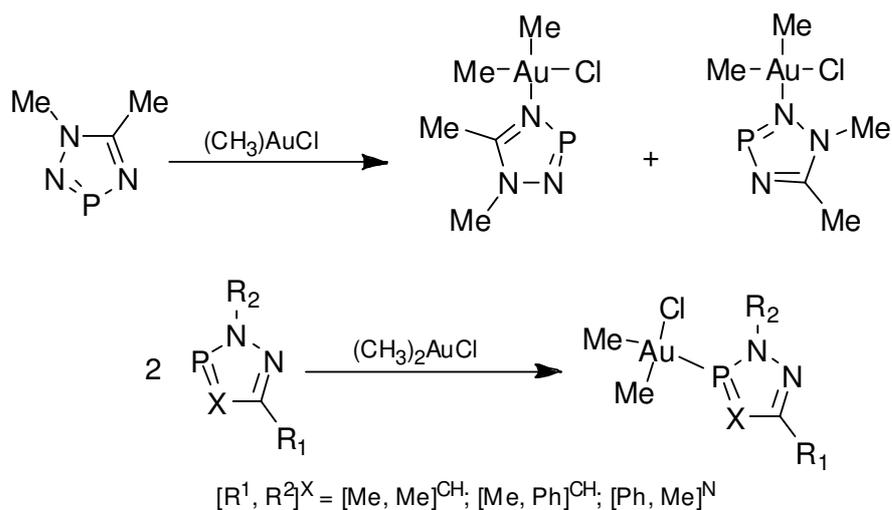
Schema 1-11: Umsetzung von Azaphospholen mit Pt(II) - bzw. Pd(II) -Komplexen^[34, 35]

Bei der Umsetzung von 1,5-Dimethyl-1,2,4,3-triazaphosphol und 2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphol mit Pt(II)- und Pd(II)-Komplexen wurden von Schmidpeter *et al.* mittels 1H , ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-Messungen die in Schema 1-11 aufgeführten Ergebnisse erhalten. Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Komplexe gelang jedoch nicht^[34,35]. Sie erhielten aber röntgenstrukturanalytisch charakterisierbare Komplexe nach anschließender Umsetzung solcher Pt-Azaphosphol-Verbindungen mit Methanol (Schema1-12)^[36].

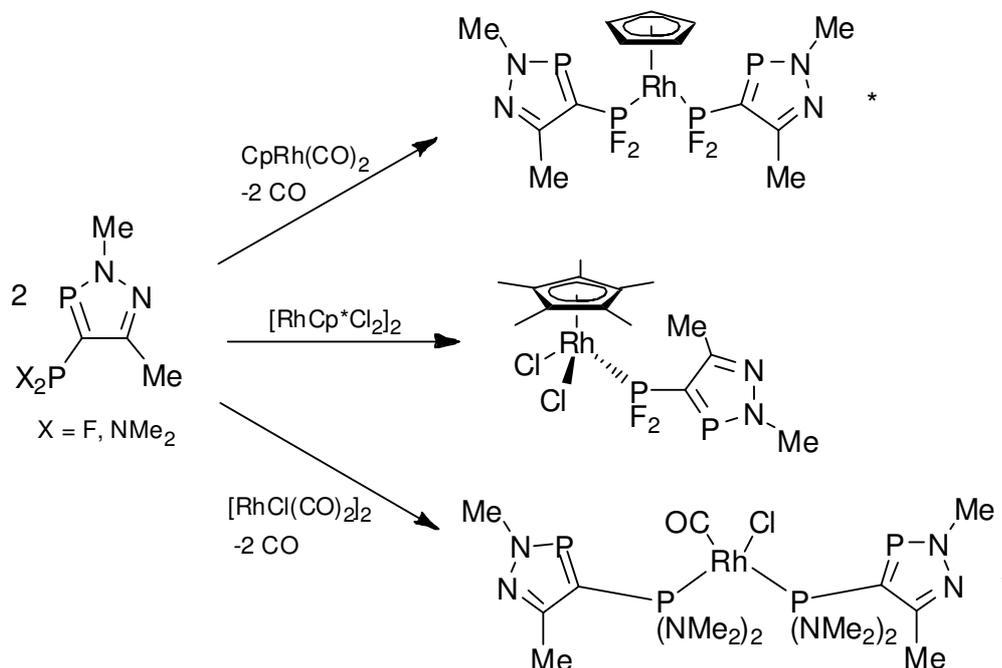


Schema 1-12: Umsetzung von Pt(II)-Azaphosphol-Komplexen mit Methanol^[36]

Weiterhin wurde von Schmidpeter *et al.* die Koordinationschemie verschiedener Azaphosphole mit Gold-Komplexen getestet. Auch hier wurde keine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der erhaltenen Komplexe durchgeführt. Die Ergebnisse basieren auf Interpretation von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren^[37] (Schema1-13).

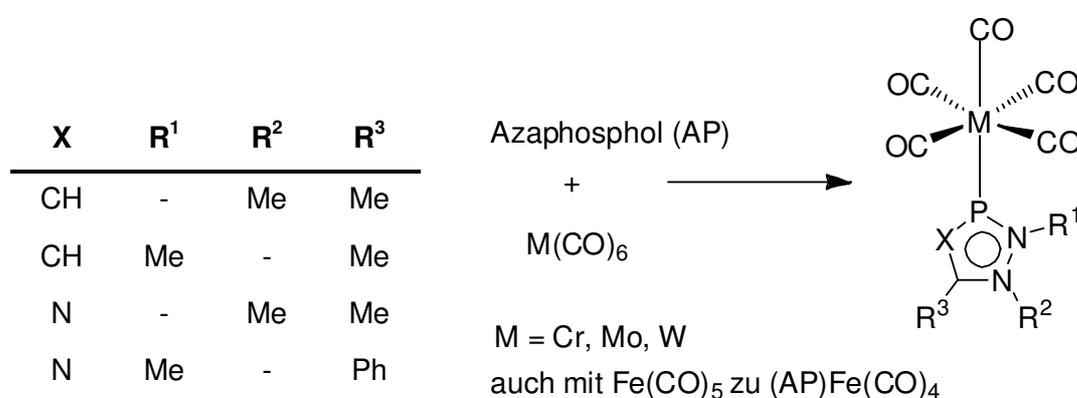

Schema 1-13: Bekannte Gold(II)-Azaphosphol-Komplexe^[37]

Weitere komplexchemische Untersuchungen wurden von Cavell *et al.* an Azaphospholen mit einem zusätzlichen exocyclischen Phosphinsubstituenten vorgenommen.


Schema 1-14: Ergebnisse von Cavell *et al.*^[38]

Sie erhielten dabei röntgen-strukturanalytisch (*) charakterisierte Komplexe, bei denen aber ausschließlich das exocyclische Phosphoratom an das Metallzentrum koordiniert^[38] (Schema1-14).

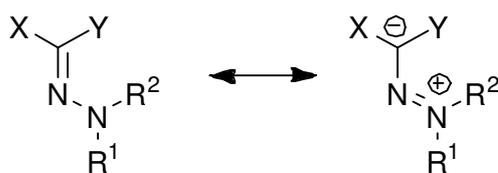
Schmidpeter *et al.* untersuchte außerdem das Komplexverhalten von Azaphosphen mit Übergangsmetallcarbonylen. Dabei war eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung der Chrom-Spezies möglich. Mittels davon erhaltener IR-, Masse- und NMR-Spektren wurden die anderen Metall-Carbonylkomplexe identifiziert^[39] (Schema 1-15).



Schema 1-15: Komplexierung von Azaphosphenen mit Metall-Carbonylen^[39]

1.2 Hydrazone

Hydrazone sind Kondensationsprodukte von Ketonen oder Aldehyden mit *N*-mono- oder *N,N*-disubstituierten Hydrazinen. Sie enthalten ein zweifach koordiniertes dreiwertiges Stickstoffatom $>C=N-$ und ein dreifach koordiniertes dreiwertiges Stickstoffatom $-N-N<$, welche wie im Hydrazin miteinander verbunden sind. Eine allgemeine Struktur für Hydrazone ist in Schema 1-16 dargestellt.

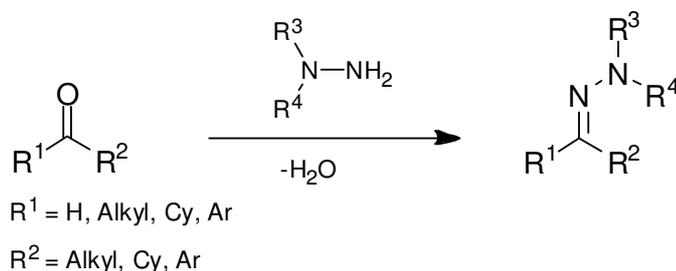


Schema 1-16: Allgemeine Hydrazonestruktur

Hydrazone mit kohlenstoffhaltigen funktionellen Gruppen, wie CO_2R oder CN für X und Y, sind wichtige Verbindungen für die Farbstoffindustrie^[40-42]. Die in Schema 1-16 dargestellte Grenzstruktur des Hydrazons zeigt, dass das im Keton bzw. Aldehyd zuvor elektrophile C-Atom nun zum elektronenreichen und nukleophilen Zentrum mutiert ist. Die elektrophile Stelle im Hydrazone befindet sich am β -N-Atom, das durch die Resonanz eine positive Ladung erhält. Diese nukleophilen bzw. elektrophilen Eigenschaften der Hydrazone sind wichtige Voraussetzungen für weiterführende sehr unterschiedliche Reaktionen.

1.2.1 Synthese

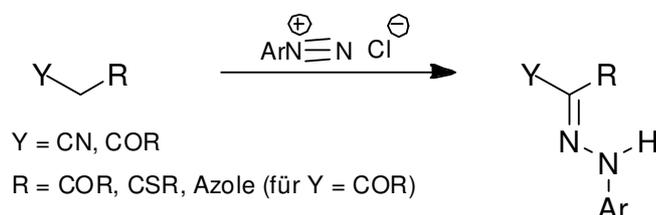
Es existieren zwei verschiedene Wege zur Synthese von Hydrazone-Verbindungen. Der geläufigere ist dabei die Kondensationsreaktion von Hydrazinen mit Ketonen bzw. Aldehyden. Eine andere Variante ist die Kupplung von Methylenelementen mit aromatischen und heteroaromatischen Diazonium-Salzen. Beide Darstellungsmethoden werden im Folgenden kurz beschrieben.



Schema 1-17: Kondensationsreaktion zur Darstellung von Hydrazonen

Das elektrophile Kohlenstoffatom des Aldehydes/Ketons wird vom nukleophilen Hydrazin angegriffen und bildet unter Verlust von Wasser das gewünschte

Hydrazon. Die Ausbeute kann durch Entfernung des Wassers aus der Reaktion erhöht werden^[43-49].

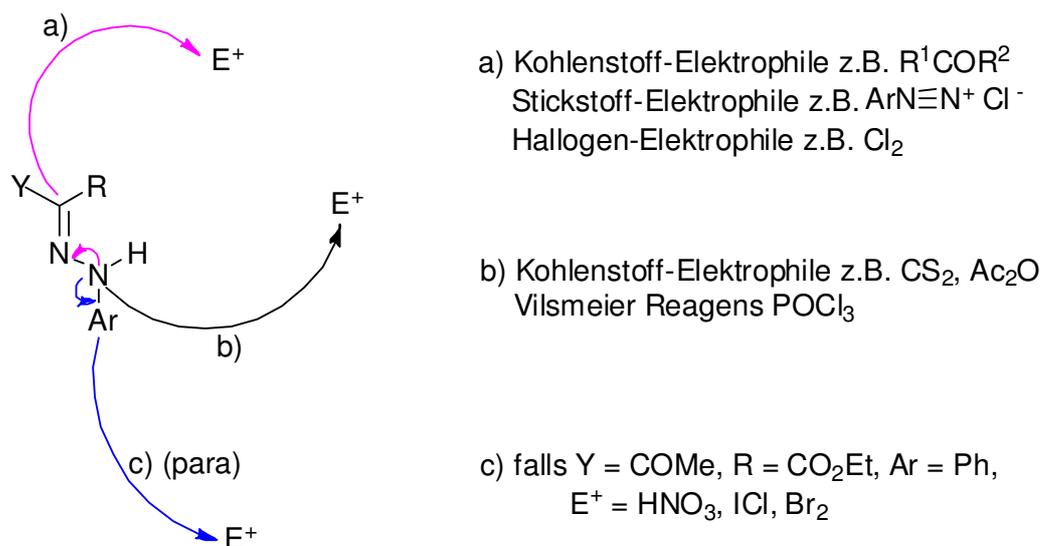


Schema 1-18: Darstellung von Hydrazonen durch Kupplung von Methylenquellen mit Diazoniumsalzen

Ethylacetoacetate^[50-65], Ethylcyanoacetate^[66-76], Cyanoanilide^[77-7879], Benzoylacetoneitrile^[80] und Cyanothioacetamide^[81,82] koppeln sehr leicht mit aromatischen Diazoniumsalzen bei Anwesenheit von Natriumacetat und führen zu korrespondierenden Arylhydrazonen.

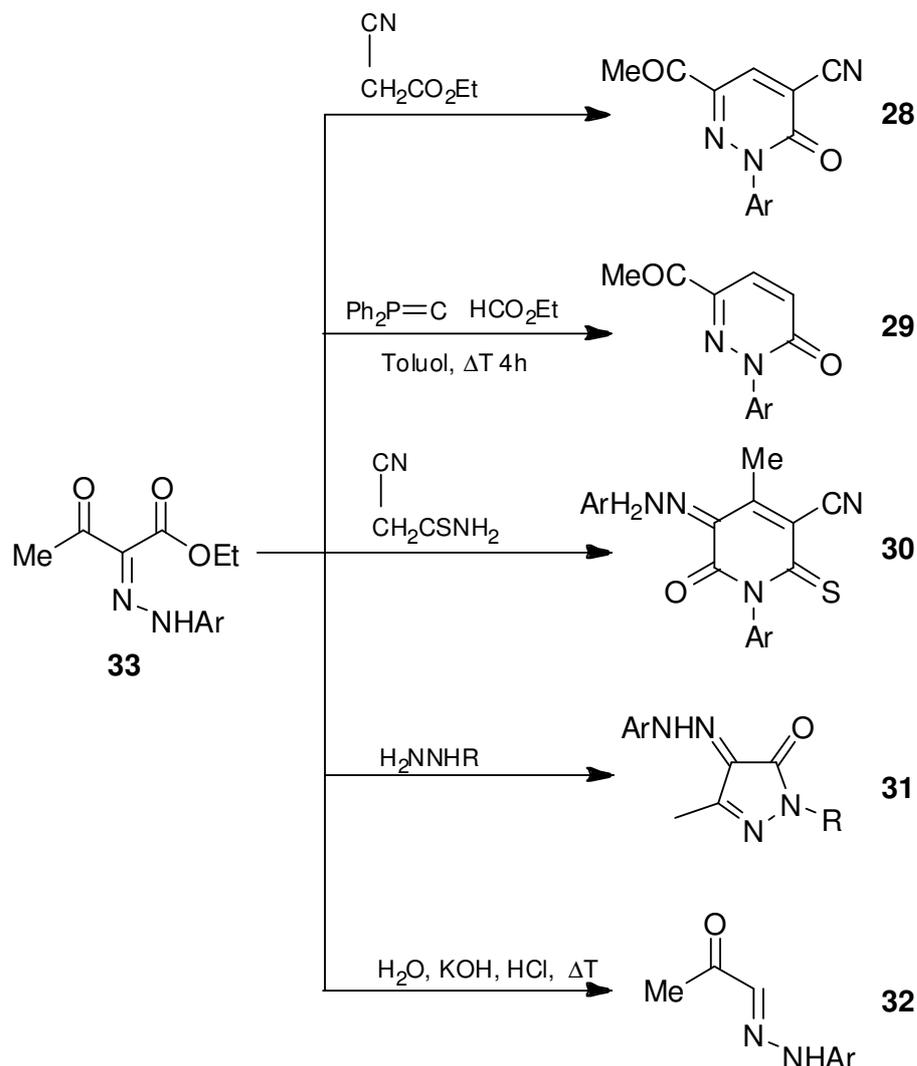
1.2.2 Reaktionen

Die bedeutendste Reaktivität der Hydrazone ist die Nucleophilie des Kohlenstoffatoms. Dies wurde schon vor mehr als 100 Jahren erkannt. Reaktionen wie die Mannich-Reaktion, Kupplungs-Reaktionen und Halogenierungen finden bevorzugt an diesem Kohlenstoffatom statt. Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen finden dagegen vorrangig am Stickstoffatom statt. Forschungen haben ergeben, dass harte Nucleophile gerne am Stickstoffatom angreifen, während weiche Nucleophile den Angriff am Kohlenstoffatom bevorzugen. Im Folgenden soll nun auf ein paar wichtige Reaktionen mit Hydrazonen eingegangen werden.



Schema 1-19: Übersicht über elektrophile Angriffe an Hydrazonen

Schema 1-19 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen reaktiven Zentren in Hydrazonen gegenüber Elektrophilen. Weg **a** wird beispielsweise mit der Mannich-Reaktion beschriftet, während Weg **b** bei der Vilsmeier Reaktion eine Rolle spielt. In Weg **c** wird der am Stickstoffatom gebundene Aromat in *para*-Stellung substituiert.^[83]



Schema 1-20: Übersicht über nukleophile Angriffe an Hydrazonen

In Schema 1-20 sind Reaktionen von Hydrazonen mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Nukleophilen dargestellt. In fast jedem Fall zyklisiert das Produkt intramolekular zu einem Heterozyklus. Im Falle des Sauerstoff-Nukleophils Wasser findet ein Abbau der Ethylestergruppe des Hydrazons statt^[83].

1.2.3 Biologische Bedeutung

In zahlreichen Studien wurde das metabolistische *in-vitro* und *in-vivo* Verhalten von Hydrazonen erforscht und bewiesen, dass solche Verbindungen nicht nur eine sehr hohe Aktivität zur Bekämpfung verschiedenster Bakterien besitzen, sondern auch in der Bekämpfung von Krebserkrankungen eine große Rolle spielen. Im Folgenden sollen die verschiedenen biologischen Anwendungen vorgestellt werden.

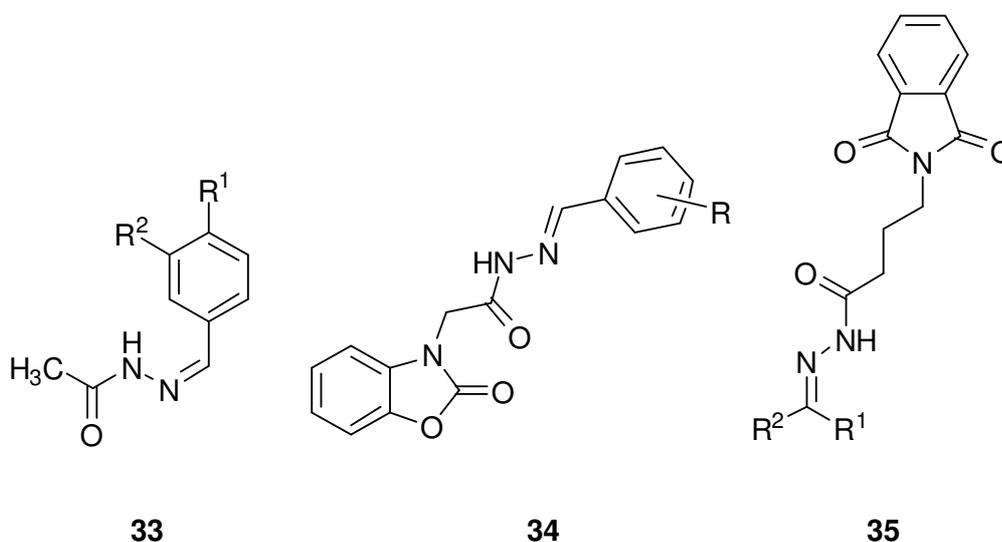
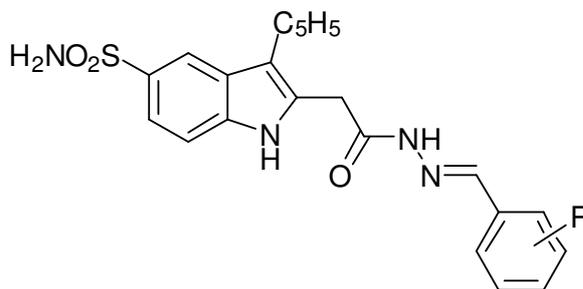


Abbildung 1-1: Hydrazone mit antikonvulsiver (krampflösende) Aktivität

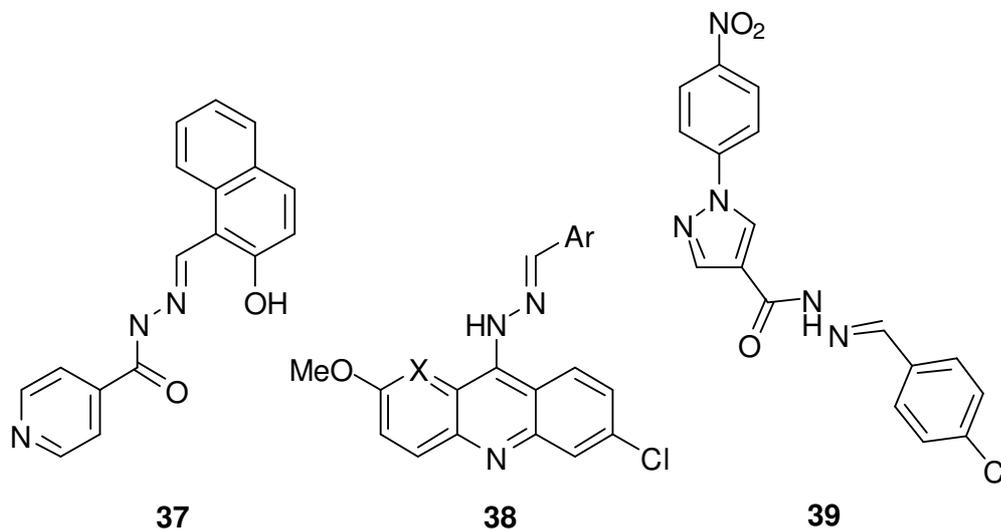
Epilepsie ist eine bekannte neurologische Störung und der Überbegriff für Syndrome, die durch eine spontane oder periodische und abnormale elektrische Aktivität im Gehirn ausgelöst werden. Die Pharmakotherapie solcher Erkrankungen wurde in den letzten Jahrzehnten stetig weiterentwickelt. Für die Erforschung der antikonvulsanten Aktivität solcher Verbindungen wird an tierischen Modellen ein maximaler Elektroschock-Test und ein subkutaner Pentylentetrazole-Test durchgeführt. Die Verbindungen 33 – 35 konnten dabei als antikonvulsant positiv getestet werden, wobei das 4-Fluoro-Derivat von 34 die höchste Aktivität aufwies.^[84-86]



36

Abbildung 1-2: Hydrazone mit antidepressiver Aktivität

Für eine antidepressive Wirkung muss das Enzym Monoaminoxidase (MAO) inhibiert werden, was zu einer Erhöhung des Norepinephrin-, Dopamin-, Tyramin- und Serotonin-Levels im Gehirn führt. Zehn neue Verbindungen von 36 wurden auf ihre antidepressive Wirkung getestet. Zwei davon zeigten schon bei 100mg/kg eine gute Aktivität.^[87]



37

38

39

Abbildung 1-3: Hydrazone mit antimalarischer Aktivität

Malaria wird von parasitären Einzellern der Gattung *Plasmodium* hervorgerufen. Jährlich erkranken weltweit mehr als 500 Millionen Menschen und etwa 2 Millionen sterben an dieser Erkrankung. Die Ausbreitung multipharmazeutisch

resistenter *Malaria tropica* – Bakterien erforderte die Erforschung neuer antimalarischer Pharmazeutika. Die Verbindungen **37** – **39** weisen eine gute antimalarische Aktivität auf, vor allem das Hydrazone **39**, gegen pormastigote Formen der Malaria.^[88-90]

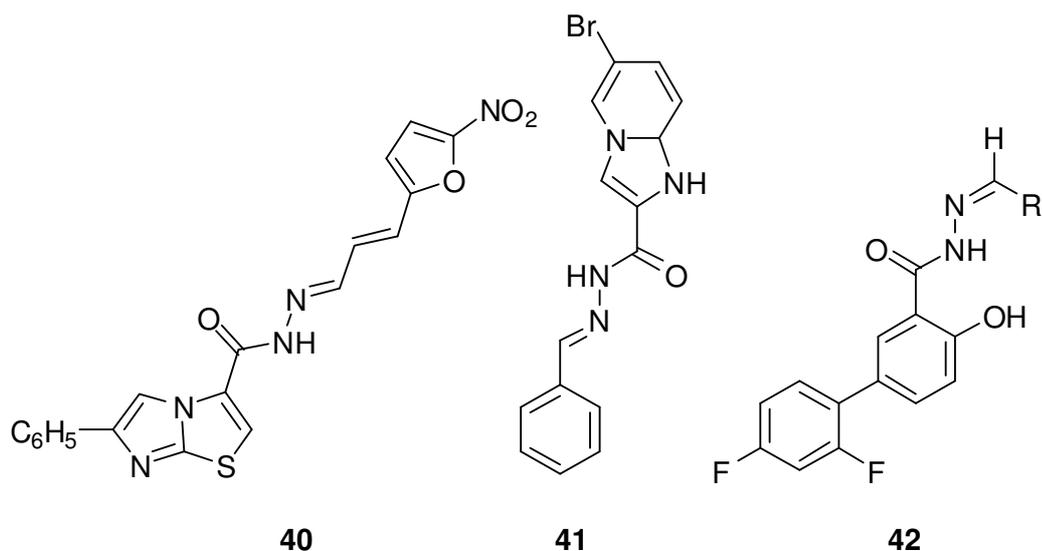


Abbildung 1-4: Hydrazone mit antimikrobischer Aktivität

Der dramatische Anstieg multipharmazeutisch resistenter mikrobiischer Erkrankungen entwickelte sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einem echten gesundheitspolitischen Problem. Die stetige Erforschung neuer Pharmakotherapien für solche Erkrankungen ist und bleibt eine wichtige und anspruchsvolle Aufgabe für die medizinisch chemische Forschung. Mit den Verbindungen **40** – **42** ist nur ein Auszug einiger neu entwickelter Pharmazeutika mit antimikrobischer Aktivität dargestellt. **40** zeigt eine auffällige Wirkungen gegen Hauterkrankungen, wobei **41** eine antimikrobische Aktivität gegen Darmerkrankungen und auch Schleimhauterkrankungen aufweist und **42** vor allem in der Therapie gegen *Acinetobacter calcoaceticus* (Meningitis, Bronchitis) eingesetzt wird.^[91-93]

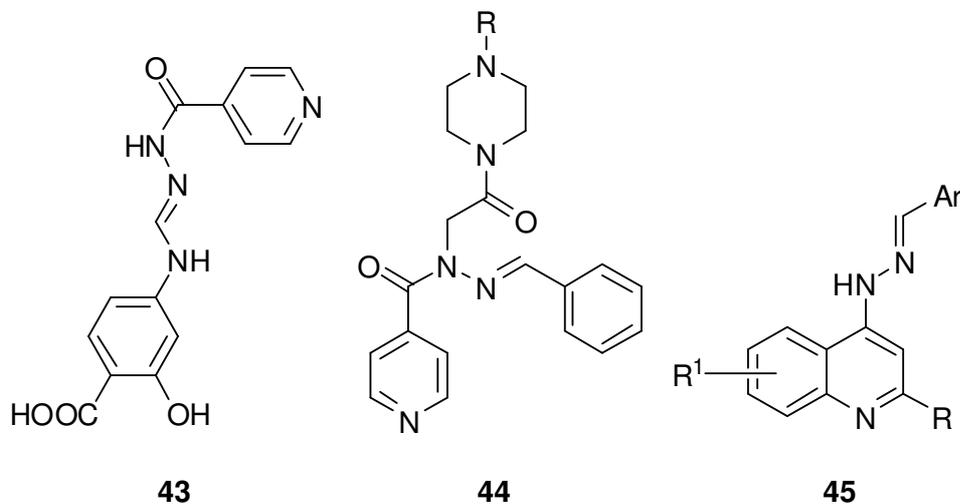


Abbildung 1-5: Hydrazone mit antimykotische Aktivität

Tuberkulose ist eine ernstzunehmende Erkrankung, die jedes Jahr 3 Millionen Menschen das Leben kostet. Zusätzlich zeigen immer mehr *M. tuberculosis* Stämme eine Resistenz gegen antimykotische Arzneimittel. Dieses Problem macht die Erforschung neuer antimykotischer Pharmazeutika zwingend erforderlich. Die Verbindungen **43** – **45** repräsentieren nur einen Ausschnitt neu synthetisierter Hydrazone mit dieser Aktivität. [94-96]

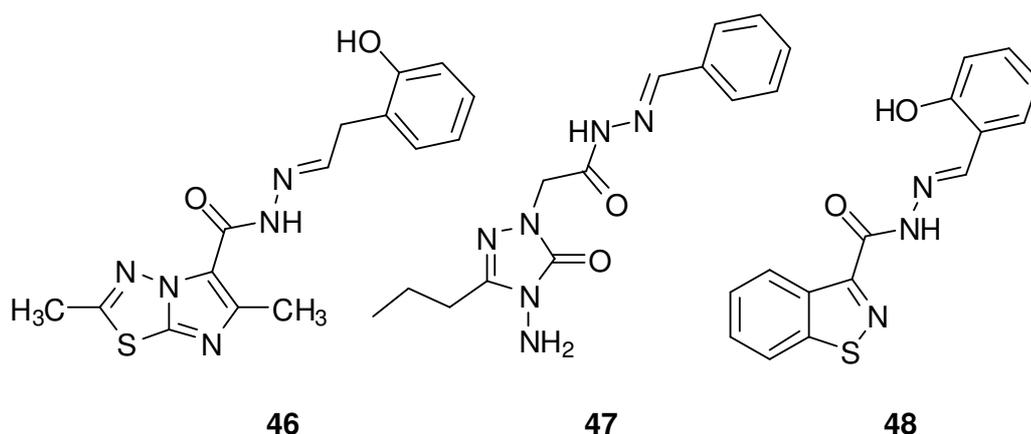
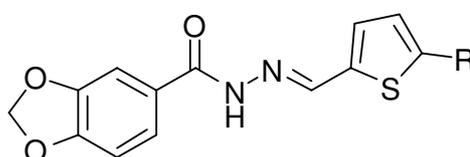


Abbildung 1-6: Hydrazone mit Antitumor-Aktivität

Die Bekämpfung von Krebserkrankungen ist ein stetig noch stark wachsendes Forschungsfeld in der Medizin. Es wird ständig nach alternativen Therapieformen geforscht, um eine Heilung effektiver und schonender gestalten zu können. Dabei wurden auch verschiedene Hydrazonverbindungen auf ihre Antitumor-Aktivität geprüft. Das Hydrazonderivat **46** weist beispielsweise eine ziemlich hohe Antitumor-Aktivität gegen Eierstockkrebs auf. Bei Brustkrebs hat sich Verbindung **47** bewährt, während bei **48** eine sehr gute Antitumor-Aktivität bei Leukämie festgestellt werden konnte.^[97-99]

**49****Abbildung 1-7:** Hydrazone mit vasodilativer Aktivität

Die wirksamsten Medikamente gegen Bluthochdruck sind gefäßerweiternde, also vasodilative Mittel wie z. B. Betablocker. Genau diese Aktivität konnte bei Hydrazonderivaten **49** festgestellt werden. Eine Phenylephidrin induzierte Kontraktion der Aorta konnte schon in geringer Konzentration durch zwei Derivate von **49** verhindert werden.^[100]

1.2.4 Organometall- und Koordinationschemie

Obwohl Hydrazone bereits lange bekannt sind und schon umfangreiche Anwendung in analytischen und biologischen Prozessen gefunden haben, ist die Koordinationschemie dieser Verbindungen bis heute noch relativ neu und eher mangelhaft untersucht worden. Die meisten Veröffentlichungen behandeln Hydrazone, die als 3-zählige Liganden koordinieren. Es folgt nun ein kurzer Überblick über die verwendeten Metalle mit je einem Beispiel.

Bei der Reaktion von Brenztraubensäure mit Semicarbazid entsteht 2-(2-Carbamoylhydrazono)propansaure, welche 1992 von Liufang mit $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ umgesetzt wurde. Dabei erhielt er den Komplex **50**, den er IR-spektroskopisch und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse identifizieren konnte.^[101]

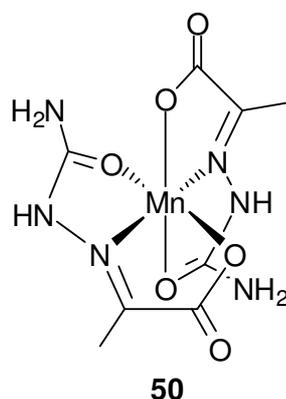


Abbildung 1-8: Komplex von Mangan(II) mit 3-zähnigem Hydrazon

Bakir setzte (Di-2-pyridylketon)*p*-nitrophenylhydrazon (**dpknph**) mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ um und erhielt einen facialen $\text{Re}(\text{dpknph})(\text{CO})_3\text{Cl}$ Komplex **51**, der eine Koordination über die Stickstoffatome der Pyridinringe aufweist. Dieser wurde von Bakir auf seine elektrooptischen Eigenschaften untersucht.^[102]

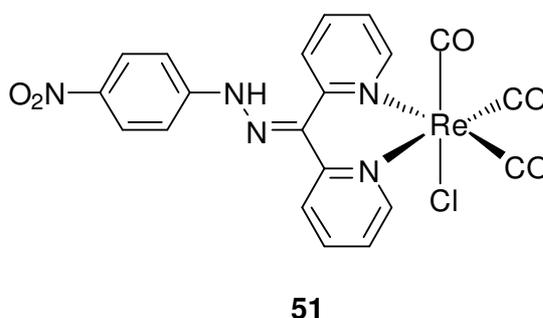
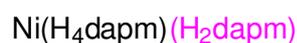
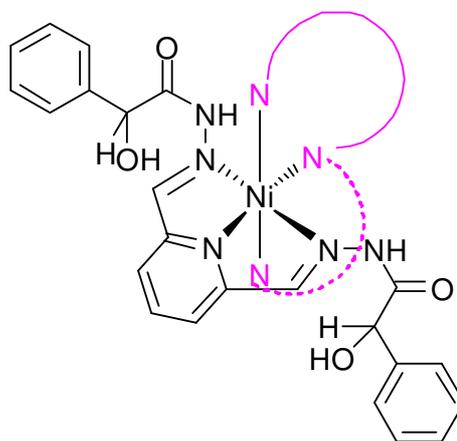


Abbildung 1-9: Komplex von Rhenium(I) mit dem Hydrazon **dpknph**

Ein weiteres dreizähniges Hydrazon, das [Hydroxy(phenyl)acetyl]hydrazon (H_4dapm), wurde von Pelizzi entwickelt und erfolgreich unter Abspaltung von zwei Wasserstoffen an Eisen(II), Nickel(II) und Kupfer(II) koordiniert, wobei sich folgende Verbindungen ergaben $\text{M}(\text{II})(\text{H}_2\text{dapm}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$). Im Falle von Ni(II) konnte der Ligand zweimal an das Metallzentrum koordiniert werden.

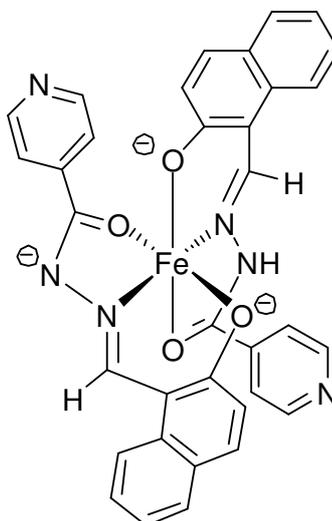
Eine Röntgenstrukturanalyse ergab Verbindung **52** (Abbildung 1-10). Der Ligand koordiniert dabei einmal als neutral-Verbindung H_4dapm und einmal als 2-fach negativ geladene anionische Verbindung H_2dapm^{2-} . [103]



52

Abbildung 1-10: Komplex von Nickel(II) mit dem Hydrazon H_4dapm bzw. H_2dapm^{2-}

Ein weiterer Hydrazon-Eisen(III)-Komplex **53** wurde von Richardson dargestellt, welcher eine hohe biologische Aktivität aufwies. [104]



53

Abbildung 1-11: Hydrazon-Komplex von Eisen(III) mit Hydrazon

Ein Komplex mit Cobalt(III) konnte von Vojinovic´ synthetisiert werden, indem er seinen Hydrazonliganden mit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ umsetzte. Der oktaedrische Komplex **54** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden.^[105]

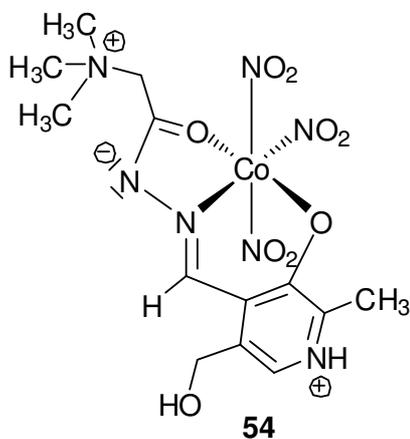


Abbildung 1-12: Komplex von Cobalt(III) mit 3-zähigem Hydrazon

Abbildung 1-13 zeigt die beiden sehr unterschiedlichen tetragonal planaren Nickel(II)komplexe **55** und **56** von Hydrazon-Liganden.

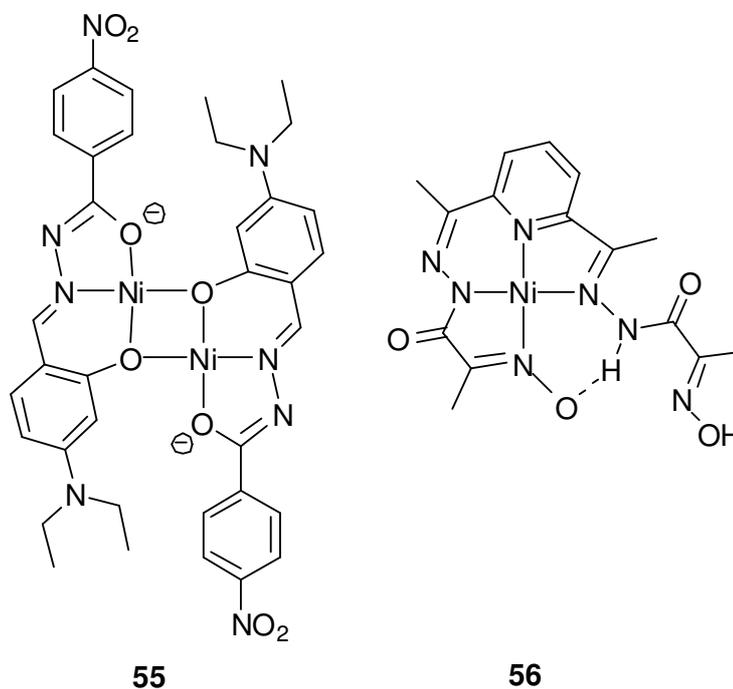


Abbildung 1-13: Komplexe von Nickel(II) mit Hydrazonen

Im dinuklearen Komplex **55** sind die Nickelzentren von zwei dreizähligen (E)-N'-(4-(Diethylamino)-2-hydroxybenzyliden)-4-nitrobenzohydrazid-Liganden jeweils terminal und verbrückend umgeben.^[106] In Struktur **56** liegt ein vierzähliger Hydrazonligand vor, der sich um das Zentralatom wickelt; eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert unter Ausbildung eines Sechsrings den Komplex zusätzlich.^[107]

Die Koordinationschemie von Hydrazonen wurde auch an Palladium(II) und Platin(II) untersucht.

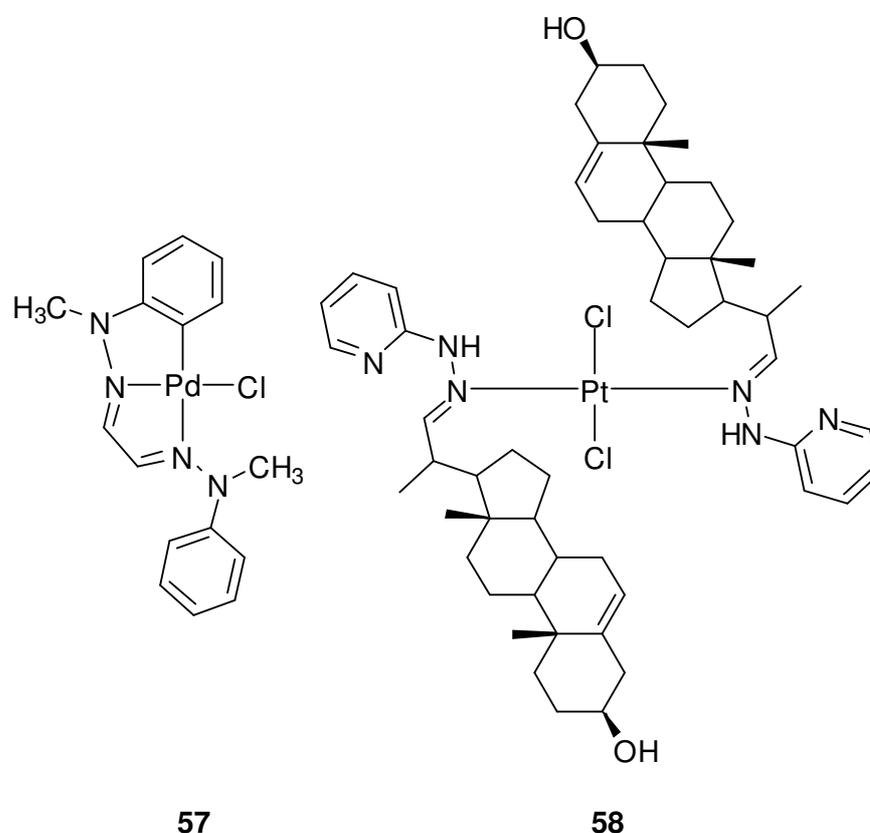
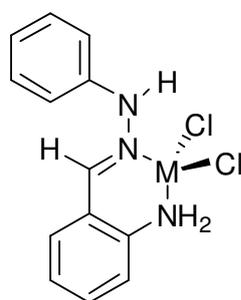


Abbildung 1-14: Komplex von Palladium(II) und Platin(II) mit Hydrazonen

Verbindung **57** zeigt exzellente Eigenschaften als Katalysator für die Suzuki-Miyaura Cross-Kopplungs-Reaktion von Arylhalogeniden mit Arylborsäure-Verbindungen.^[108] Verbindung **58** erwies sich dagegen als neuer spezifischer Inhibitor gegen die für den Organismus wichtige Sterol-Methyl-Transferase

(SMT). Im Gegensatz zu Cisplatin, zeigen die neuen Inhibitoren nur in der *trans*-Konfiguration Antitumor-Aktivität.^[109]

Für die Koordinationschemie von Metallen der 2. Nebengruppe wurde 2-Aminobenzaldehydphenylhydrazon verwendet. Durch die Umsetzung mit den jeweiligen Metallchloriden konnte der tetraedrische Komplex **59** isoliert werden, welcher auf seine biologische Aktivität hin untersucht wurde. Alle zeigten eine antimykotische Wirkung gegen *Fusarium solani* (Schimmelpilz auf Pflanzen).^[110]



M = Zn, Cd, Hg

59

Abbildung 1-15: Hydrazon-Komplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)

1.3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, zunächst Azaphosphol-Metallkomplexe mit Übergangsmetallen der 1. sowie 8. und 9. Nebengruppe darzustellen und diese gezielt einer nukleophilen Addition zu unterziehen. Die entstandenen Komplexe sollten dann, nach erfolgreicher Kristallisation, mittels Röntgenstrukturanalyse und einschlägiger Analytikmethoden wie NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Weiterhin sollte die Koordinationschemie der synthetischen Vorstufen der Azaphosphole, also von Hydrazon-Verbindungen, untersucht werden. Ziel war hier nicht nur die erfolgreiche Komplexierung an Übergangsmetalle der 1. und 2. sowie 7. – 10. Nebengruppe, sondern auch die Darstellung neuer Hydrazonverbindungen. Auch

diese Verbindungen wurden, z. T. zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse, unter Verwendung der üblichen Analytikmethoden vollständig charakterisiert. Als Fazit dieser Arbeit soll ein logischer Zusammenhang zwischen der Verwendung von Hydrazonliganden als Folge der Verwendung von Azaphospholliganden in der Komplexchemie hergestellt werden. In Abbildung 1-16 sind die in dieser Arbeit verwendeten Liganden inklusive der verwendeten Abkürzungen aufgelistet. Die mit * gekennzeichneten Liganden sind nicht literaturbekannt und wurden neu synthetisiert.

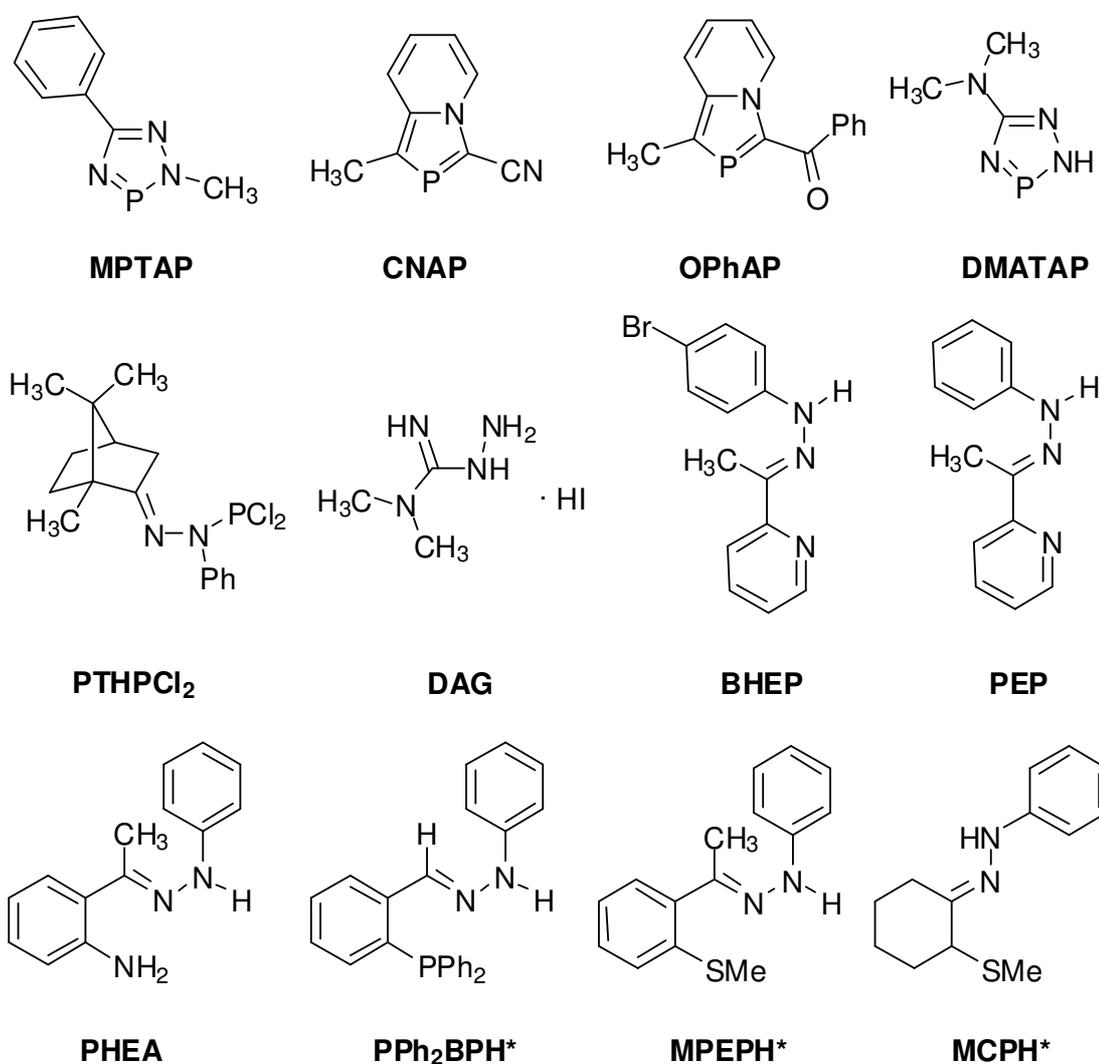


Abbildung 1-16: Übersicht der verwendeten Liganden auf Azaphosphol- bzw. Hydrazonbasis

SPEZIELLER TEIL

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

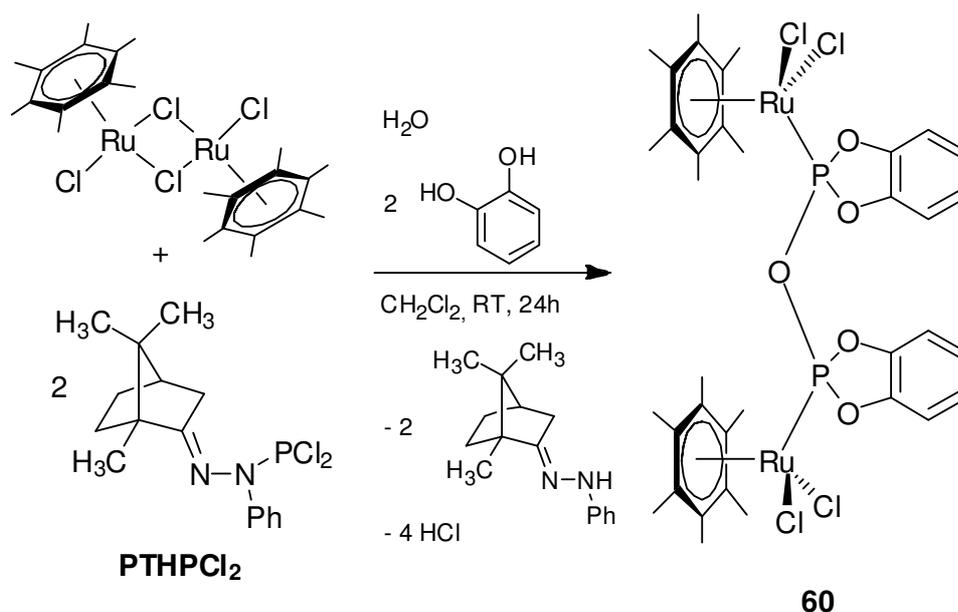
2.1 Komplexe mit Azaphospholen

Das Phosphoratom in Azaphospholverbindungen ist ein prochirales Zentrum. Im Falle seiner Koordination und anschließender nukleophiler Addition an der $-P=X-$ Doppelbindung ($X = C, N$) erhält das Phosphoratom vier verschiedene Bindungspartner und bildet somit ein chirales Zentrum aus. Um gezielt ein chirales Phosphorzentrum zu erhalten, wurden die folgenden Azaphospholverbindungen gezielt mit einem Nukleophil und einer metallorganischen Verbindung im Verhältnis 1 : 1 : 1 umgesetzt.

2.1.1 Dioxaphospholkomplex von Ruthenium(II) **60**

Beim Einsatz dieser Dichlorphosphanspezies **PTHPCl₂** wurde zunächst von einem intakten Azaphosphol 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan[*d*][1,2,3]-2-phenyldiazaphosphol ausgegangen, da sie eine für Azaphosphole übliche ³¹P-NMR-Verschiebung ($\delta = 149.8$ ppm) aufwies. Das zugesetzte Brenzkatechin sollte eigentlich an die P=C-Doppelbindung des vermeintlichen Azaphosphols nach dessen Koordination an das Rutheniummetall addieren. Das letztlich erhaltene Koordinations- und Kondensationsprodukt **60** war allerdings unter diesen Voraussetzungen nicht erklärbar. Eine erneute genauere Untersuchung des Edukts führte dann zur o.g. Dichlorphosphanverbindung als Edukt und bot somit eine Erklärung für die in Schema 2-1 dargestellte Reaktion.

Zur Synthese des Dioxaphospholkomplexes von Ruthenium wurde die Reaktionslösung von **PTHPCl₂** und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ in Dichlormethan 24h bei RT gerührt. Nach Zugabe von zwei Mol Brenzkatechin und 1 Mol H₂O entsteht der in Schema 2-1 abgebildete Komplex **60**.



Schema 2-1: Darstellung des Dioxaphosphol-Ruthenium(II)-Komplexes **60**

Das Phosphoratom wurde dabei aus der ehemaligen Dichlorphosphanlylgruppe „herausgelöst“, sodass zwei über ein Sauerstoffatom verbrückte Dioxaphosphole entstanden sind, deren Struktur sich weitestgehend von der phosphorigen Säure ableiten lässt. Als Abspaltungsprodukte entstehen vier Mol HCl und zwei Mol 1-Phenyl-2-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)hydrazin.

2.1.1.1 Spektroskopische Charakterisierung

Bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionslösung von **60** sind mehrere Produkte zu erkennen. Das Hauptprodukt ist ein Dublettsignal bei einer Verschiebung von 161.0 ppm und ist der Molekülstruktur **60** zuzuordnen. Die Kopplung dieses Dublettsignales beträgt 111 Hz und liegt damit im Bereich einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung. Die weiteren schwächeren Singulettensignale können von anderen Koordinations- bzw. Zerfallsprodukten stammen. Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen im Bereich um 0 ± 30 ppm sprechen für Zerfallsprodukte des Liganden.

2.1.1.2 Molekülstruktur

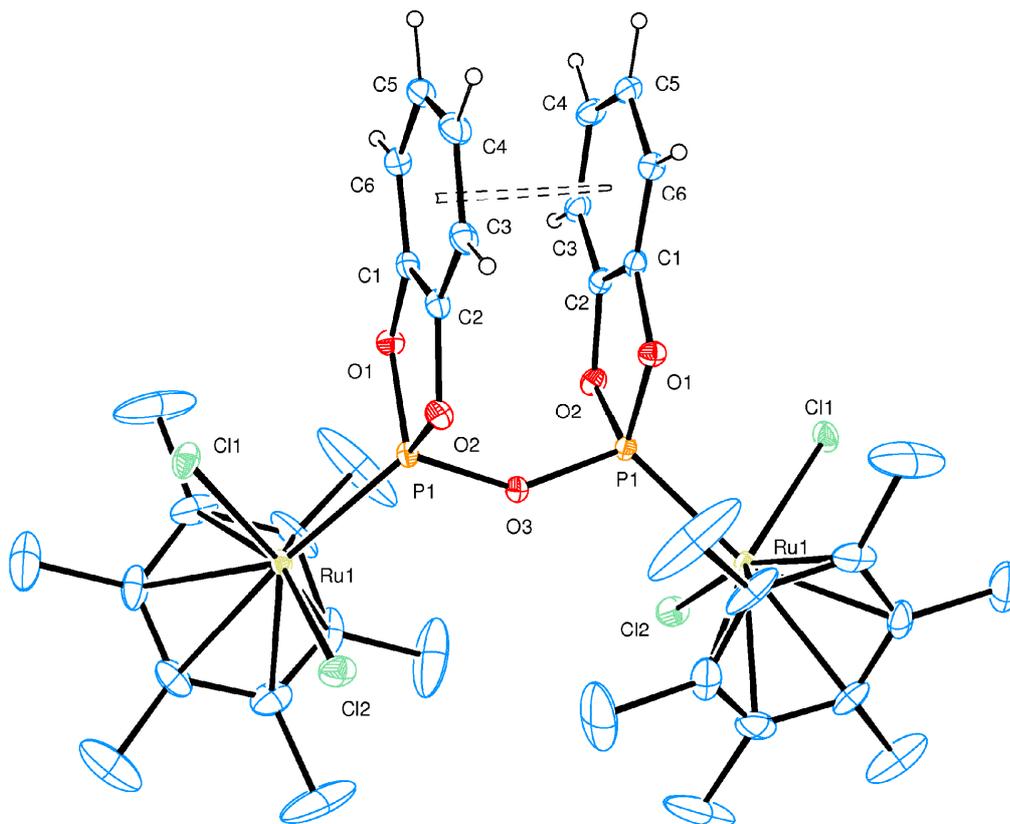


Abbildung 2-1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **60** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru1-P1 2.221(1), Ru1-Cl1 2.398(1), Ru1-Cl2 2.396(1), P-O1 1.630(3), P-O2 1.627(3), P-O3 1.619(3), O1-C3 1.405(6), O2-C4 1.402(6), C3-C4 1.385(6), Ru-C₆Me₆ ~2.282.

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Ru1-Cl2 87.04(5), Cl1-Ru1-P1 83.27(4), Cl2-Ru1-P1 89.42(5), Ru1-P1-O3 114.85(6), Ru1-P1-O2 122.21(12), Ru1-P1-O1 114.72(13), O1-P1-O3 104.49(12), O2-P1-O3 101.57(13), O1-P1-O2 96.07(17).

π-π-Stacking [Å] 3.984(1)

Ausgewählte Torsionswinkel[°]: O1-P1-P1-O2 -31.48(17).

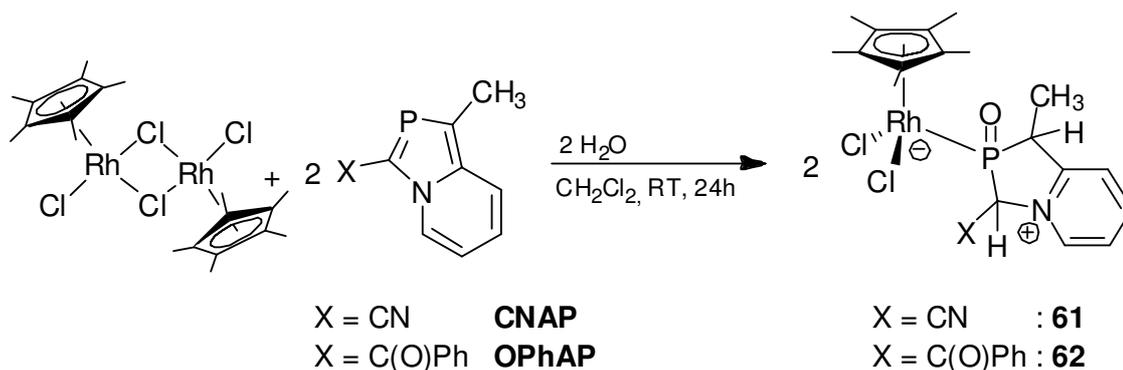
Verbindung **60** kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P4_32_12$. Die orangenen nadelförmigen Kristalle werden durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Dichlormethanolösung von **60** erhalten, sind einige Zeit an Luft stabil und löslich in Dichlormethan.

Bei der Kristallisation von **60** entstand ein zweikerniger Rutheniumkomplex, in dem die Rutheniumatome über eine *-P-O-P-* Brücke verbunden sind. Die Rutheniumzentren sind oktaedrisch von zwei Chlorido-, dem η^6 -Hexamethylbenzol- und einem η^1 -P-Dioxaphosphol-Liganden umgeben. Die Bindungslängen Ru1-P1 = 2.221(1) Å, sowie Ru1-Cl_n (n= 1,2) ~ 2.39 Å liegen in einem üblichen Bereich. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch von einem Ru- und drei O-Atomen koordiniert (104.49(1)° – 122.21(2)°). Die bicyclischen Dioxaphosphol-Liganden sind mit einem Torsionswinkel von O1-P1-P1ⁱ-O2ⁱ - 31.48(17)° gegeneinander verdreht, sind aber über ein π - π -Stacking miteinander verbunden (3.984(1) Å). Diese strukturelle Anordnung wird durch das π - π -Stacking stabilisiert und außerdem dem hohen sterischen Anspruch der Hexamethylcyclobenzol-Liganden gerecht, welche durch die Verdrehung genügend Raum erhalten. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Sauerstoff- und Chloratome zu benachbarten Molekülen bestimmt. Pro Formeleinheit kristallisiert zusätzlich ein Dichlormethanmolekül, das wie die H-Atome des η^6 -C₆Me₆-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 2-1 nicht enthalten ist.

2.1.2 [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridinkomplexe von Rhodium(III) **61**, **62**

Bei der Synthese der [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridinkomplexe **61** und **62** mit Rhodium(III) wurden die [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridine **CNAP** und **OPhAP**

mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$ in Dichlormethan 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von zwei Mol H_2O entstanden die in Schema 2-2 abgebildeten Komplexe **61** und **62**. Der Azaphosphol-Ligand erscheint formal neutral, mit einer positiven Ladung am Stickstoffatom und einer negativen am Phosphoratom. Dessen Koordination als 2-Elektronen-Donor an Rh(III) erfüllt logischerweise die 18 Elektronenregel.



Schema 2-2: Darstellung der [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridin-Rhodium(III)komplexe **61** und **62**

2.1.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionslösung von **61** und **62** sind je drei Koordinations-Produkte zu erkennen. Alle Signale zeigen eine Dublettaufspaltung, die durch die erfolgreiche Koordination des Phosphoratoms an Rhodium(III) hervorgerufen wird.

Tabelle 2-1: ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Reaktionslösungen von **61** und **62**

Kompl.	^{31}P -NMR [ppm] (Int.[%])	$^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplung [Hz]
61	125.0 (5)	163.1
	117.2 (100)	161.9
	98.8 (35)	180.8
62	130.7 (100)	157.8
	107.2 (25)	153.7
	106.4 (22)	165.5

Der Verbindung **61** wird das Signal bei 117.2 und der Verbindung **62** das bei 130.7 ppm zugeordnet, sie sind die intensivstärksten und gehören zu den Hauptprodukten. Beide Verschiebungen sind im Vergleich zu denen der freien [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridin-Liganden ins Hochfeld verschoben, was durch die Änderung der Hybridisierung am Phosphoratom und den Oxidosubstituenten zwangsläufig erfolgt. Die anderen Signale stammen wohl von zwei weiteren Diastereomeren von **61** bzw. **62**, da sowohl das Phosphoratom, als auch die beiden benachbarten Kohlenstoffatome eine optische Aktivität aufweisen.

2.1.2.2 Molekülstrukturen

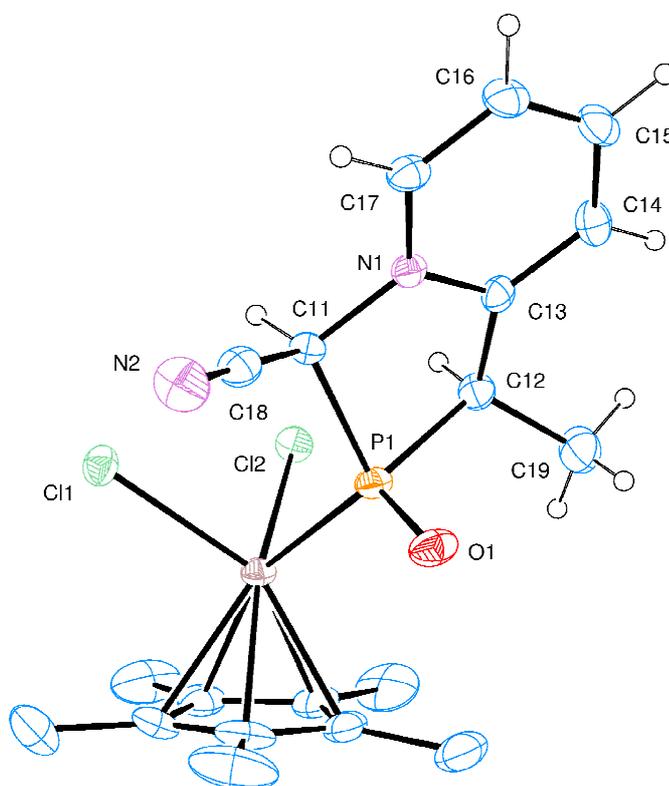


Abbildung 2-2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **61** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh-Cl1 2.409(32), Rh-Cl2 2.393(34), Rh-Cp*~ 2.186(60), P1-Rh 2.279(11), P1-C11 1.892(80), P1-C12 1.851(18), P1-O1 1.502(24), C11-N1

1.480(8), N1-C13 1.362(19), N1-C17 1.356(6),
C12-C13 1.491(19).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Rh1-Cl2 89.85(6), Cl1-Rh1-P1 91.16(3), Cl2-
Rh1-P1 92.44(3), Rh1-P1-O1 120.46(12), Rh1-
P1-C11 113.31(11), Rh1-P1-C12 114.72(12), O1-
P1-C11 107.17(15), O1-P1-C12 108.78(18), C11-
P1-C12 87.23(18), P1-C11-N1 103.55(21), P1-
C12-C13 105.02(25).

Ausgewählte Torsionswinkel[°]: P1-C11-N1-C13 26.77(33),
P1-C12-C13-N1 -25.73(37).

Wasserstoffbrücken [Å] [°]: Cl2...H-C19 2.584(6) 109.85(7),
Cl1...H-C11 2.697(13) 130.39(12)

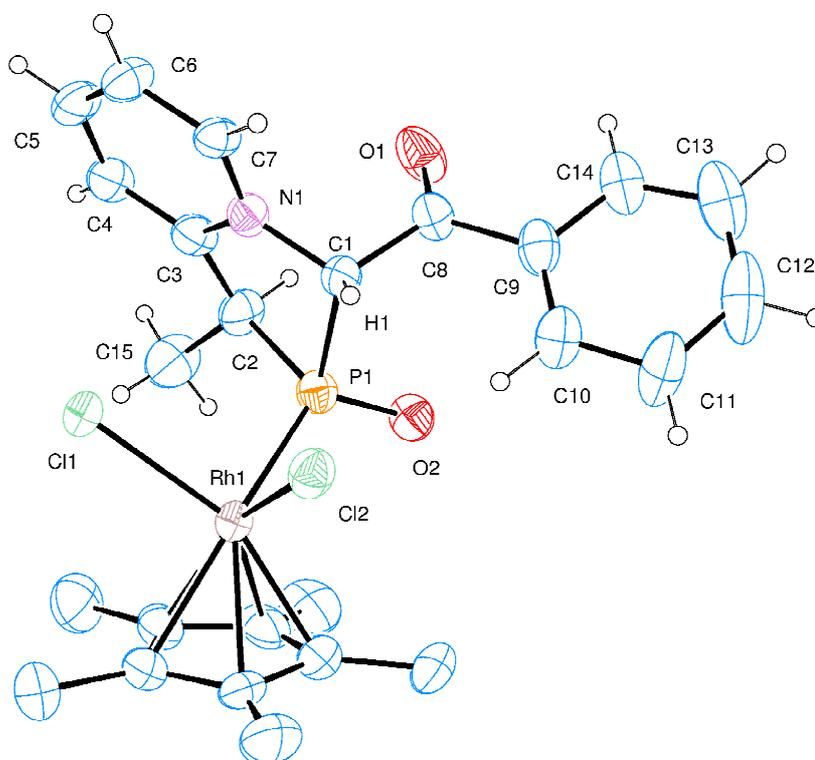


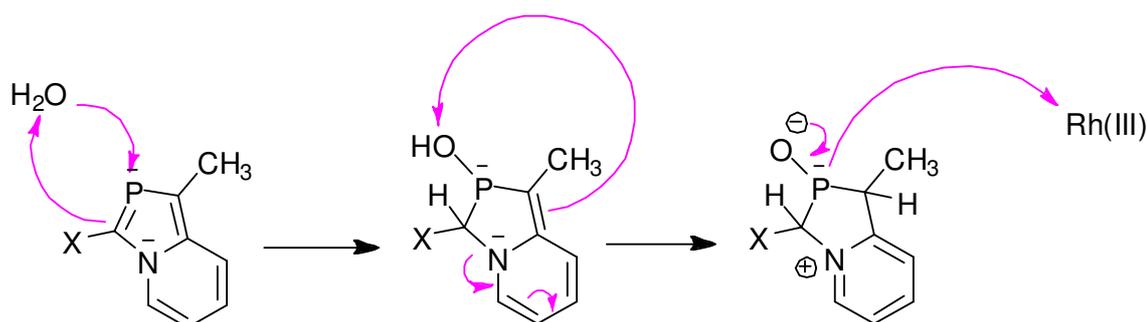
Abbildung 2-3: : ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **62** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]:	Rh-Cl1 2.398(2), Rh-Cl2 2.408(2), Rh-Cp*~ 2.187(6), P1-Rh 2.278(1), P1-C2 1.845(7), P1-C1 1.902(5), P1-O2 1.505(3), C1-N1 1.465(8), N1-C3 1.371(19), N1-C7 1.359(6), C2-C3 1.478(10).
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	Cl1-Rh1-Cl2 90.91(6), Cl1-Rh1-P1 91.63(3), Cl2-Rh1-P1 91.60(3), Rh1-P1-O2 117.37(17), Rh1-P1-C1 112.10(15), Rh1-P1-C2 117.23(24), O1-P1-C1 109.25(23), O1-P1-C2 108.84(31), C1-P1-C2 88.22(30), P1-C1-N1 103.10(34), P1-C2-C3 106.17(48).
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	P1-C1-N1-C3 -21.05(54), P1-C2-C3-N1 -25.51(65).
Wasserstoffbrücken [Å] [°]:	Cl2...H-C1 2.530(6) 129.41(2), Cl2...H-C10 2.873(2) 163.05(5).

61 kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. **62** hingegen weist ein orthorombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $Aba2$ auf. Beide Verbindungen besitzen einen dunkelroten nadelförmigen Kristallhabitus und konnten erfolgreich durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Dichlormethanolösung von **61** bzw. **62** erhalten werden. Sie sind nur mäßig luftstabil und lösen sich leicht in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan bzw. Chloroform.

Die Rhodiumzentren von **61** und **62** sind oktaedrisch von zwei Chlorido-, dem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- und einem η^1 -*P*-Azaphosphol-Liganden umgeben. Die Bindungslängen Rh1-P1 = 2.409(32) Å bzw. 2.398(2) Å entspricht ungefähr der Summe der Atomradien. Das Phosphoratom ist jeweils verzerrt tetraedrisch konfiguriert (87.23(18)° - 120.46(12)° bzw. 88.22(30)° - 117.37(17)°); neben Rhodium(III) und den beiden C-Atomen ist ein O-Atom der vierte

Bindungspartner. Der Fünf-Ring im Bicyclo-System verliert dadurch seine planare Ausgangsgeometrie und erhält eine briefumschlagartige Konformation (envelope). Der Abstand $P1-O1 = 1.502(24) \text{ \AA}$ bzw. $1.505(3) \text{ \AA}$ entspricht dem einer $P=O$ -Doppelbindung^[111]. Durch die Addition von Wasser an die $=C-P=C$ - Einheit geht das π -Elektronensystem im Fünfring verloren, so dass eine positive Ladung am Stickstoffatom entsteht und das formal negativ geladene Phosphoratom als 2-Elektronendonator fungieren kann. (vgl. Schema 2-3)



Schema 2-3: Mechanismus H_2O Addition an **61** bzw. **62**

Dies wird durch die gleichmäßigen Abstände im aromatischen Pyridinring im Bicyclosystem bestätigt. Die Elektronenpaarwanderung wird durch die Entstehung eines aromatischen Systems im Bicyclogerüst des Azaphosphols begünstigt. Im entstehenden Komplex **61** bzw. **62** wird die positive Ladung dann durch eine negative Ladung am Rhodiummetall ausgeglichen. Der Winkel zwischen dem Phosphoratom und seinen Bindungspartnern im Ring hat sich verkleinert und liegt bei etwa 90° . Auch die beiden zuvor sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind nun sp^3 -hybridisiert und besitzen ein H-Atom mehr. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Stickstoff-, Sauerstoff- und Chloratome zu benachbarten Molekülen bestimmt. In Verbindung **61** und **62** kristallisiert pro Formeleinheit zusätzlich ein Dichlormethanmolekül, das, wie die H-Atome des Cp^* -Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2-2 bzw. 2-3 nicht enthalten ist. Dieses bildet ebenfalls Wasserstoffbrücken aus und

trägt somit auch zur Anordnung der Formeleinheiten in der Zelle bei. (Abbildung 2-4 bzw. 2-5)

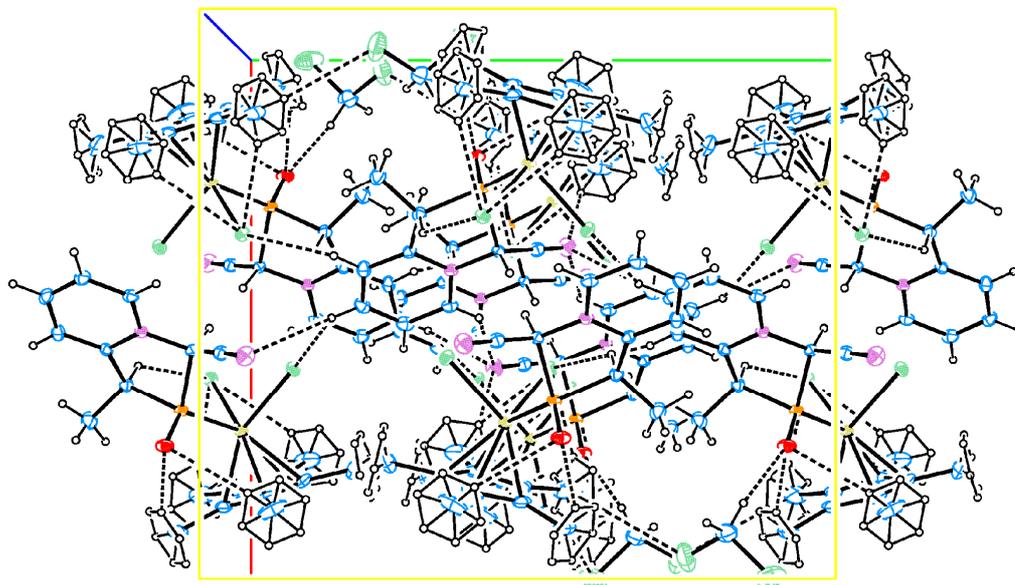


Abbildung 2-4: Elementarzelle von 61

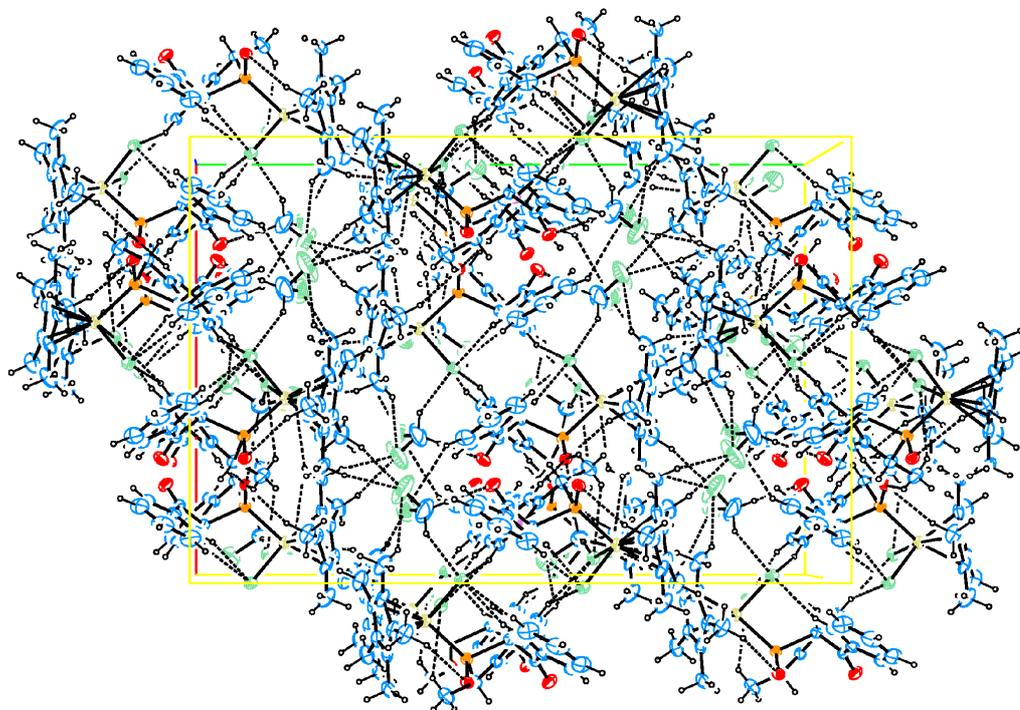
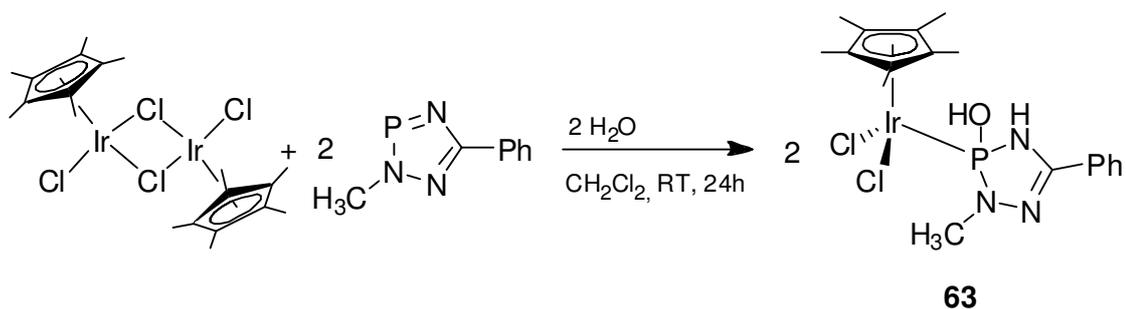


Abbildung 2-5: Elementarzelle von 62

2.1.3 Dichlorido(2-hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,4,2-triazaphospol)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (**63**)

Bei der Synthese des 2-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,4,2-triazaphospolkomplexes mit Iridium(III) wurde die Reaktionslösung von **MPTAP** und $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]\text{IrCl}_2$ in Dichlormethan 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von zwei Mol H_2O entsteht der in Schema 2-4 abgebildete Komplex **63**.



Schema 2-4: Darstellung des 2-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,4,2-triazaphospoliridiumkomplexes **63**

2.1.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionslösung von **63** sind mehrere Produkte zu erkennen. Das Hauptprodukt besitzt eine Verschiebung von 70.03 ppm und ist der Molekülstruktur **63** zuzuordnen. Das Signal zeigt im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum eine Dublettaufspaltung was durch die Kopplung über zwei Bindungen zu dem benachbarten H-Atom der NH-Gruppe entsteht. Die Kopplungskonstante beträgt 22.09 Hz. Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen im Bereich um 0 ± 30 ppm sprechen für Zerfallsprodukte des Liganden.

2.1.3.2 Molekülstruktur

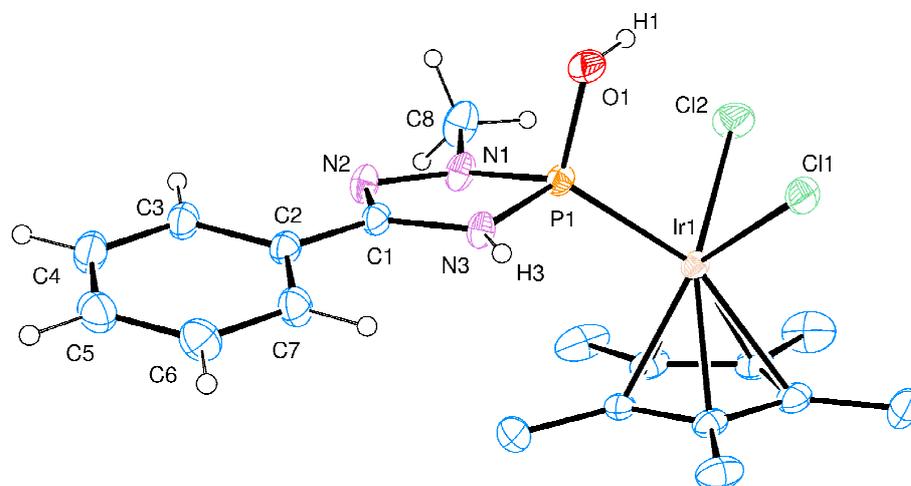


Abbildung 2-6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **63** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ir1-P1 2.240(8), Ir1-Cl1 2.415(11), Ir1-Cl2 2.399(36), Ir1-Cp* ~ 2.198, P1-O1 1.598(30), P1-N3 1.667(10), P1-N1 1.668(25), N1-N2 1.404(16), N2-C1 1.297(29), C1-N3 1.390(19).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Ir1-Cl2 87.69(5), Cl1-Ir1-P1 88.96(4), Cl2-Ir1-P1 87.40(4), Ir1-P1-O1 113.76(12), Ir1-P1-N3 121.24(14), Ir1-P1-N1 118.27(14), O1-P1-N3 104.53(18), O1-P1-N1 107.68(18), N3-P1-N1 87.94(18), P1-N1-N2 115.04(28), N1-N2-C1 108.08(34), N2-C1-N3 114.96(34), C1-N3-P1 112.31(29).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: P1-N1-N2-C1 -11.69(43), P1-N3-C1-N2 7.23(47).

Wasserstoffbrücken [Å][°]: Cl1...H-O1 2.703(39) 130.10(22).

Verbindung **63** kristallisiert in orangenen Blöcken mit einem triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe *P1*. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion

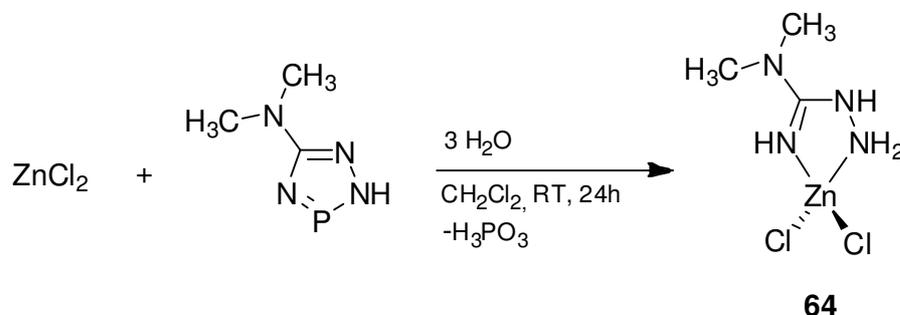
von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösung von **63**. Der Feststoff von **63** ist an Luft nur mäßig stabil(1-2h) und löslich in gering polaren Lösemitteln wie Dichlormethan oder Chloroform.

Das Iridiumzentrum ist oktaedrisch von zwei Chlorido-, dem η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl- und dem η^1 -*P*-Azaphosphol-Liganden umgeben. Die Bindungslänge zwischen dem Phosphor- und Iridiumatom entspricht ungefähr der Summe ihrer Atomradien und liegt mit Ir1-P1 = 2.240(8) Å im normalen Bereich. Das Phosphoratom ist, wie man an den gemessenen Winkeln erkennen kann verzerrt tetraedrisch von dem Iridium(III), zwei N- und einem O-Atom umgeben (87.94(18)° – 121.24(14)°). Der Fünf-Ring Azaphospholsystem erhält dadurch eine briefumschlagartige Konformation (envelope) mit Torsionswinkeln von P1-N1-N2-C1 = -11.69(43)°, P1-N3-C1-N2 = 7.23(47)°. **MPTAP** verliert also durch das Vorliegen der Hydroxyfunktion die ursprünglich planare Ausgangsgeometrie. Die Bindung zwischen dem Phosphor- und Stickstoffatom N3 verlängert sich (P1-N2 = 1.667(1) Å) und liegt nun wie die P-N1-Bindung (P1-N1 = 1.668(2) Å) im Bereich einer P-N-Einfachbindung^[111]. Der P-O-Abstand liegt mit 1.598(3) Å ebenfalls im Bereich einer P-O-Einfachbindung. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von Stickstoff-, Sauerstoff- und Chloratomen zu H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. Die H-Atome des Cp*-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2-6 entfernt.

2.1.4 Dimethylaminoguanidinkomplex von Zink(II) **64**

Bei der Synthese des Dimethylaminoguanidinkomplexes von Zink(II) wurde die Reaktionslösung von **DMATAP** und Zink(II)chlorid Dichlormethan 24 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von drei Mol H₂O zur Reaktionslösung wurde das Phosphoratom aus dem Liganden *N,N*-Dimethyl-2H-1,2,4,3-triazaphosphol-5-

amin **DMATAP** in Form von Phosphoriger Säure abgespalten und das entstandene Guanidin-Derivat zweizählig an das Zink(II)chlorid koordiniert. (vgl. Schema 2-5)



Schema 2-5: Darstellung des Dimethylaminoguanidin-Zinkkomplexes **64**

2.1.4.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz **64** weist die typischen Ligandensignale auf. Das ^1H -NMR-Signal der Methylgruppen ($\delta = 2.80$ ppm) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung ($\delta = 3.01$ ppm) nicht signifikant verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das tertiäre C-Atom aus der Hydrazongruppe $>\text{C}=\text{N}$ - mit 173 ppm im starken Tieffeld.

Massenspektrometrisch konnte die Verbindung im DEI Modus nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak $m/z = 240$ wird ein charakteristisches Fragmentierungsmuster durch sukzessive Abspaltung der Chlorido-Liganden detektiert.

2.1.4.2 Molekülstruktur

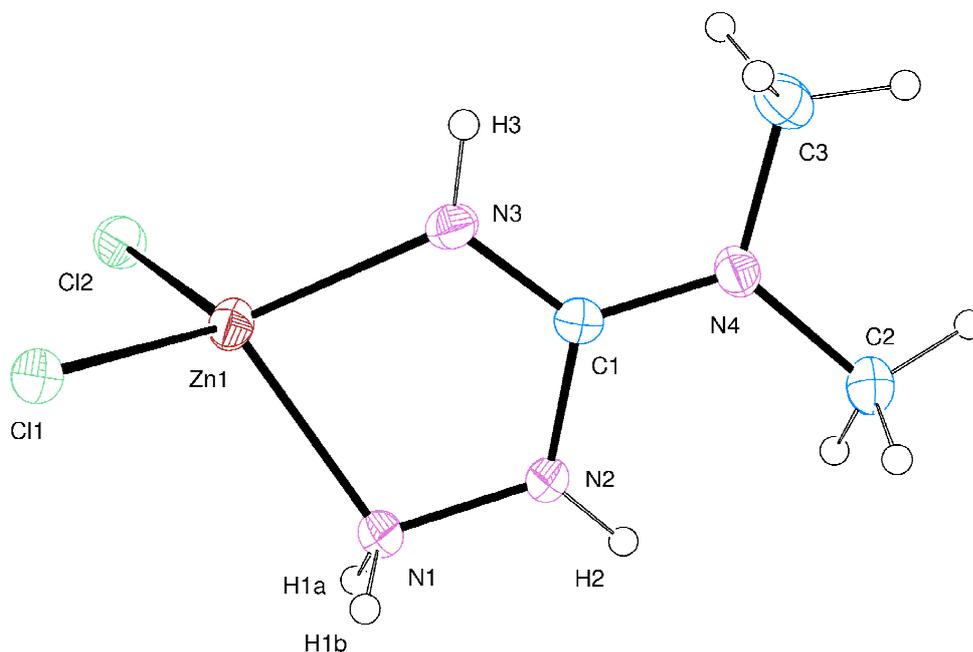


Abbildung 2-7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **64** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zn1-Cl1 2.233(1), Zn1-Cl2 2.243(1), Zn1-N1 2.103(2), Zn1-N3 1.965(3), N1-N2 1.426(3), N2-C1 1.378(3), C1-N3 1.300(2), C1-N4 1.337(4).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Zn1-Cl2 113.83(3), N1-Zn1-Cl1 118.86(8), N1-Zn1-N3 80.40(1), N1-Zn1-Cl2 116.29(8), N3-Zn1-Cl2 115.82(7), N3-Zn1-Cl1 106.87(7), Zn1-N1-N2 107.13(16), Zn1-N3-C1 115.16(19), N1-N2-C2 116.33(23), N3-C1-N2 118.08(22).

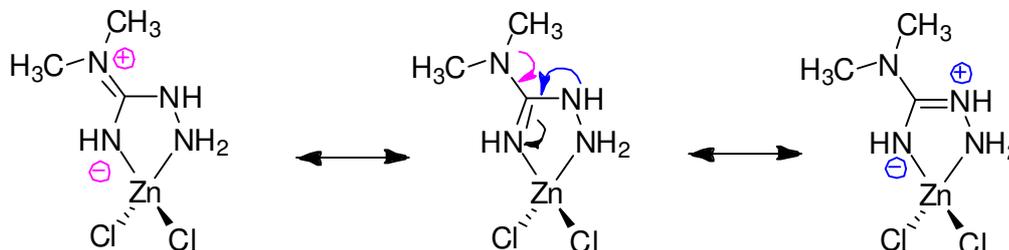
Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Zn1-N1-N2-C1 13.85(26), Zn1-N3-C1-N2 -5.91(32), N1-N2-C1-N3 -7.00(35).

α -Agostische Wechselwirkung Zn1-H3 2.529(6), Zn1-H1a/b ~2.558(13).

64 kristallisiert in farblosen Blöcken mit einem orthorhombischen Kristallsystem und der Raumgruppe *Pbca*. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion

von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösung von **64**. Der Feststoff von **64** ist an Luft stabil und löslich in gering polaren Lösemitteln wie Dichlormethan oder Chloroform.

Die Molekülstruktur von **64** weist ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Zinkzentrum auf, das von zwei Chloridoliganden und einem zweizähligen *N,N'*-Dimethylaminoguanidin-Liganden umgeben ist ($80.40(1)^\circ - 118.86(8)^\circ$). Die Bindungslängen zwischen dem Stickstoff- und Zinkatom liegen mit $\text{Zn1-N1} = 12.103(2) \text{ \AA}$ und $\text{Zn1-N3} = 1.965(3) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich. Außerdem zeigt die Struktur bindende Kontakte zwischen dem Zinkatom und den in α -Position vorhandenen Wasserstoffatomen, sogenannte α -agostische Wechselwirkungen. Alle C-N Abstände im Dimethylaminoguanidin-Liganden sind mit C1-Nn ($n = 1,2,4$) = $1.300(2) \text{ \AA} - 1.378(3) \text{ \AA}$ verglichen mit einer C-N-Einfachbindung verkürzt, was durch mögliche Resonanzstrukturen erklärbar ist.^[111] (Schema 2-6)



Schema 2-6: Resonanzstrukturen des DAG-Liganden in **64**

Der fünfgliedrige Metallazyklus ist annähernd planar (Zn1-N1-N2-C1 $13.85(26)^\circ$, Zn1-N3-C1-N2 $-5.91(32)^\circ$, N1-N2-C1-N3 $-7.00(35)^\circ$). Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Stickstoff- und Chloratome zu benachbarten Molekülen bestimmt. (Abbildung 2-8)

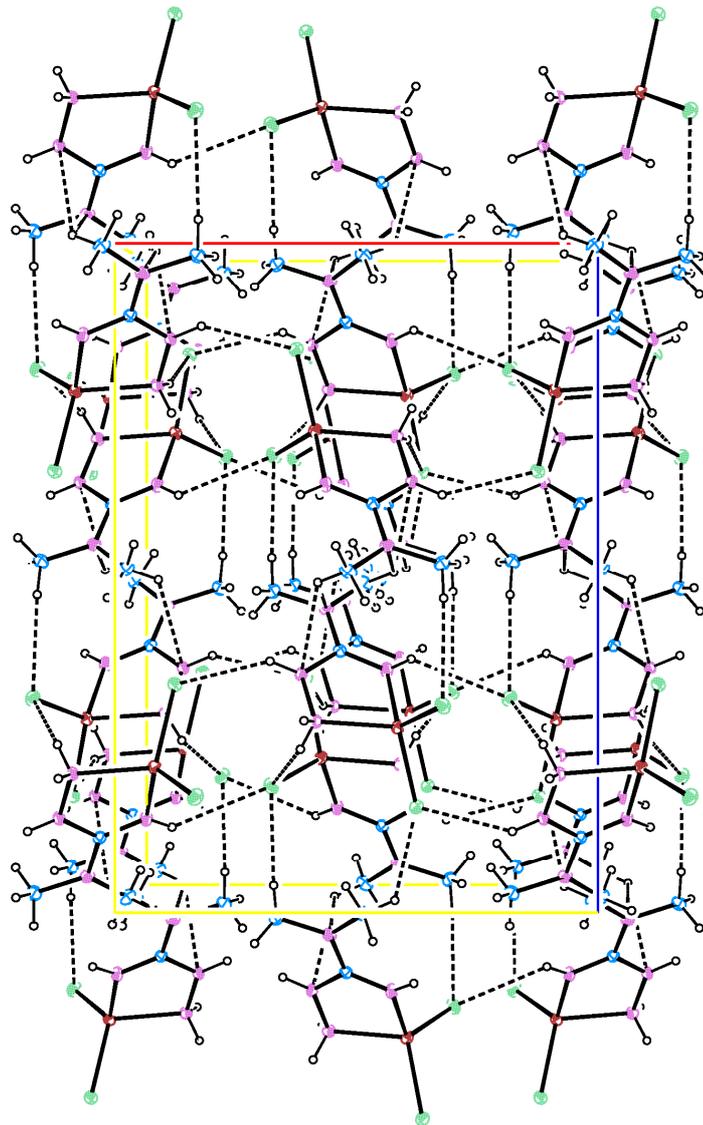
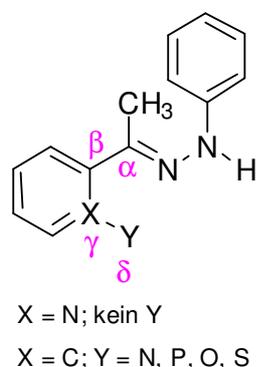


Abbildung 2-8: Elementarzelle von 64

Das bei dieser Reaktion aus *N,N*-Dimethyl-2H-1,2,4,3-triazaphosphol-5-amin **DMATAP** hervorgegangene Dimethylaminoguanidin **DAG** war die ausschlaggebende Verbindung für den nun folgenden Teil der Komplexchemie von funktionalisierten Hydrazonen.

2.2 Komplexe mit Hydrazonen

Hydrazone sind wichtige Vorstufen für die Synthese der zuvor behandelten Azaphosphole. Sie besitzen mit ihrem Strukturelement $>C=N-NH-$ grundsätzlich zwei verschiedene Koordinationszentren. Die Metallbindung kann entweder über das sp^2 - oder sp^3 -hybridisierte Stickstoffatom erfolgen. Besitzt das Phenylhydrazon nun in γ - oder δ - Position eine funktionelle Gruppe (wie z.B.: NH_2 , PPh_2 , SMe) entsteht ein zweizähniger Ligand, der bei Koordination an ein Metallzentrum einen 5- bzw. 6- gliedrigen Metallazyklus ausbilden kann. (Schema 2-7)

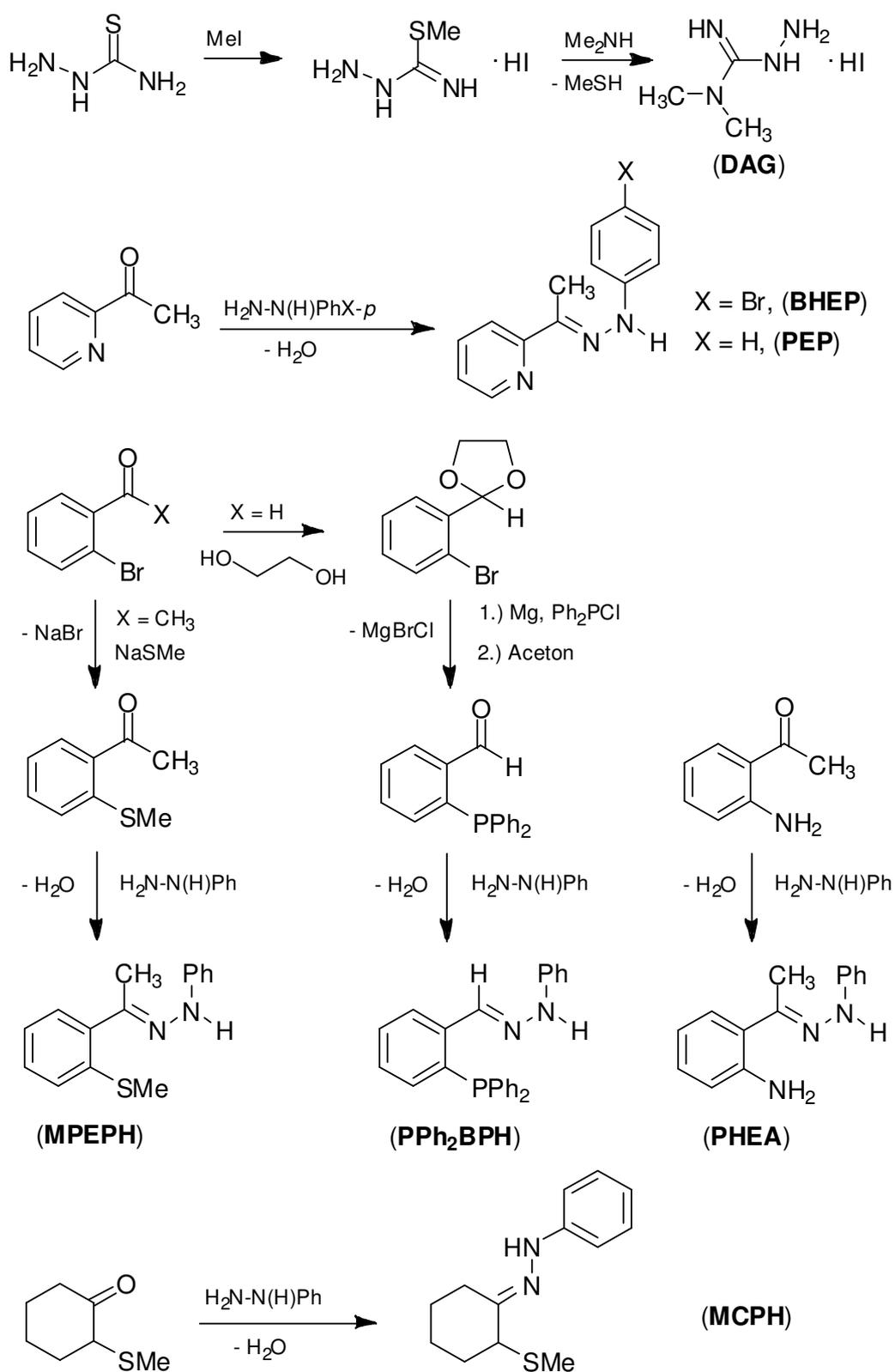


Schema 2-7: In γ - bzw. β -Position funktionalisierte Hydrazone

Für die folgenden Untersuchungen wurden sieben unterschiedliche funktionalisierte Hydrazone hergestellt und mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen umgesetzt. Die Darstellung dieser Hydrazone konnte zum Teil nach bekannten Literaturvorschriften, zum anderen Teil nur durch eigene Syntheseplanung realisiert werden.

2.2.1 Hydrazonliganden

Schema 2-8 zeigt die verwendeten Hydrazone und ihre z.T. mehrstufige Darstellung nach vorhandener Literaturvorschrift bzw. nach eigener Syntheseplanung. Die Hydrazone **MPEPH**, **PPh₂BPH** und **MCPH** wurden erstmals synthetisiert.

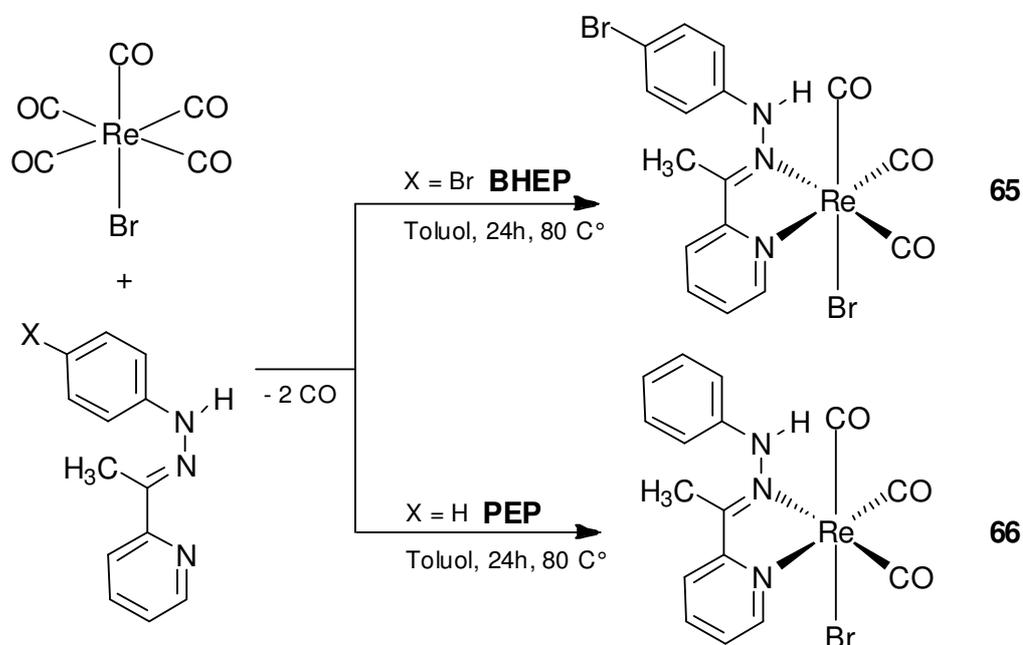


Schema 2-8: Darstellung der verwendeten Hydrazonliganden

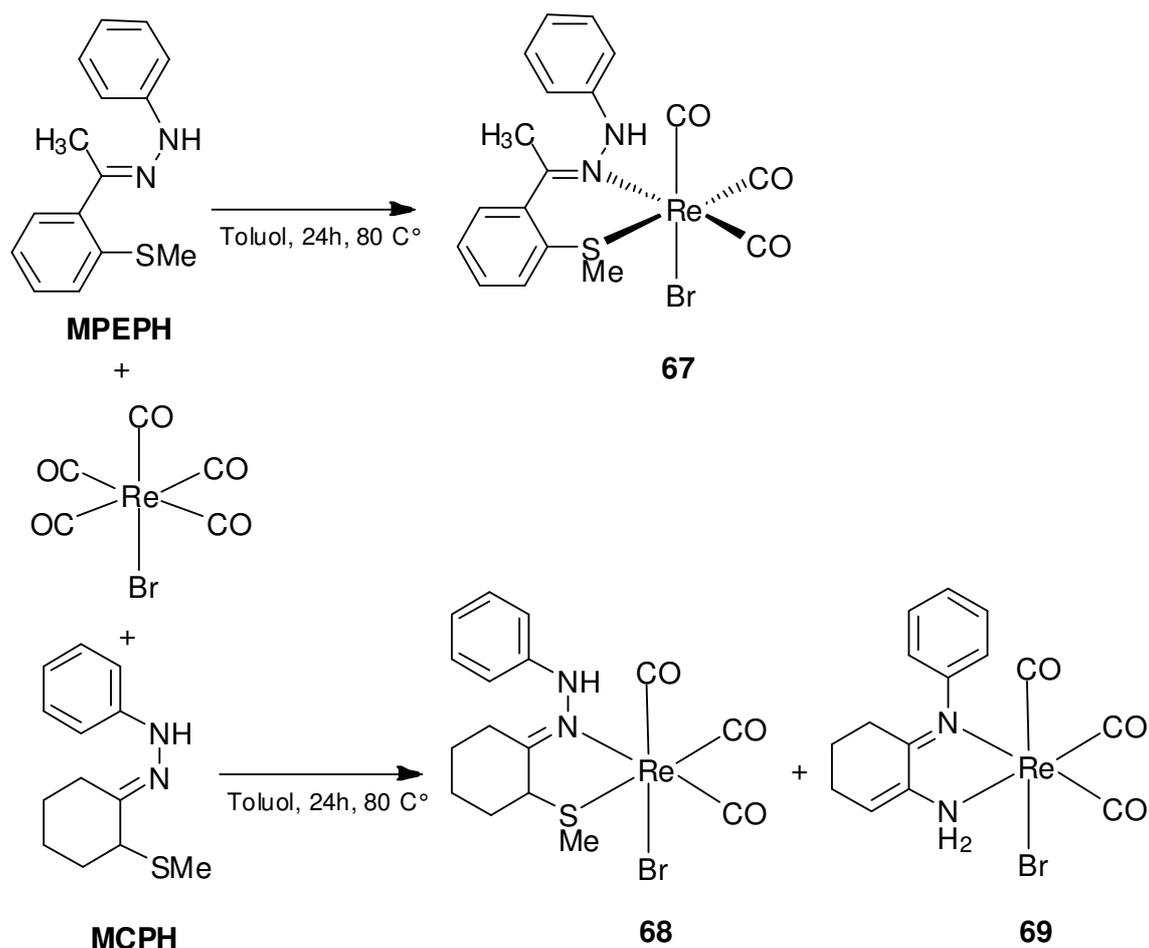
DAG, **BPEP**, **PEP** und **PHEA** wurden nach bekannter Literaturvorschrift^[112-115] dargestellt. Für die Synthese von **PPh₂BPH** wurde zunächst 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd nach Literaturvorschrift^[116] dargestellt und anschließend mit Phenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon umgesetzt. Für **MPEH** wurde zunächst die Bromogruppe eines 2-Bromacetophenons mittels Reaktion mit Natriumthiomethanolat durch eine Thiomethylgruppe ersetzt und anschließend mit Phenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon umgesetzt. **MCPH** konnte durch die Umsetzung von 2-(Methylthio)cyclohexanon mit Phenylhydrazin synthetisiert werden.

2.2.2 Hydrazonekomplexe von Rhenium(I) 65 – 69

Bei der Synthese der Hydrazone-Komplexe von Rhenium(I) wurde die Reaktionslösung von **BHEP**, **PEP**, **MPEPH** und **MCPH** mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 24 h bei 80°C in Toluol gerührt. Die hohe Temperatur erleichtert den Austausch zweier CO-Liganden und begünstigt somit die Koordination des zweizähligen Liganden an das Rheniumzentrum.



Schema 2-9a: Darstellung der Hydrazonekomplexe von Rhenium(I) 65 – 66



Schema 2-9b: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Rhenium(I) 67 – 69

2.2.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die IR Spektren der Verbindungen 65 – 69 zeigen die Banden für die symmetrischen und die asymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zwischen 3146 cm^{-1} und 2929 cm^{-1} . Der Fingerprintbereich beginnt mit der ersten Carbonylbande, die von der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung der Carbonylliganden entsteht. Die drei erwarteten Banden der Carbonylstreckschwingungen der Rassen $2A' + A''$ können eindeutig identifiziert werden und sind im Vergleich mit den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ Eduktes zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben^[117]. Vermutlich sind die starken σ -Donor-Eigenschaften der Hydrazon-Liganden für eine erhöhte Elektronendichte am Rheniumatom verantwortlich. Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung liegt allgemein im Bereich von 1680 cm^{-1} – 1640 cm^{-1} , kann

unterschiedliche Intensitäten besitzen und z.T. von (C=C)-Valenzschwingungen überdeckt werden. Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungen der Verbindungen **65** – **69** können der Tabelle 2-2 entnommen werden.

Tabelle 2-2: Ausgewählte IR-Daten [cm^{-1}] von **65** – **69**

Verbindung	$\nu(\text{CO})$			$\nu(\text{NH})$
65	2027	1929	1897	3121
66	2028	1933	1893	3121
67	2030	1932	1898	3214
68 + 69	2024	1921	1893	3169

Die wichtigsten chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **65** – **69** sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst. Die Koordination der Hydrazone kann deutlich an der ^{13}C -NMR-Verschiebung des C-Atoms aus dem Hydrazonstrukturelement $>\text{C}=\text{N}-\text{NH}$ - beobachtet werden. Im Falle der Pyridin-Hydrazone **65** und **66** sind aufgrund der Pyridin-Einheit $-\text{C}=\text{N}=\text{C}$ - drei dieser Signale zu beobachten. Die Signale sind im Gegensatz zum nicht koordinierten Hydrazon ins Tieffeld verschoben. Die restlichen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen befinden sich alle im erwarteten Bereich.

Tabelle 2-3: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **65** – **69**

Komplex	^1H -NMR [ppm]		^{13}C -NMR [ppm]			
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{SCH}_3)$	$\delta(\text{C}_q-\text{NH})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}-\text{N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}=\text{N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$
65	2.88		140.1	162.7	163.1	165.5
66	2.78		145.6	160.8	161.2	166.8
67	2.68	3.01	142.7			162.4
68 + 69		2.38	-			164.9

Massenspektrometrisch konnten alle Verbindungen im FAB⁺-Modus nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak wird ein charakteristisches Fragmentierungsmuster durch sukzessive Abspaltung der Bromido- und Carbonyl-Liganden detektiert.

2.2.2.2 Molekülstrukturen von 67 und 69

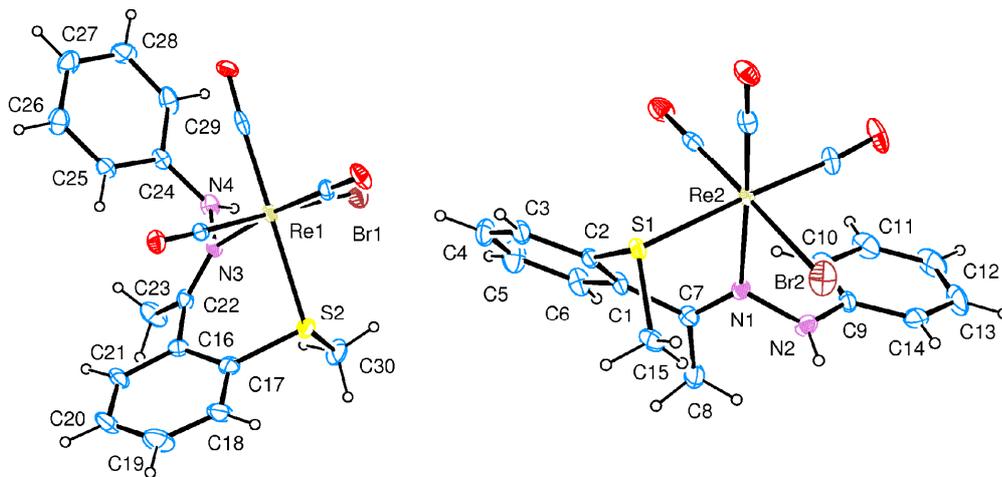


Abbildung 2-9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 67 mit einer thermischen Ellipsoidschwingungswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Re1-S2 2.463(39), Re2-S1 2.442(42), Re1-N3 2.170(3), Re2-N1 2.193(29), Re1-Br1 2.586(54), Re2-Br2 2.595(11), N1-C7 1.266(14), N3-C22 1.267(11), C7-C1 1.499(20), C22-C16 1.179(22), C1-C2 1.388(14), C16-C17 1.415(18), C2-S1 1.781(25), C17-S2 1.739(22), N1-N2 1.424(20), N3-N4 1.393(19), N2-C9 1.391(20), N4-C24 1.431(17), Re1-CO ~ 1.908, Re2-CO ~ 1.903.

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Br1-Re1-S2 88.04(2), Br2-Re2-S1 88.09(5), Br1-Re1-N3 83.07(1), Br2-Re2-N1 84.91(1), N3-Re1-S2 81.81(1), N1-Re2-S1 82.59(2), Re1-N3-N4 116.23(3), Re1-N3-C22 129.41(3), Re1-S2-C30 111.21(3), Re1-S2-C17 99.29(3), Re2-S1-C2

98.40(5), Re2-S1-C15 111.28(5), Re2-N1-N2
114.90(1), Re2-N1-C7 130.41(2).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Re1-N3-C22-C16 48.83(1), Re1-S2-C17-C16
7.07(1), Re2-N1-C7-C1 44.41(3), Re2-S1-C1-C1
3.19(6).

Wasserstoffbrücken [Å][°] Br1...H-N4 2.464(5) 140.28(52), Br2...H-N2
2.557(6) 135.73(49).

Die Verbindung **67** kristallisiert als leicht gelbliche Nadeln in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *P*-1 an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Toluol-Lösung von **67**. In Abbildung 2-9 ist die Molekülstruktur abgebildet. Die Substanz ist einige Zeit an Luft stabil und löslich in unpolaren und leicht polaren Lösemitteln.

In Verbindung **67** kristallisieren zwei Formeleinheiten in einer Zelle. Der Rhenium-Komplex **67** besitzt eine schwach verzerrte oktaedrische Struktur. Die Rhenium-Zentren sind dabei facial von drei Carbonyl-Liganden sowie einem Bromido- und dem zweizähligen **MPEPH**-Liganden koordiniert. Die äquatoriale Ebene der Komplexe in **67** wird durch den zweizähligen **MPEPH**-Liganden und zwei gegenüberliegenden Carbonyl-Liganden definiert. Beide apikalen Positionen werden durch einen Bromido- und Carbonyl-Liganden besetzt. Die Bindungswinkel am Rheniumatom liegen im Bereich von 82.81° – 88.09° und weichen somit relativ stark von 90° ab. Der entstandene sechs-gliedrige Metallazyklus ist mit Torsionswinkel von Re1-N3-C22-C16 48.83(1)°, Re1-S2-C17-C16 7.07(1)°, Re2-N1-C7-C1 44.41(3)° und Re2-S1-C1-C1 3.19(6)° gewellt. Die Re–C- und Re–Br-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe^[118,119]. Die Re–N-Bindungslänge des sp²-hybridisierten N-Atoms des Hydrazon-Liganden liegt mit Re1-N3 = 2.170(3) Å und Re2-N1 = 2.193(29) Å im erwarteten Bereich^[119]. Die

Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Sauerstoff- und Bromatome zu benachbarten Molekülen bestimmt. In Verbindung **67** kristallisieren pro Formeleinheit zwei Toluolmoleküle, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2-9 nicht enthalten sind.

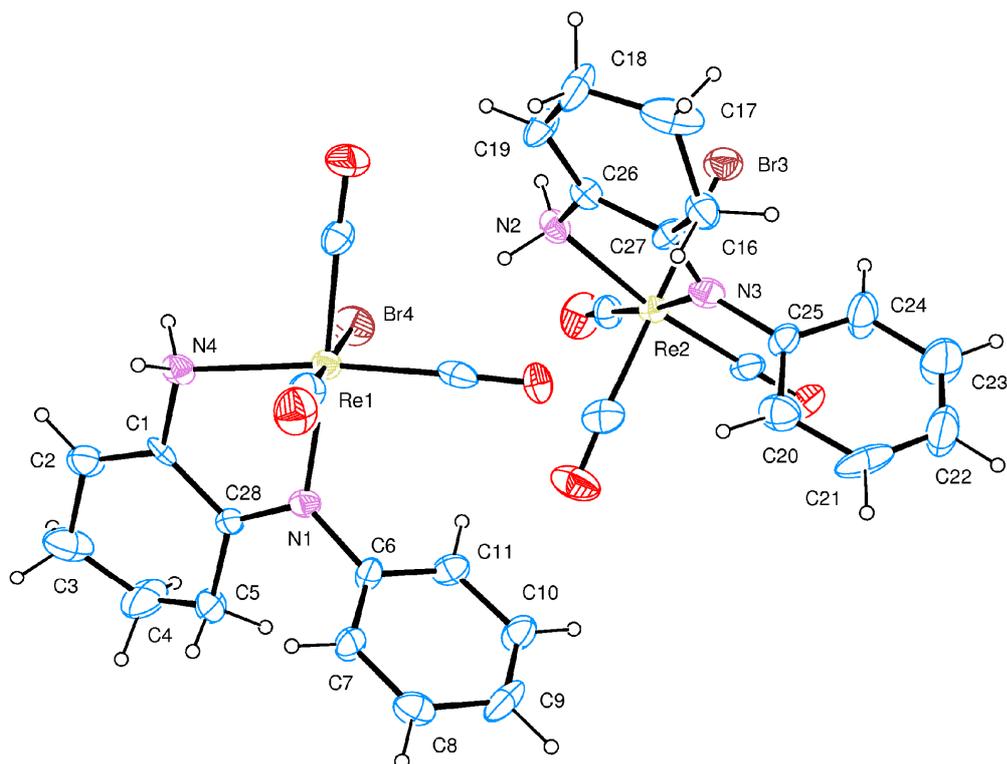


Abbildung 2-10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **69** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Re1-N4 2.245(11), Re1-N1 2.190(13), Re2-N2 2.248(46), Re2-N3 2.178(13), Re1-Br4 2.589(2), Re2-Br3 2.588(25), N4-C1 1.417(19), N2-C26 1.431(19), N1-C28 1.301(16), N3-C27 1.310(3), N1-C6 1.411(14), N3-C25 1.406(22), C1-C28 1.443(28), C26-C27 1.453(21), C1-C2 1.357(14), C26-C19 1.316(38), Re1-CO ~ 1.901, Re2-CO ~ 1.880.

Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	Br4-Re1-N1 82.82(27), Br4-Re1-N4 85.80(29), Br3-Re2-N3 85.85(34), Br3-Re2-N2 82.40(30), N3-Re2-N2 74.48(13), N1-Re1-N4 74.67(14), Re1-N4-C1 110.57(52), Re1-N1-C28 119.07(90), Re1-N1-C6 122.42(84), Re2-N2-C26 112.02(86), Re2-N3-C25 118.40(97), Re2-N3-C27 120.74(97).
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	Re1-N4-C1-C28 9.74(14), Re1-N1-C28-C1 -7.54(15), Re2-N2-C26-C27 -12.57(15), Re2-N3- C27-C26 6.78(17).
Wasserstoffbrücken [Å][°]	Br4...H-N2 2.550(15) 150.89(55).
α-Agostische Wechselwirkung[Å]:	Re1...H-N4 2.703(11)/2.702(11), Re2...H-N2 2.694(40)/2.694(49).

Die Verbindung **69** kristallisiert als farblose Nadeln in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Toluol-Lösung von **69**. In Abbildung 2-10 ist die Molekülstruktur abgebildet. Die Substanz ist einige Zeit an Luft stabil und löslich in unpolaren und leicht polaren Lösemitteln.

In Verbindung **69** kristallisieren zwei Formeleinheiten in einer Zelle. Der Rhenium-Komplex **69** besitzt eine schwach verzerrte oktaedrische Struktur. Die Rhenium-Zentren sind dabei facial von drei Carbonyl-Liganden sowie einem Bromido- und dem zweizähligen *N*-(2-Aminocyclohex-2-enyliden)benzenamin-Liganden koordiniert. Die äquatoriale Ebene der Komplexe in **69** wird durch den zweizähligen *N*-(2-Aminocyclohex-2-enyliden)benzenamin-Liganden und die zwei gegenüberliegenden Carbonyl-Liganden definiert. Beide apikalen Positionen werden durch einen Bromido- und Carbonyl-Liganden besetzt. Die Bindungswinkel am Rheniumatom liegen im Bereich von 74.48° – 85.85° und weichen somit stärker von 90° ab als im Fall **67**. Der entstandene fünf-gliedrige

Metallazyklus ist mit Torsionswinkeln von Re1-N4-C1-C28 $9.74(14)^\circ$, Re1-N1-C28-C1 $-7.54(15)^\circ$, Re2-N2-C26-C27 $-12.57(15)^\circ$ und Re2-N3-C27-C26 $6.78(17)^\circ$ fast planar. Die Re–C- und Re–Br-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe. Die Re–N-Bindungslänge des sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms des Hydrazon-Liganden mit Re_m-N_n ($m = 1,2$; $n = 1,2,3,4$) = $2.178(13) \text{ \AA} - 2.248(46) \text{ \AA}$ liegt im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Sauerstoff-, Stickstoff und Bromatome zu H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-11)

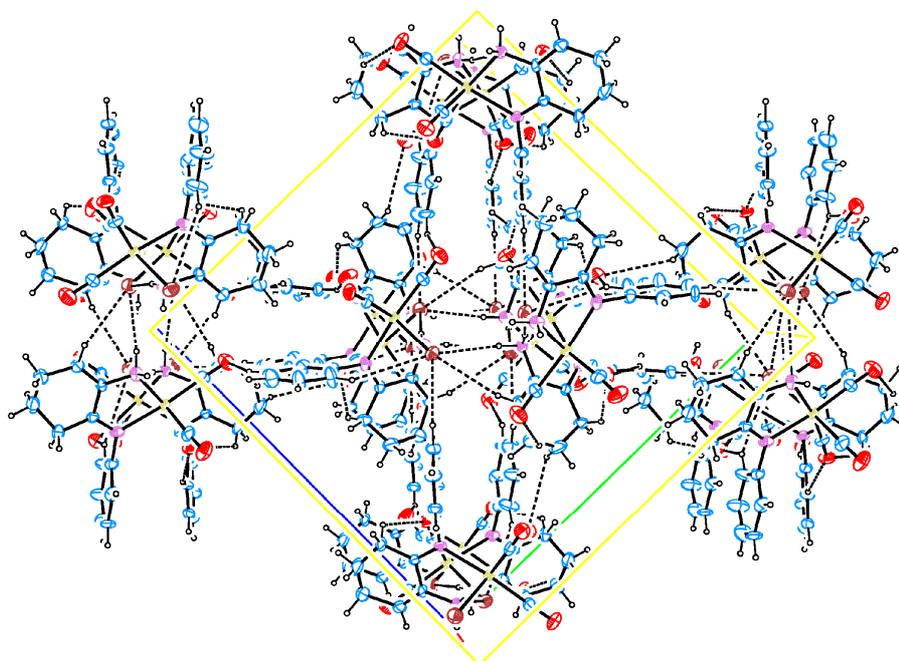
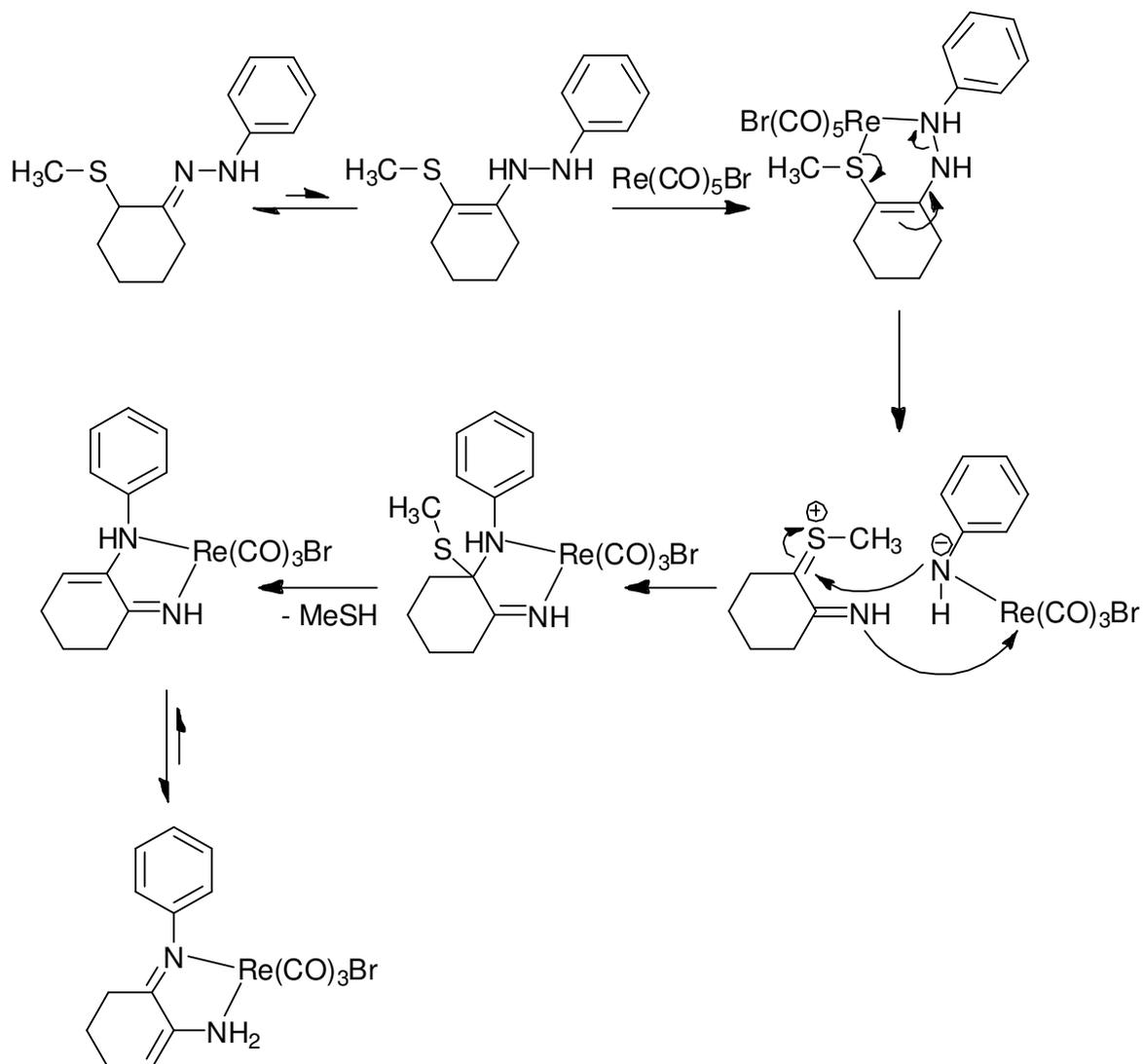


Abbildung 2-11: Elementarzelle von 69

Der neue *N*-(2-Aminocyclohex-2-enyliden)benzenamin-Ligand entsteht durch Umlagerung des MCPH-Liganden. Diese Art der Eliminierung einer Abgangsgruppe wie in diesem Fall MeSH ist bei sogenannten Osazonen wie MCPH häufiger zu beobachten^[120-126]. Rhenium(I) im $Re(CO)_5Br$ fungiert dabei als Lewissäure und begünstigt zunächst die Abspaltung eines Anilin-Anions. Ein nukleophiler Angriff des Anilin-Anions am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom in der $C=S^+Me$ Einheit führt dann nach anschließender Eliminierung der SMe-

Gruppe zur Verbindung **69**. Der Mechanismus der Umlagerung und Eliminierung ist in Schema 2-10 dargestellt.

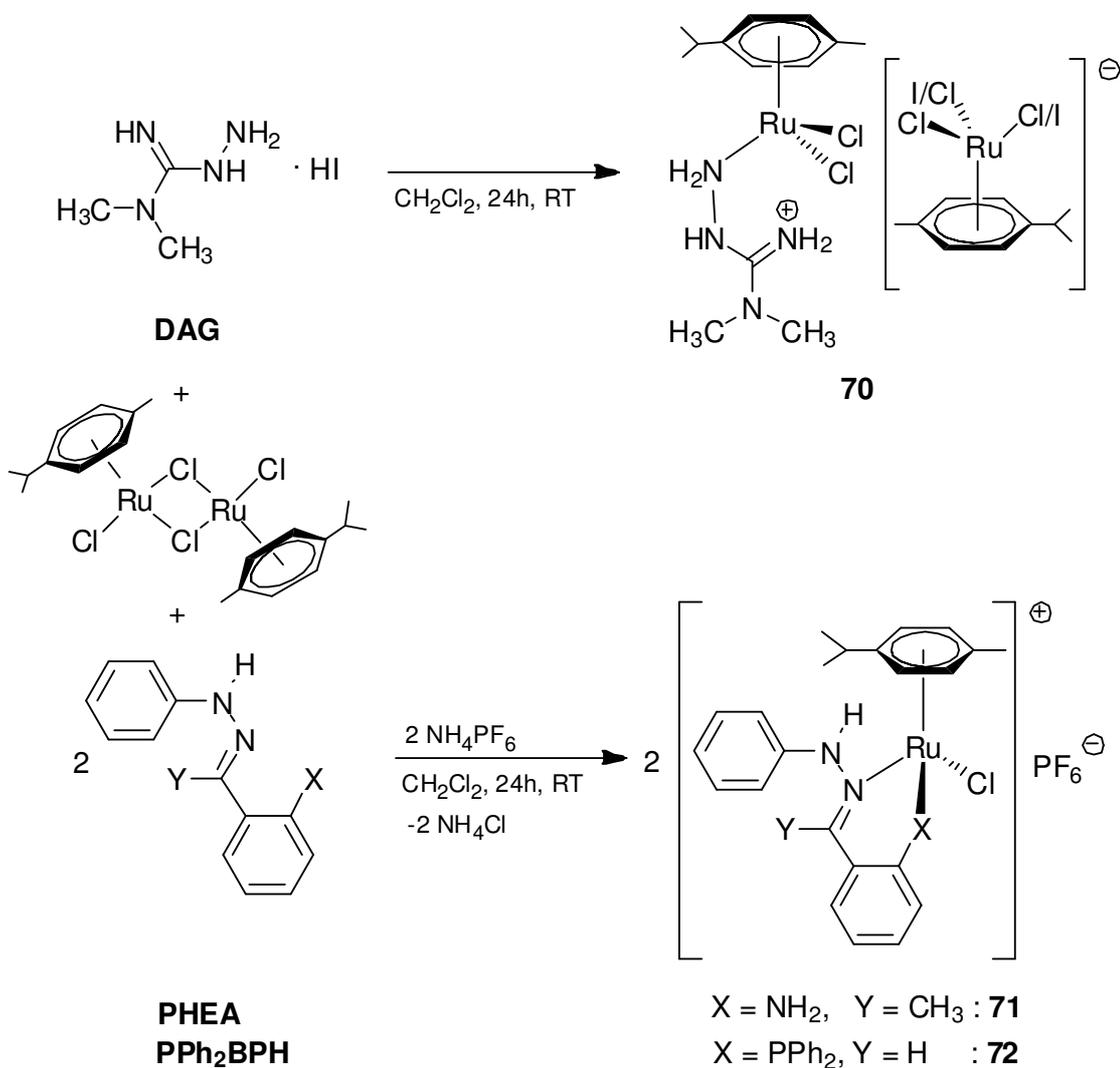


Schema 2-10: Umlagerung von MCPH durch $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ unter Bildung von **69**

2.2.3 Hydrazonkomplexe von Ruthenium(II) 70 – 72

Bei der Synthese der Hydrazonkomplexe von Ruthenium(II) wurde die Reaktionslösung von **DAG**, **PHEA** bzw. **PPh₂BPH** in Dichlormethan 24 h bei RT gerührt. Um die zweizählige Koordination der funktionalisierten Hydrazone an das Rutheniumzentrum zu gewährleisten, wurde zur Begünstigung der Abspaltung eines Chlorido-Liganden Ammoniumhexafluorophosphat zugesetzt.

Das entstehende Ammoniumchlorid fällt dabei als weißer Feststoff aus und kann somit von der überstehenden Produkt-Lösung einfach getrennt werden.



Schema 2-11: Darstellung der Hydrazon-Ruthenium(II)-Komplexe 70 – 72

2.2.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Verbindung **70** kristallisiert als ionisches Produkt mit der komplexen Anionspezies [(*p*-Cum)RuCl₃][−]. Dies ist nicht ungewöhnlich, wurde sie doch schon in einigen Arbeiten über Ru(II)-Cumol-Derivate in Kristallstrukturen beobachtet^[127-130]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind dementsprechend mit vielen Signalen der Cumol-Liganden versehen und deshalb schwer zu interpretieren. Die Signale der

aromatischen Wasserstoffe und der CH-Gruppe im Isopropylrest sind z.T. überlagert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Methylsignale. Das Signal des doppelgebundenen C-Atoms aus der $-\text{C}=\text{N}-$ Einheit des Hydrazons ist mit $\delta = 173$ ppm ins Tieffeld (**DAG** $\delta = 163$ ppm) verschoben.

Die massenspektrometrische Analyse mittels FAB⁺-Modus zeigt die Zerfallsfragmente des Kations mit $m/z = 410$ (Kation), 374 (Kation-Cl), 338 (Kation-2Cl). Die Anionenspezies $[(\text{Cum})\text{RuCl}_3]^-$ ist im FAB⁻-Modus mit $m/z = 341$ inklusive der sukzessiven Zerfallsprodukte zu erkennen. Ebenso ist das iodierter Anion $[(\text{Cum})\text{RuClI}_2]^-$ mit $m/z = 524$ bzw. das Zerfallsprodukt $[(\text{Cum})\text{RuI}_2]$ mit $m/z = 491$ zu erkennen. Dies spricht für ein Gemisch der beiden Anionen $[(\text{Cum})\text{RuCl}_3]^-$ und $[(\text{Cum})\text{RuClI}_2]^-$ im Feststoff **70**, welches der Stöchiometrie nach im Verhältnis 1:1 vorliegen sollte.

Aus den Reaktionen von $[\text{Ru}(p\text{-Cum})\text{Cl}_2]_2$ mit **PHEA** bzw. **PPh₂BPH** konnten mittels Elementaranalyse NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie die Komplexe **71** und **72** identifiziert werden. Die folgende Tabelle 2-4 zeigt die signifikanten NMR-Verschiebungen der Verbindungen **71** und **72**.

Tabelle 2-4: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **71** und **72**

Komplex	X	^1H -NMR [ppm]		^{13}C -NMR [ppm]		
		$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}_q\text{-NH})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}\text{-X})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$
71	NH ₂	2.80	8.10	140.1	143.4	179.9
72	PPh ₂	-	11.19	141.2	144.4	167.9

Die ^{13}C -Verschiebung des doppelgebundenen Kohlenstoffatoms ist verglichen mit der Ausgangsverbindung stark ins Tieffeld verschoben, was für eine erfolgreiche bidentale Koordination des Liganden spricht. Komplex **72** weist im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei 11.19 ppm auf, welches dem ebenfalls zum

Tieffeld verschobenen Signal der NH-Gruppe entspricht. Das gleiche Signal liegt bei **71** bei 8.10 ppm. Die Verschiebungen des Cumol-Liganden sind alle im erwarteten Bereich.

Das IR-Spektrum von **71** weist die Bande für die symmetrischen und die asymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der Methylgruppe im erwarteten Bereich bei 2962 cm^{-1} auf. Die (C=N)- bzw. Die (C=C)-Valenzschwingungen werden bei 1600 cm^{-1} (**72**) und 1601 cm^{-1} (**71**) beobachtet. Mit einer Wellenzahl von 3236 cm^{-1} (**71**) und 3053 cm^{-1} (**72**) kann die Valenzschwingung der NH-Gruppe identifiziert werden.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen **71** und **72** mit FAB⁺-Modus zeigt in beiden Fällen den Massenpeak der kationischen Spezies und charakteristische Zerfallsprodukte durch sukzessive Abspaltung der Chlorido-Liganden.

2.2.3.2 Molekülstrukturen von DAG und 70

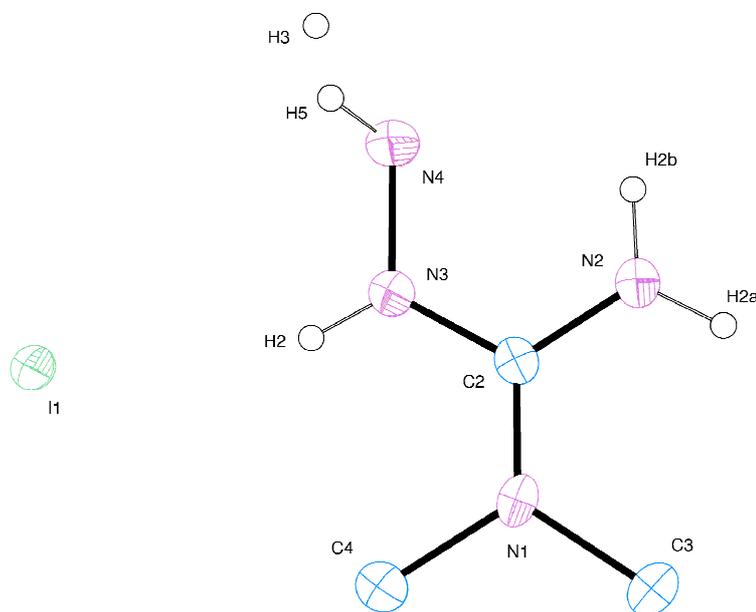


Abbildung 2-12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **DAG** mit einer thermischen Ellipsoidalauftenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]:	N4-N3 1.423(6), N3-C2 1.331(5), C2-N3 1.327(6), C2-N1 1.307(6), N1-C4 1.486(9), N1-C3 1.479(6).	
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	N4-N3-C2 119.03(36), N2-C2-N3 118.34(33), N3- C2-N1 119.60(34), N2-C2-N1 122.07(43), C2-N1- C4 121.95(37), C2-N1-C3 123.95(48).	
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	N4-N3-C2-N2	0.00(47), N4-N3-C2-N1 180.00(33).

Abbildung 2-12 zeigt die Kristallstruktur des Liganden **DAG**, welche als zart rosa farbene Nadeln in einer orthorhombischen Elementarzelle mit der Raumgruppe *Cmca* kristallisiert. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdampfen einer Dichlormethanolösung des Liganden. Die Verbindung ist an Luft stabil und löst sich in stark polaren Lösungsmitteln besser als in gering polaren.

Die C2-N_n-Bindungen (n = 1,2,3) sind mit 1.307(6) Å – 1.331(5) Å gegenüber einer üblichen C-N Einfachbindung stark verkürzt, was durch die bereits bei Struktur **64** erwähnten mesomeren Resonanzstrukturen erklärbar ist^[111]. Die C_n-N1-Bindungslängen (n = 3,4) liegen dagegen mit 1.486(9) Å und 1.479(6) Å in einem normalen Bereich. Das tertiäre C2-Atom ist mit Winkeln um die 120°± 2° trigonal planar von drei N-Atomen umgeben. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Stickstoff- und Chloratome zu H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-13)

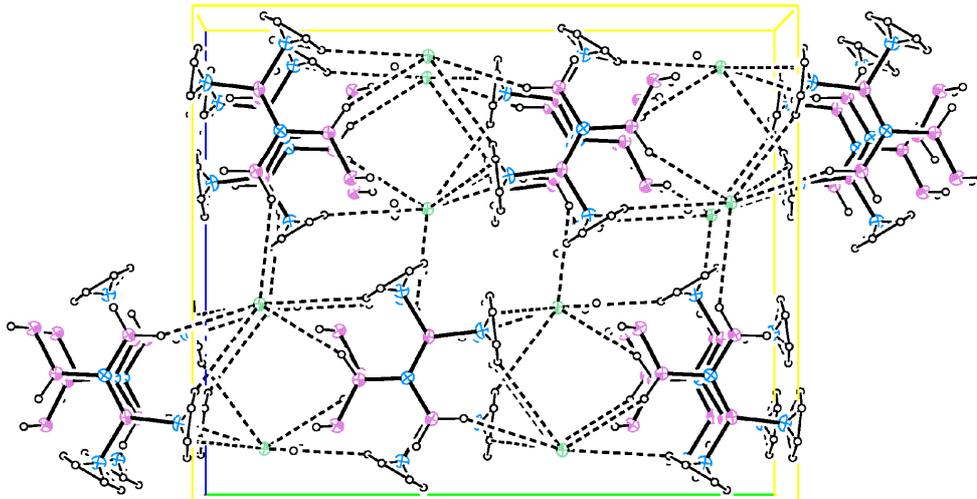


Abbildung 2-13: Elementarzelle von DAG

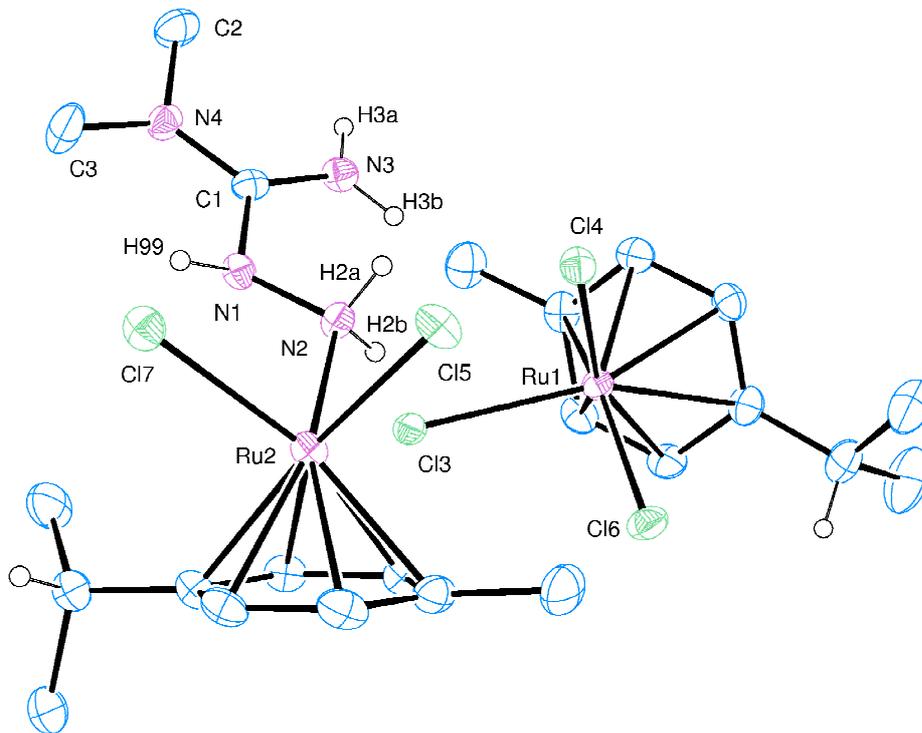


Abbildung 2-14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 70 mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru2-N2 2.174(14), Ru2-Cl5 2.428(31), Ru2-Cl7 2.428(43), Ru1-Cl4 2.448(35), Ru1-Cl3 2.492(43), Ru1-Cl6 2.425(27), N1-N2 1.432(22), N1-C1

	1.326(16), C1-N3 1.322(27), C1-N4 1.322(25).
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	Cl7-Ru2-Cl5 86.78(6), N2-Ru2-Cl7 83.99.(14), N2-Ru2-Cl5 85.99(15), Ru2-N2-N1 115.06(35), N2-N1-C1 118.89(50), N1-C1-N3 119.51(54).
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	N2-N1-C2-N3 26.67(88), N2-N1-C2-N4 -159.64(55).
Wasserstoffbrücken [Å][°]	Cl5...H2a-N2 2.702(35) 106.80(32), Cl3...H2b-N2 2.477(30) 160.30(34), Cl7...H99-N1 2.239(69) 136.51(39), Cl4...H3b-N3 2.451(31) 156.35(39), Cl4...H2a-N2 2.763(49) 106.98(32), Cl4...H2b-N3 2.877(59) 115.69(32).

Verbindung **70** kristallisiert als roter Block in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *P*-1 an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **70**. In Abbildung 2-14 ist die Molekülstruktur von Verbindung **70** dargestellt. Die Substanz ist nur mäßig an Luft stabil und löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan.

Verbindung **70** beinhaltet ein oktaedrisch vom η^1 -*N*-**DAG**-Liganden, zwei Chlorido-Liganden und einem η^6 -*p*-Cumol-Liganden umgebenes Rutheniumatom und ein ebenfalls oktaedrisch konfiguriertes Ruthenium-Anion, das von drei Chlorido-Liganden und einem η^6 -*p*-Cumol-Ligand umgeben ist. Die leicht verzerrt oktaedrische Bindungsgeometrie beider Oktaeder ist typisch für η^6 -Aryl-Ruthenium(II)-Komplexe^[131]. Die von den Liganden mit dem Ruthenium-Zentrum eingeschlossenen Bindungswinkel ($83.99(14)^\circ - 86.78(6)^\circ$) weichen etwas von den 90° Winkeln eines idealen Oktaeders ab. Der positiv geladene **DAG**-Ligand fungiert als 3-Elektronen Donor gegenüber dem (η^6 -*p*-Cumol)RuCl₂-

Komplexfragment. Die Bindungslängen im **DAG**-Liganden weichen von denen der in Abbildung 2-14 dargestellten Edukt-Struktur kaum ab. Die beiden Komplexe sind über Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom **DAG**-Liganden mit den Chloratomen Cl5 und Cl4 des komplexen Anions miteinander verbunden. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Stickstoff- und Chloratome zu benachbarten Molekülen bestimmt. (Abbildung 2-15)

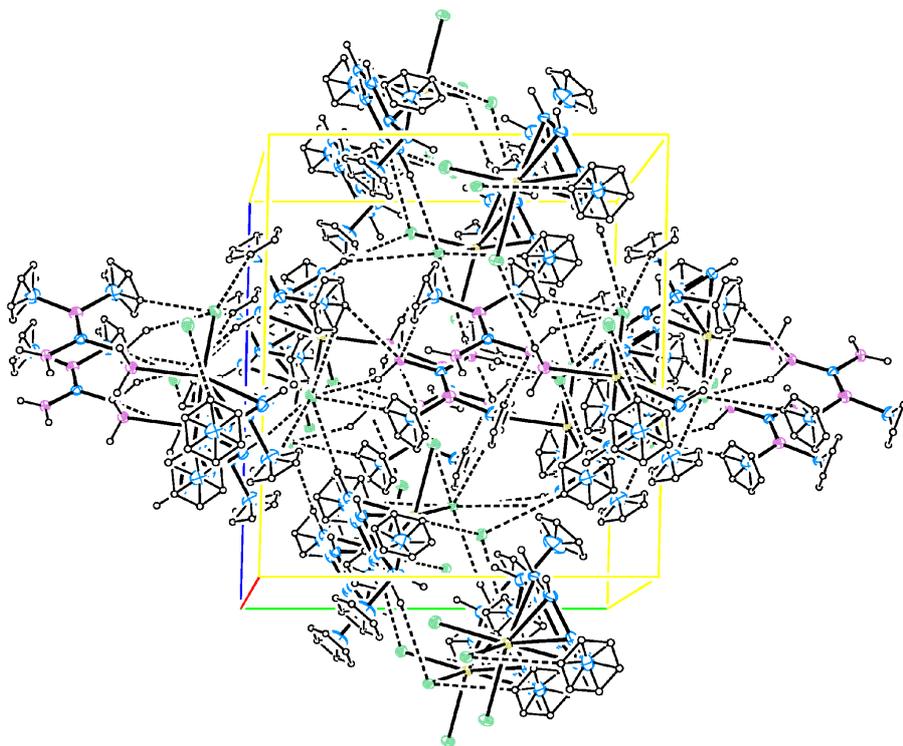
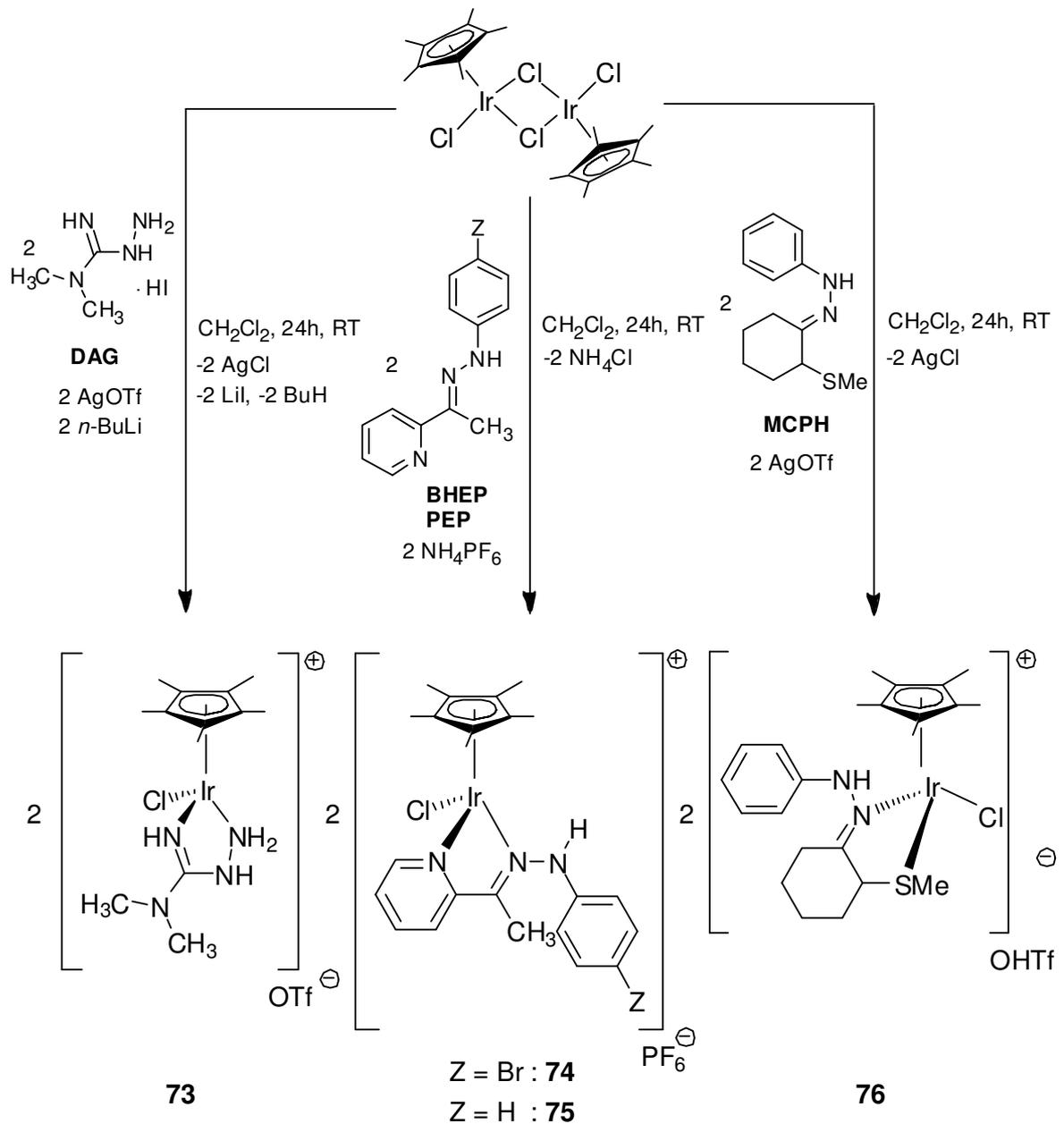


Abbildung 2-15: Elementarzelle von 70

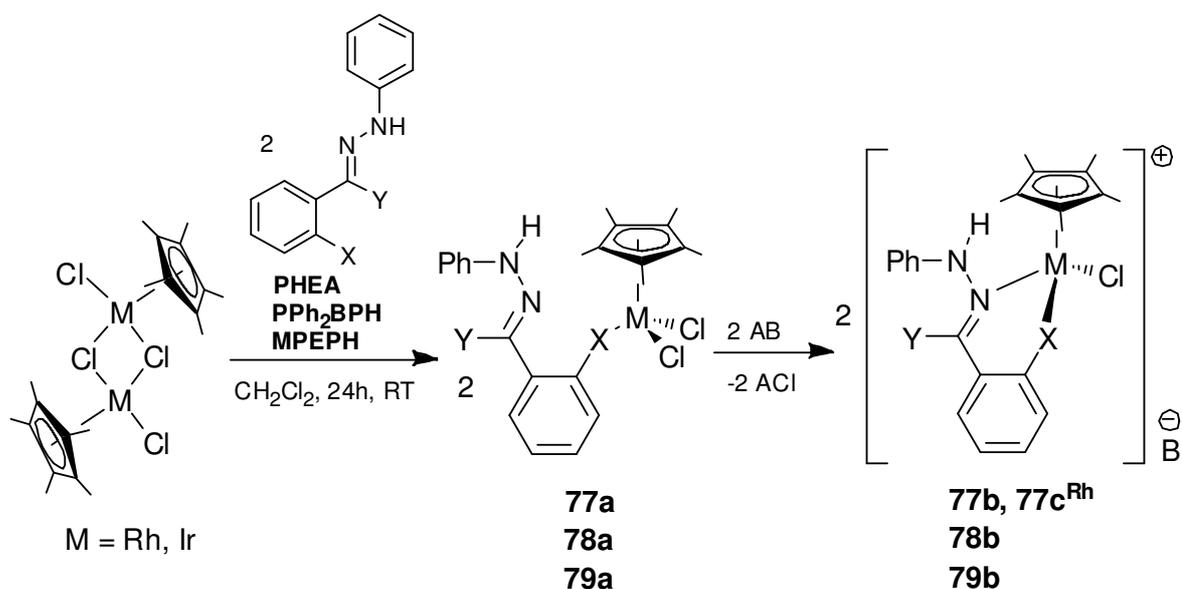
2.2.4 Hydrazonekomplexe von Iridium(III)(und Rhodium(III)) 73 – 79b

Bei der Synthese der Hydrazonekomplexe von Iridium(III) (bzw. Rhodium(III)) wurde die Reaktionslösung von **DAG**, **BHEP**, **PEP**, **PHEA**, **MPEPH**, **PPh₂BPH** bzw. **MCPH** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ (M = Ir, Rh) in Dichlormethan 24 h bei RT gerührt. Um die zweizählige Koordination der funktionalisierten Hydrazone an das Iridium(III)- bzw. Rhodium(III)-Zentrum zu gewährleisten, wurde zur Begünstigung der Abspaltung eines Chlorido-Liganden entweder

Ammoniumhexafluorophosphat oder Silbertriflat zugesetzt. Das entstehende Ammoniumchlorid bzw. Silberchlorid fällt dabei als weißer Feststoff aus und kann somit von der überstehenden Produkt-Lösung einfach abgetrennt werden. Im Falle des Liganden **DAG** wurde zur Reaktionslösung noch die Base *n*-BuLi gegeben. Das entstehende Butan entweicht aus der Reaktionslösung und das Lithiumiodid fällt dabei wie das Silberchlorid als weißer Feststoff aus und kann somit von der überstehenden Produkt-Lösung ebenfalls einfach abgetrennt werden.



Schema 2-12a: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Iridium(III) **73** – **76**



X	Y	A	B	Typ I	Typ II
NH ₂	CH ₃	NH ₄	PF ₆	77a	77b
NH ₂	CH ₃	Ag	OTf	-	77c^{Rh}
PPh ₂	H	Ag	OTf	78a	78b
SMe	CH ₃	Ag	OTf	79a	79b

Schema 2-12b: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Iridium(III) bzw. Rhodium(III) 77 – 79

2.2.4.1 Spektroskopische Charakterisierung

Alle Verbindungen **73 – 79b** konnten mittels Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die folgende Tabelle 2-5 zeigt die signifikanten chemischen Verschiebungen der Komplexe in ihren ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren.

Tabelle 2-5: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **73** – **79b**

Vbdg.	Gr	^1H -NMR [ppm]			^{13}C -NMR [ppm]			
		$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{SCH}_3)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}_q\text{-NH})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}\text{-Gr})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}=\text{N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$
73	-	3.13	-	-	-	-	-	175.1
74	N^{Ar}	2.79	-	10.52	139.9	142.2	150.6	165.5
75	N^{Ar}	2.99	-	12.11	143.7	146.1	156.4	166.9
76	SMe	-	1.90	9.26	146.2	-	-	166.1
77a	NH_2	2.75	-	-	139.7	143.0	-	149.0
77b	NH_2	2.76	-	-	140.7	145.0	-	173.0
77c	NH_2	2.79	-	-	138.7	143.7	-	177.3
78a	PPh_2	-	-	8.58	140.4	136.9 140.1 135.5	-	145.5
78b	PPh_2	-	-	11.53	145.5	135.8 136.6	-	164.3
79a	SMe	2.31	2.83	-	142.5	145.0	-	145.4
79b	SMe	2.38	2.93	9.10	138.8	141.9	-	175.7

Die ^{13}C -Verschiebung des doppelgebundenen C-Atoms aus der Hydrazoneinheit $>\text{C}=\text{N}-\text{N}-$ ist im zweizähligen Fall mit $\delta = 170 \pm 5$ ppm verglichen mit der Verschiebung im einzähligen Fall mit $\delta = 147 \pm 2$ ppm bzw. der Ausgangsverbindung ($\delta = 145 \pm 1$ ppm) stark ins Tieffeld verschoben. Die Verschiebungen des η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind alle im erwarteten Bereich. Von den Verbindungen **78a/b** wurde ebenfalls ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, welches ein Singulettsignal bei 10.2 ppm (**78a**) bzw.

8.1 ppm (**78b**) aufweist. Diese sind ebenfalls verglichen mit denen des freien Liganden **PPh₂BPH** ($\delta = -13.8$ ppm) zum tieferen Feld verschoben. Die Komplexe **74 – 76** und **78a/b** weisen jeweils im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett im Bereich von 8.58 – 12.11 ppm auf, welches dem ebenfalls zum Tieffeld verschobenen Signal der NH-Gruppe entspricht. Die Signale der Methylgruppen mit $\delta = 2.7 \pm 0.4$ ppm erfahren keine signifikante Veränderung. Die aromatischen Signale der Verbindungen **73 – 79a** im ¹H-NMR-Spektrum befinden sich in einem sehr kleinen Verschiebungsbereich im Tieffeld, sodass sie oft zu einem vermeintlichen Multipllett zusammengeschoben sind; eine Einzelzuordnung ist deshalb schwer. Verbindung **79b** zeigt allerdings einen sehr klaren Aromatenbereich, in welchem die einzelnen Signale, wie in Abbildung 2-16 gezeigt, eindeutig zugeordnet werden können.

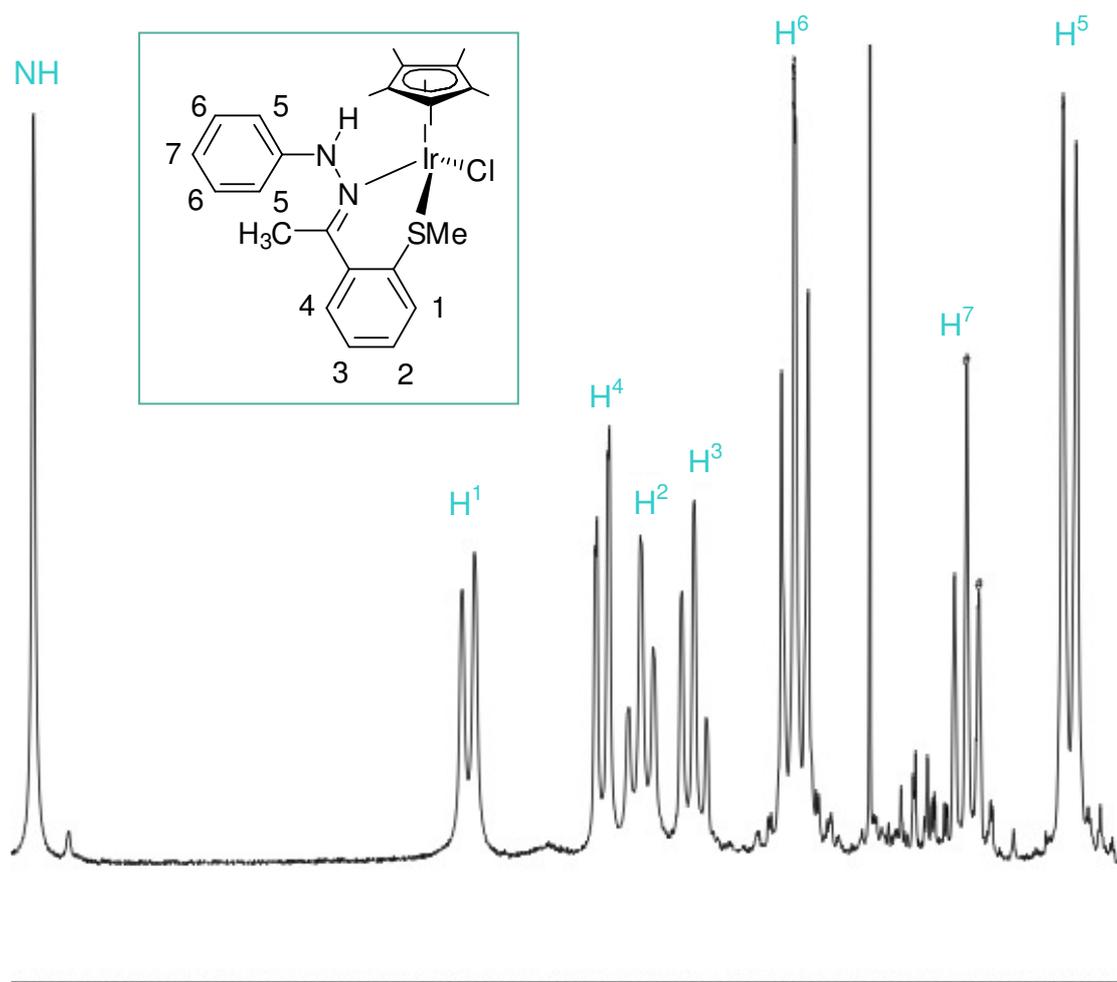


Abbildung 2-16: ¹H-NMR-Spektrum von **79b** im Bereich von 6.73 – 9.10 ppm

Die Kopplungskonstanten der Dublett- und Triplettsignale betragen 7.42 Hz und 7.72 Hz. Die Methylgruppen der Verbindung **79b** zeigen je ein Singulettsignal im Hochfeldbereich bei 2.93 ppm (SCH₃), 2.38 ppm (CH₃) und 1,24 ppm (CH₃^{CP*}).

Die signifikantesten Wellenzahlen in den IR-Spektren der Verbindungen **73** – **79b** sind in den folgenden Tabellen 2-6 und 2-7 aufgeführt.

Tabelle 2-6: IR Daten [cm⁻¹] der (NH)- und (CH₃)-Valenzschwingungen in **73** – **79b**

Vbdg.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_3)$	Vbdg.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_3)$
73	3112	2917	77c	3247	2961
74	3232	2922	78a	3248	2910
75	3230	2928	78b	3246	2919
76	3156	2914	79a	3267	2919
77a	3289	2917	79b	3201	2914
77b	3310	2918			

Tabelle 2-7: IR Daten [cm⁻¹] der Streck- und Deformationsschwingungen von CF₃SO₃ **73** – **79b**

Vbdg.	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	$\nu_s(\text{CF}_3)$	$\nu_{as}(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	$\delta_s(\text{CF}_3)$	$\delta_s(\text{SO}_3)$	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	$\delta_s(\text{SO}_3)$
73	1273	1226	1153	1031	754	636	574	516
76	1261	1225	1157	1031	749	632	571	515
77c	1278	1224	1157	1030	755	637	572	517
78b	1272	1223	1156	1030	755	637	572	516
79b	1263	1223	1152	1030	756	639	572	517

Die IR-Spektren weisen die Banden für die symmetrischen und die asymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der CH_3 -Gruppen im erwarteten Bereich $2914\text{ cm}^{-1} - 2960\text{ cm}^{-1}$ auf. Die (NH)-Valenzschwingungen werden bei $3112\text{ cm}^{-1} - 3310\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Tabelle 2-7 zeigt die für die ionischen Verbindungen zugehörigen Streck- und Deformationsschwingungen von CF_3SO_3 .

Die massenspektrometrische Untersuchung der neutralen Verbindungen im DEI – Modus zeigt in allen Fällen den Massenpeak des entsprechenden Komplexes und dessen charakteristische Zerfallsfragmente durch sukzessive Abspaltung der Chlorido-Liganden. In den ionischen Fällen (**77b**, **78b**, **79b**) wird im FAB^+ -Modus der Molekülpeak der kationischen Spezies und dessen Spaltungsprodukte beobachtet.

2.2.4.2 Molekülstrukturen von 77a/b und 79

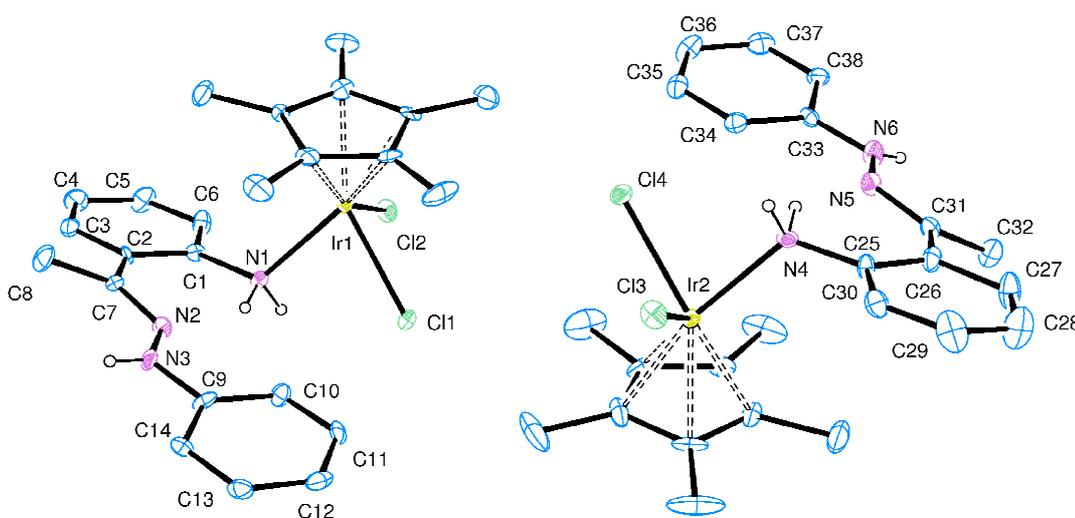


Abbildung 2-17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 77a mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ir1-Cl1 2.426, Ir1-Cl2 2.418, Ir2-Cl3 2.424, Ir2-Cl4 2.417, Ir1-N1 2.217, Ir2-N4 2.165, N1-C1 1.433, N4-C25 1.432, C1-C2 1.385, C25-C26 1.438, C2-C7 1.444, C26-C31 1.485, C7-N2 1.272, C31-N5 1.310, N2-N3 1.386, N5-N6 1.331, N3-C9 1.319,

	N6-C33 1.404, Ir1-Cp* ~ 2.152, Ir2-Cp* ~ 2.138.
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	Cl1-Ir1-Cl2 86.2, Cl1-Ir1-N1 79.7, Cl2-Ir1-N1 84.9, Cl3-Ir2-Cl4 86.0, Cl3-Ir2-N4 84.9, Cl4-Ir2-N4 80.6, Ir1-N1-C1 120.5, Ir2-N4-C25 122.2, N1-C1-C2 119.3, N4-C25-C26 121.8, C1-C2-C7 125.4, C25-C26-C31 126.6, C2-C7-N2 119.3, C26-C31-N5 117.7.
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	C7-N2-N3-C9 -169.5, C31-N5-N6-C33 170.6.
Wasserstoffbrücken [Å][°]	Cl1...H-C10 2.824(3) 144.73(59), Cl2...H-C6 2.746(2) 139.33(68), Cl3...H-N4 2.826(3) 98.79(42), Cl3...H-C30 2.875(3) 136.95(68), Cl4...H-C34 2.709(3) 147.58(59).
α-Agostische Wechselwirkung[Å]:	Ir1-H ^{N1} 2.639(1)/2.638(1), Ir2-H ^{N2} 2.585(0)/2.584(1).

Man erhält dunkelorange blockförmige Kristalle der Verbindung **77a** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **77a** in Dichlormethan. Die blockförmigen Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *Pna*21 an. In Abbildung 2-17 ist die Molekülstruktur von **77a** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und löslich in gering polaren Lösungsmitteln.

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **77a** besteht aus zwei Iridiumkomplexen, die über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft sind. Die A-Ir-B-Winkel von **77a** liegen im Bereich von 80.6° – 86.2° und weisen somit am Zentralatom eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf. Dabei besetzt der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand eine Oktaederfläche und die beiden Chloridoliganden spannen gemeinsam mit dem N-Atom des Hydrazons die

gegenüberliegende Fläche auf (pianostool-Konfiguration). Die Ir–N- und Ir–Cl-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Der Hydrazonligand **PHEA** liegt fast eben im Kristall und ist mit Torsionswinkeln $C7-N2-N3-C9 = -169.5^\circ$ und $C31-N5-N6-C33 = 170.6^\circ$ nur schwach verdrillt. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Stickstoff- und Chloratomen zu Wasserstoffen benachbarter Moleküle bestimmt. In Verbindung **77a** kristallisiert pro Formeleinheit zusätzlich ein Dichlormethanmolekül, das wie die H-Atome des Cp*-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2-18 nicht enthalten ist. Dieses bildet ebenfalls Wasserstoffbrücken aus und trägt somit auch zur Anordnung der Formeleinheiten in der Zelle bei.

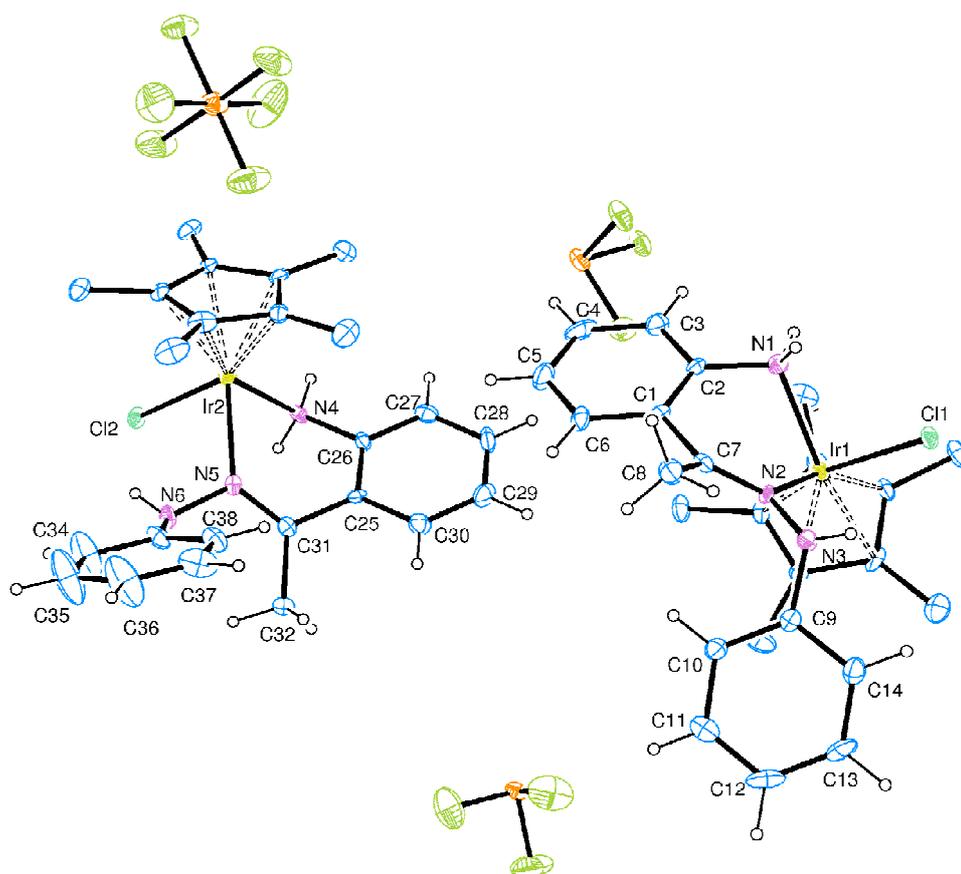


Abbildung 2-18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **77b** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ir1-Cl1 2.416(45), Ir1-N1 2.128(20), Ir1-N2 2.103(22), Ir2-Cl2 2.412(21), Ir2-N5 2.123(52), Ir2-N4 2.118(18), N1-C2 1.448(24), N4-C26 1.467(21), C1-C2 1.385(18), C25-C26 1.363(24), C1-C7 1.489(28), C25-C31 1.481(18), C7-N2 1.290(12), C31-N5 1.278(13), N2-N3 1.429(48), N5-N6 1.414(31), N3-C9 1.409(22), N6-C33 1.403(20), Ir1-Cp* ~ 2.148, Ir2-Cp* ~ 2.153.

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Ir1-N2 83.9(16), Cl1-Ir1-N1 86.0(12), N2-Ir1-N1 79.6(12), Cl2-Ir2-N5 83.6(13), Cl2-Ir2-N4 86.1(18), N4-Ir2-N5 79.9(12), Ir1-N1-C2 109.7(49), Ir2-N4-C26 110.0(62), N1-C2-C1 117.8(52), N4-C26-C25 118.4(37), C2-C1-C7 121.8(21), C26-C25-C31 122.8(41), C2-C7-N2 119.1(33), C25-C31-N5 118.9(47), C7-N2-Ir1 126.9(46), C31-N5-Ir2 127.8(47).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Ir1-N1-C2-C1 59.6(32), Ir1-N2-C7-C1 8.3(88), Ir2-N4-C26-C25 59.8(46), Ir2-N5-C31-C25 9.9(62), C7-N2-N3-C9 92.9(25), C31-N5-N6-C33 75.8(39).

Wasserstoffbrücken [Å][°] Cl1...H-N3 2.197(37) 136.82(22), Cl2...H-N6 2.364(38) 128.37(23).

α -Agostische Wechselwirkung[Å]: Ir1-H^{N1} 2.586(25)/2.586(42), Ir2-H^{N4} 2.580(52)/2.581(17).

β -Agostische Wechselwirkung[Å]: Ir1-H^{N3} 2.810(38), Ir2-H^{N6} 2.777(44).

Man erhält dunkelorange blockförmige Kristalle der Verbindung **77b** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **77b** in Dichlormethan. Die nadelförmigen orangen Kristalle besitzen eine triklin Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *P*-1 an. In Abbildung 2-18 ist die Molekülstruktur von **77b**

dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und löslich in gering polaren Lösungsmitteln.

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **77b** besteht wieder aus zwei Iridiumkomplexen, die wie in Verbindung **77a** über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft sind. Die A-Ir-B-Winkel von **77b** liegen mit $79.9^\circ - 86.0^\circ$ in einem ähnlichen Bereich wie **77a** und weisen somit am Zentralatom eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf. Dabei besetzt der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand eine Oktaederfläche und der Chloridoligand spannt gemeinsam mit den beiden N-Atomen des Hydrazons die gegenüberliegende Fläche auf (Pianostool-Konfiguration). Die Ir-N- und Ir-Cl-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Der Hydrazonligand **PHEA** liegt diesmal leicht verdrillt im Kristall ($C7-N2-N3-C9 = 92.9(25)^\circ$, $C31-N5-N6-C33 = 75.8(39)^\circ$). Die beiden Phenylringe stehen in einem Winkel von 92.2° bzw. 75.8° zueinander. Der sechsgliedrige Metallazyklus, welcher von dem zweizähligen *N,N'*-Hydrazonliganden **PHEA** und dem Iridiumatom aufgespannt wird, ist mit Torsionswinkeln von Ir1-N1-C2-C1/ Ir2-N4-C26-C25 $59.6^\circ/59.8^\circ$ bzw. Ir1-N2-C7-C1/ Ir2-N5-C31-C25 $8.3^\circ/9.9^\circ$ abgelenkt. Zwei zusätzlich kristallisierende Dichlormethanmoleküle sowie die H-Atome des Cp*-Liganden wurden übersichtshalber in Abbildung 2-18 weggelassen. Eines der beiden PF₆-Anionen sitzt auf der Ecke der Elementarzelle (Abbildung 2-19), so dass pro asymmetrische Einheit zwei Fragmente dieses Anions zu beobachten sind. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Fluor-, Stickstoff- und Chloratomen zu C-H-Atomen sowie N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Vgl. Abbildung 2-19)

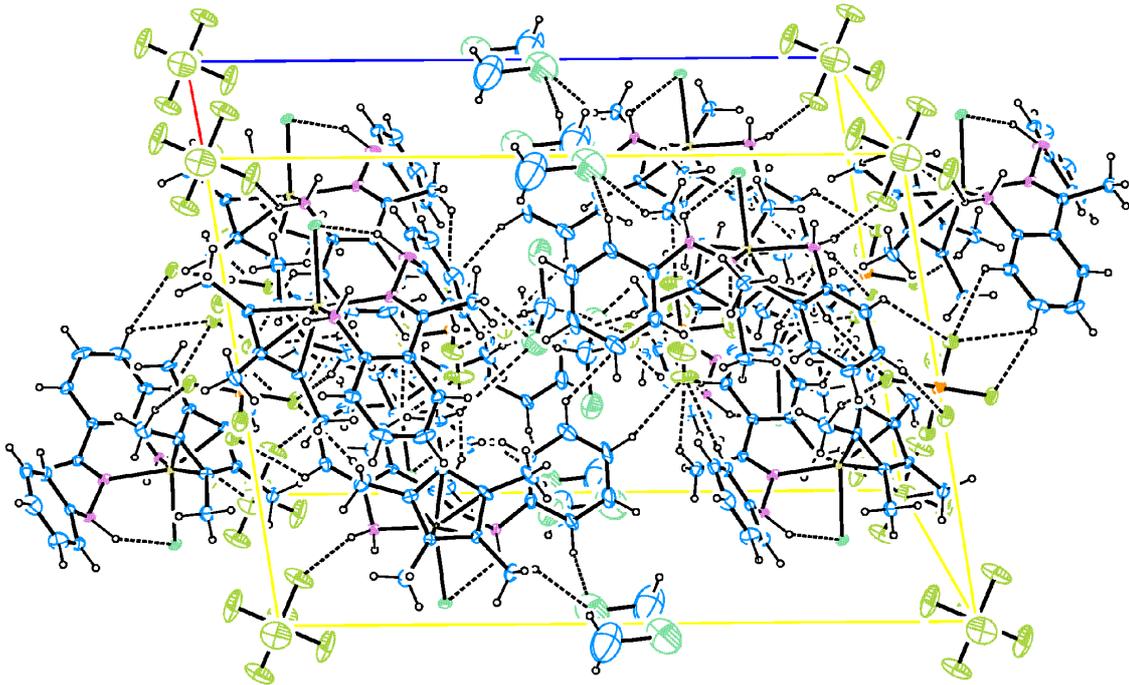


Abbildung 2-19: Elementarzelle von 77b

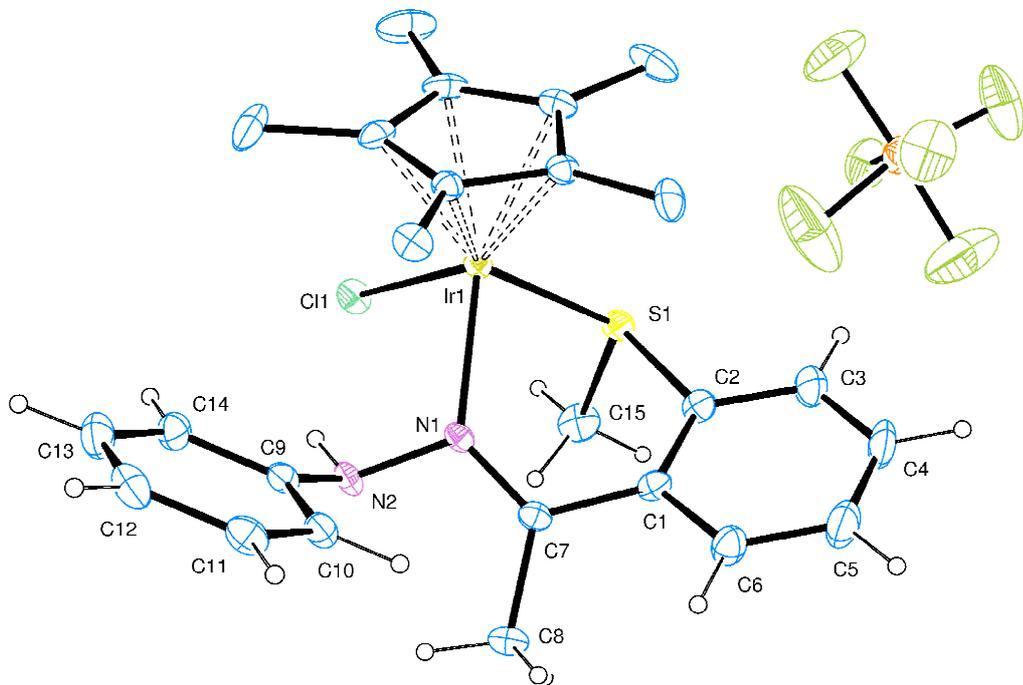


Abbildung 2-20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 79 mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]:	Ir1-Cl1 2.395(39), Ir1-N1 2.112(45), Ir1-S1 2.280(29), N1-C7 1.292(14), C7-C1 1.438(26), C1-C2 1.374(16), C2-S1 1.783(23), N1-N2 1.388(17), S1-C15 1.791(21), N3-C9 1.390(22), Ir1-Cp* ~ 2.163.
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	Cl1-Ir1-N1 87.1(15), Cl1-Ir1-S1 89.6(16), S1-Ir1-N1 83.8(6), Ir1-N1-C7 131.0(52), N1-C7-C1 118.2(60), C7-C1-C2 122.9(58), C1-C2-S1 123.9(46), C2-S1-Ir1 100.1(39).
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	Ir1-N1-C7-C1 6.9(95), Ir1-S1-C2-C1 47.4(63), C7-N1-N2-C9 95.3(47).
Wasserstoffbrücken [Å][°]	Cl1...H-N2 2.464(80) 139.48(70).
β-Agostische Wechselwirkung[Å]:	Ir1-H ^{N2} 2.835(38).

Verbindung **79** kristallisiert als orangeroter blockförmiger Kristall mit einer triklinen Elementarzelle und in der Raumgruppe *P*-1. Die Kristallisation erfolgt durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **79** in Dichlormethan. In Abbildung 2-20 ist die Molekülstruktur von **79** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und löslich in gering polaren Lösungsmitteln.

Die Struktur ist analog zu der von Verbindung **77b**. Allerdings wird hier nur ein Iridiumkomplex pro asymmetrische Einheit erhalten. Der Hydrazonligand **MPEPH** liegt hier ebenfalls leicht verdrillt im Kristall. Die beiden Phenylringe stehen in einem Winkel von 95.3° zueinander. Der sechsgliedrige Metallazyklus, welcher von dem zweizähligen Hydrazonligand **MPEPH** und dem Iridiumatom aufgespannt wird, ist mit Torsionswinkeln von Ir1-N1-C7-C1 6.9° bzw. Ir1-S1-C2-C1 47.4° abgelenkt. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen den F-Atomen des PF_6 -Anions und den Chloratomen zu C-H-Atomen der Iridiumkomplexe bestimmt. (Abbildung 2-21)

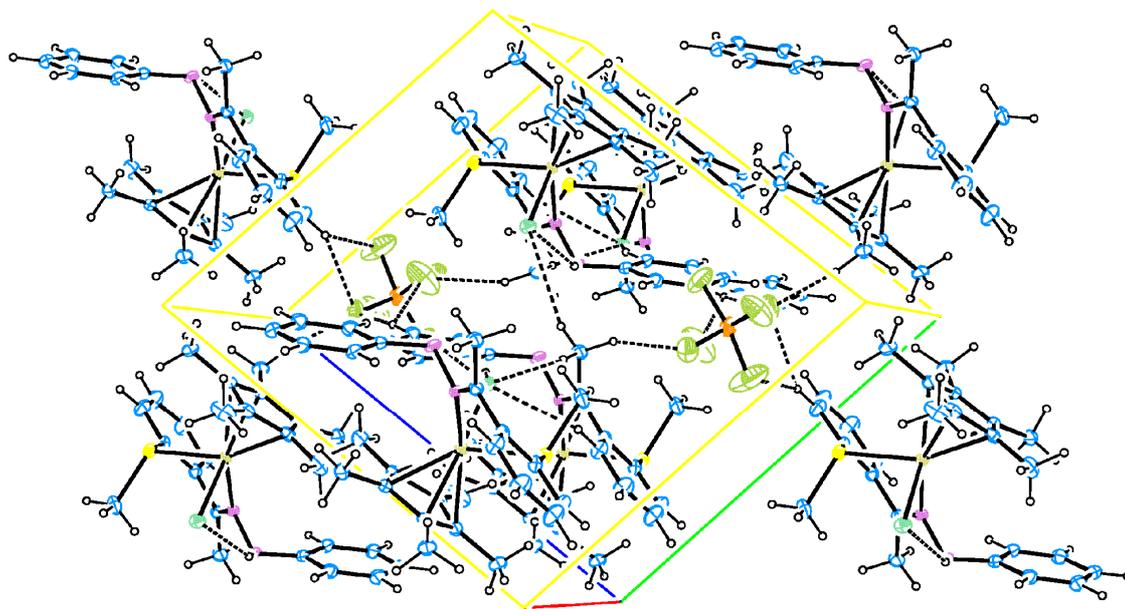
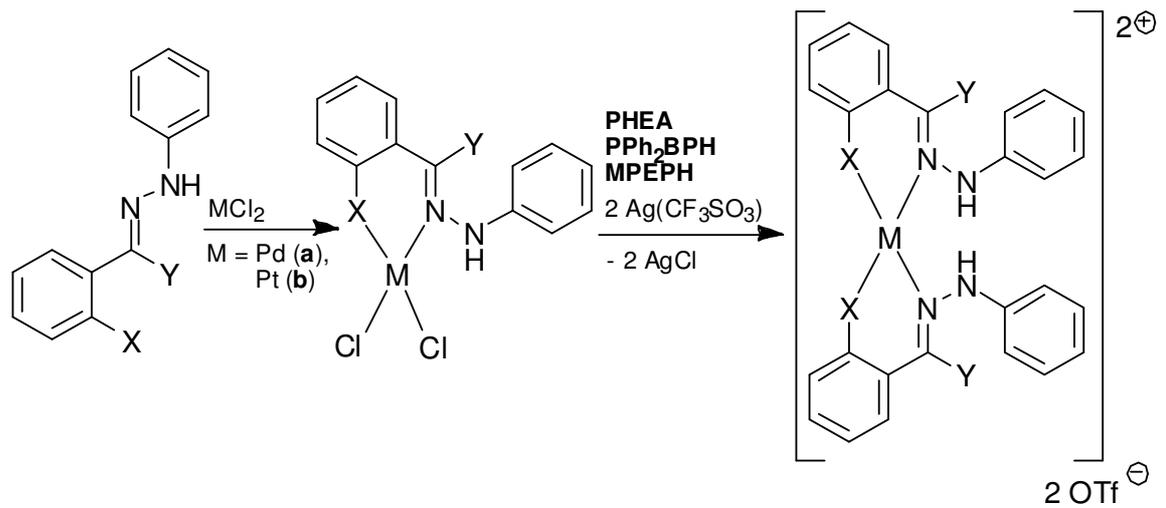
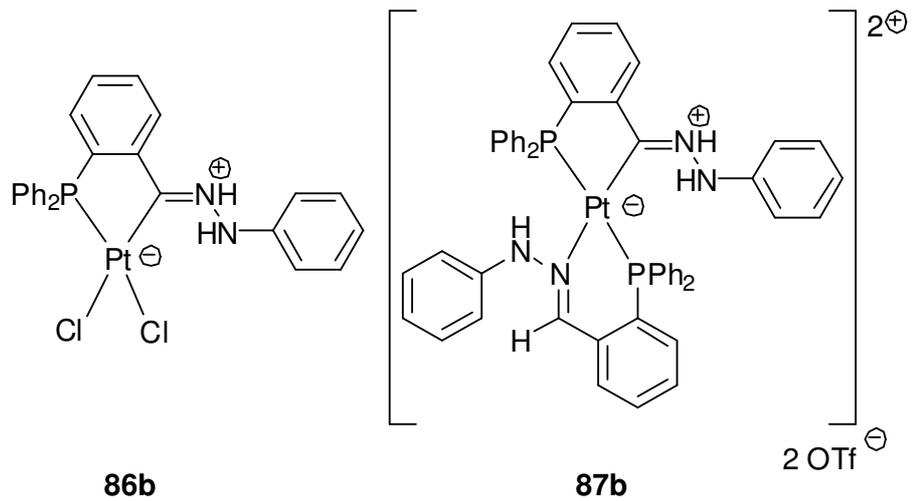


Abbildung 2-21: Elementarzelle von 79



84a,b
86a
88a,b

85a,b
87a
89a,b



X	Y	Typ I	Typ II
NH ₂	CH ₃	84a/b	85a/b
PPh ₂	H	86a/b	87a/b
SMe	CH ₃	88a/b	89a/b

Schema 2-13b: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) **84 – 89**

2.2.5.1 Spektroskopische Charakterisierung

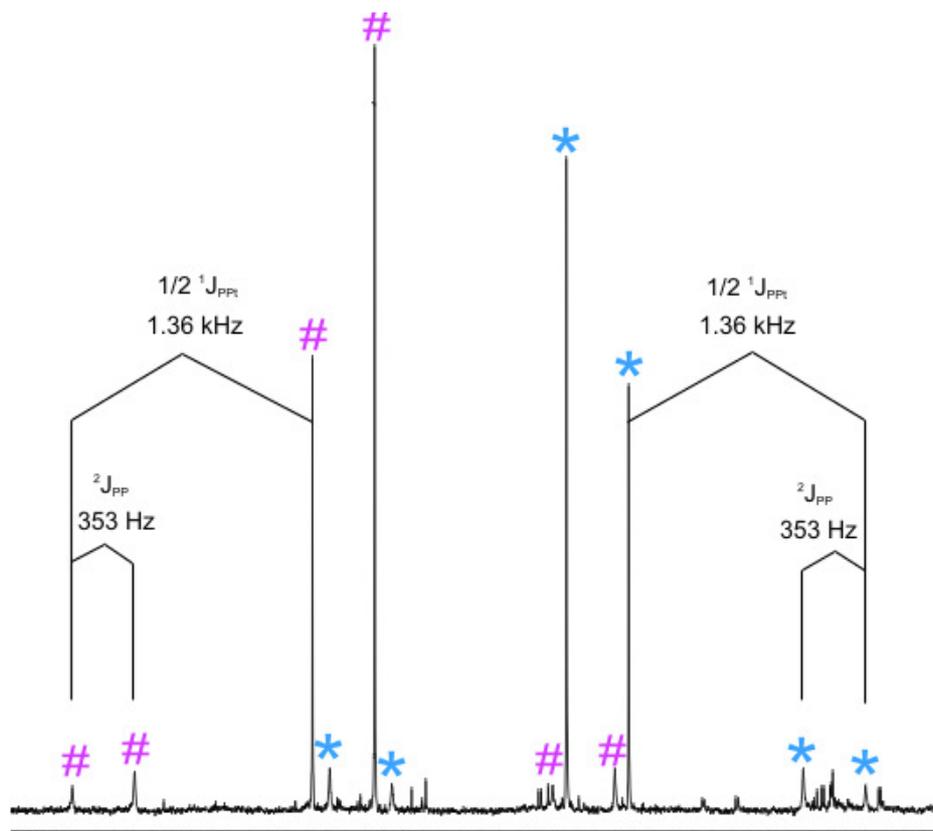
Alle Verbindungen **80 – 89** konnten mittels Elementaranalyse NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die folgende Tabelle 2-8 zeigt die signifikanten Verschiebungen der Komplexe in ihren ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren.

 Tabelle 2-8: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **80a/b – 89a/b**

Vbdg.	Gr	^1H -NMR [ppm]			^{13}C -NMR [ppm]			
		$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{SCH}_3)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}_q\text{-NH})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}\text{-Gr})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}=\text{N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$
80a/b	N^{Ar}	2.83 ^a		9.11 ^a	141.1 ^a	143.7 ^a	154.4 ^a	157.2 ^a
		2.81 ^b	-	9.01 ^b	140.9 ^b	141.2 ^b	152.4 ^b	157.1 ^b
81a/b	N^{Ar}	2.77 ^a		10.31 ^a	140.6 ^a	141.3 ^a	153.6 ^a	156.9 ^a
		2.81 ^b	-	10.22 ^b	140.8 ^b	143.5 ^b	152.8 ^b	159.8 ^b
82a/b	N^{Ar}	2.64 ^a		10.11 ^a	141.2 ^a	144.1 ^a	146.2 ^a	154.5 ^a
		2.64 ^b	-	10.32 ^b	140.3 ^b	146.6 ^b	148.9 ^b	155.3 ^b
83a/b	N^{Ar}	2.65 ^a		10.78 ^a	141.2 ^a	144.1 ^a	146.3 ^a	154.4 ^a
		2.78 ^b	-	11.01 ^b	141.2 ^b	145.5 ^b	149.9 ^b	158.1 ^b
84a/b	NH_2	2.50 ^a			144.1 ^a	153.3 ^a		173.2 ^a
		2.59 ^b	-	-	138.9 ^b	143.8 ^b	-	167.2 ^b
85a/b	NH_2	2.52 ^a			143.1 ^a	151.3 ^a		168.1 ^a
		2.57 ^b	-	-	139.9 ^b	144.8 ^b	-	169.1 ^b
86a/b	PPh_2				150.7 ^a	138.2 – 139.9 ^a		171.9 ^a
					146.7 ^b	137.2 – 139.6 ^b	-	161.2 ^b
87a/b	PPh_2			9.93 ^a	149.1 ^a	137.6 – 138.3 ^a		170.2 ^a
				10.08 ^b	148.8/149.1	137.6 – 141.1 ^b	-	167.2/170.1 ^b
88a/b	SMe	2.60 ^a	2.80 ^a	8.85 ^a	142.3 ^a	145.0 ^a		174.7 ^a
		2.44 ^b	2.78 ^b	8.88 ^b	142.3 ^b	143.3 ^b	-	170.2 ^b
89a/b	SMe	2.62 ^a	2.81 ^a	9.10 ^a	142.7 ^a	144.4 ^a		172.3 ^a
		2.61 ^b	2.88 ^b	9.43 ^b	143.7 ^b	144.8 ^b	-	171.1 ^b

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des doppelgebundenen Kohlenstoffatoms aus der Hydrazoneinheit $>\text{C}=\text{N}-\text{N}-$ im Liganden ist mit $\delta = 167 \pm 6$ ppm verglichen mit der des freien Liganden ($\delta = 145 \pm 1$ ppm) stark Tieffeld verschoben, das für eine erfolgreiche bidentale Koordination des Liganden spricht. Die Komplexe **80** – **83** und **87** – **89** weisen jeweils im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett im Bereich von 8.85 – 11.01 ppm auf, welches dem ebenfalls zum Tieffeld verschobenen Signal der NH-Gruppe entspricht. Verbindung **86b** besitzt im ^1H -NMR lediglich ein Multiplettsignal im aromatischen Bereich mit einem Integral von 21H. Das Spektrum entspricht somit der Molekülstruktur von **86b**, die mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnte. Die Signale der Methylgruppen erfahren keine signifikante Veränderung. Von den Verbindungen **86a/b** und **87a/b** wurden ebenfalls ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen, welche je ein Signal im Bereich von 17.2 – 29.8 ppm aufweisen. Diese sind ebenfalls verglichen mit der Phosphorverschiebung des freien Liganden **PPh₂BPH** ($\delta = -13.8$ ppm) zum tieferen Feld verschoben. Während man bei den Verbindungen **86a** und **87a** lediglich ein Singulettsignal im Phosphorspektrum beobachtet, zeigen **86b** und **87b** aufgrund der Kopplung zum NMR-aktiven Metall Platin Dublettsignale bei 17.2 ppm und 29.8 ppm mit Kopplungskonstanten von etwa 2600 Hz.

In **87b** werden aufgrund der 1H-shift-Reaktion eines **PPh₂BPH** Liganden zwei unterschiedliche Signale beobachtet. Das Spektrum zeigt ein AB-System mit eindeutig zu erkennenden Platinsatelliten, wie der Abbildung 2-22 zu entnehmen ist. Die einander zugehörigen Signale sind gleich gekennzeichnet. Die 353 Hz-Kopplung entsteht durch die Kopplung der beiden Phosphoratome über zwei Bindungen. Dieser sehr hohe Wert einer $^2\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplung kommt durch die *trans*-Stellung der Diphenylphosphanyl-Gruppen zustande. Eine $^2\text{J}_{\text{PP-cis}}$ -Kopplung ist üblicherweise nur etwa halb so groß^[132-134]. Die mittlere Verschiebung dieses AB-Systems befindet sich bei 29.8 ppm.


 Abbildung 2-22: ^{31}P -NMR-Spektrum von **87b**

Die signifikantesten Wellenzahlen in den IR-Spektren der Verbindungen **80** – **89** sind in den folgenden Tabellen 2-9 und 2-10 aufgeführt.

 Tabelle 2-9: IR Daten [cm^{-1}] der (NH)- und (CH_3)-Valenzschwingungen in **80** – **89**

Vbdg.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_3)$	Vbdg.	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_3)$
80a	3228	2933	85a	3164	2912
80b	3240	2928	85b	3153	2924
81a	3231	2923	86a	3286	-
81b	3211	2922	86b	3173	-
82a	3310	2950	87a	3197	-
82b	3287	2936	87b	3158	-
83a	3289	2941	88a	3135	2924

83b	3279	2915	88b	3133	2910
84a	3149	2927	89a	3289	2936
84b	3248	2914	89b	3231	2925

Tabelle 2-10: IR Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen von CF_3SO_3 80 – 89

Vbdg.	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
81a	1268	1221	1164	1039	757	638	571	516
81b	1271	1225	1164	1037	758	639	574	516
83a	1266	1220	1162	1031	755	639	571	515
83b	1273	1224	1162	1035	756	637	572	517
85a	1266	1221	1159	1035	756	639	573	516
85b	1269	1222	1159	1037	752	635	576	515
87a	1271	1222	1164	1033	755	632	572	519
87b	1270	1224	1166	1039	755	36	570	516
89a	1261	1223	1162	1033	752	639	574	517
89b	1266	1223	1161	1038	754	637	572	516

Die IR-Spektren der Komplexe 80 – 89 weisen die Banden für die symmetrischen und die asymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der CH_3 -Gruppen im erwarteten Bereich $2912 \text{ cm}^{-1} - 2941 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die (NH)-Valenzschwingungen werden bei $3133 \text{ cm}^{-1} - 3310 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Tabelle 2-10 zeigt die für die ionischen Verbindungen zugehörigen Streck- und Deformationsschwingungen des CF_3SO_3^- -Anions.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der neutralen Verbindungen im DIE-Modus zeigen in allen Fällen den Massenpeak des entsprechenden Komplexes

und dessen charakteristische Zerfallsfragmente durch sukzessive Abspaltung der Chlorido-Liganden. In den ionischen Fällen werden im FAB⁺-Modus der Molekülpeak der kationischen Spezies und Spaltungsprodukte beobachtet.

2.2.5.2 Molekülstrukturen von 80a, 86a/b, 87a/b, 88a und 89b

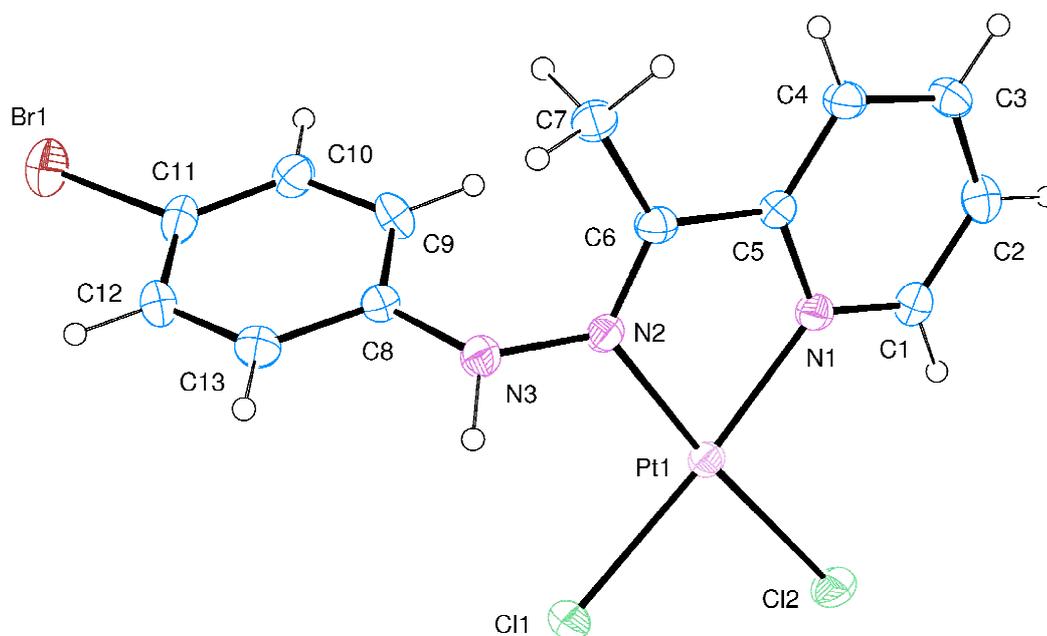


Abbildung 2-23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 80a mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pt1-N1 2.000(11), Pt1-N2 1.987(19), Pt1-Cl1 2.301(17), Pt1-Cl2 2.294(25), C5-N1 1.376(7), C5-C6 1.468(27), C6-N2 1.290(1), N2-N3 1.411(24), N3-C8 1.421(9), C1-N1 1.388(25).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Pt1-Cl2 90.5(3), Cl2-Pt1-N1 95.81(8), N2-Pt1-Cl1 94.97(8), N1-Pt1-N2 79.11(3), N1-Pt1-Cl1 174.62(7), N2-Pt1-Cl2 173.81(3), Pt1-N1-C5 114.21(22), N1-C5-C6 113.96(23), C5-C6-N2 113.34(28), C6-N2-Pt1 118.39(10).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pt1-N1-C5-C6 -5.15(12), Pt1-N2-C6-C5 9.08(22), C6-N2-N3-C8 78.45(31).

Wasserstoffbrücken [Å][°]	Cl1...H-N3	2.545(17)	120.25(49),	Cl2...H-C1
		2.698(9)	124.27(41).	

Man erhält orange blockförmige Kristalle der Verbindung **80a** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **80a** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine monokline Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_1/c$ an. In Abbildung 2-23 ist die Molekülstruktur von **80a** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform.

Verbindung **80a** zeigt die übliche quadratisch planare Geometrie eines d^8 -Platin(II)-Komplexes. Wie bei der Koordination eines zweizähligen Liganden an Platin(II)chlorid zu erwarten, entsteht das *cis*-konfigurierte Produkt. Die Bindungswinkel am Zentrum Platin betragen alle nahezu 90° , nur der innermetallazyklische „Bisswinkel“ N1-Pt1-N2 ist mit 79.11° sehr gestaucht, was durch die Ring-Spannung erklärbar ist. Die *trans*-ständigen Liganden weisen einen N-Pt-Cl-Winkel von ca. 175° auf, was die leicht verzerrte planare Struktur bestätigt. Bemerkenswerterweise wird die ebene Struktur durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Cl1-H^{N3} und Cl2-H^{C1} zusätzlich stabilisiert. Die beiden Phenylgruppen des Hydrazons **BPEP** sind um 78.45° gegeneinander verdreht. Die Pt-N- ($\sim 2.00 \text{ \AA}$) und Pt-Cl-Bindungen ($\sim 2.30 \text{ \AA}$) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Bromatoms zu H-Atomen benachbarter Komplexe bestimmt. (Abbildung 2-24)

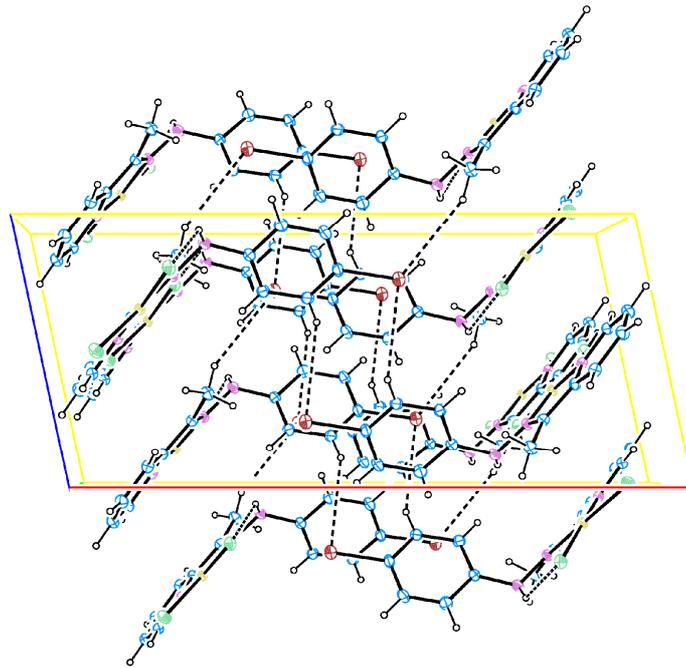


Abbildung 2-24: Elementarzelle von 80a

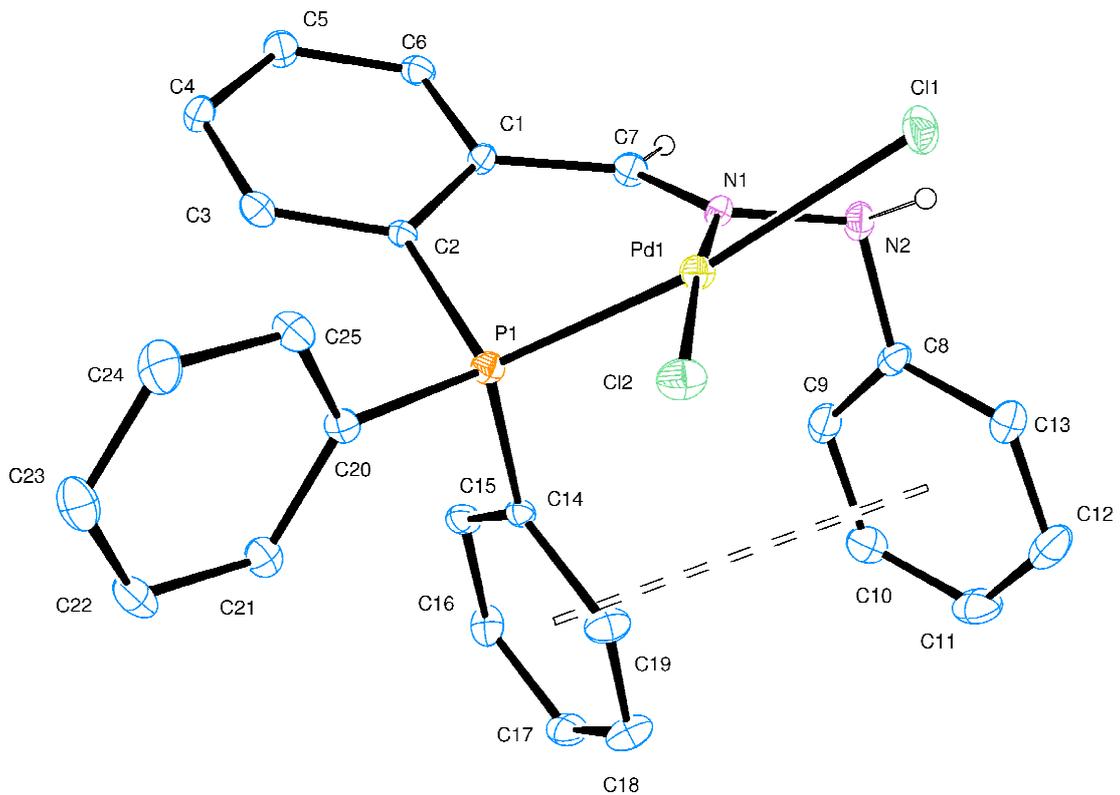


Abbildung 2-25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 86a mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pd1-P1 2.205(15), Pd1-N1 2.033(33), Pd1-Cl1 2.403(10), Pd1-Cl2 2.292(34), C7-N1 1.285(6), C1-C7 1.456(17), C1-C2 1.408(7), N1-N2 1.450(15), N2-C8 1.416(14), C2-P1 1.800(5), P1-C14 1.811(6), P1-C20 1.808(15).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Pd1-Cl2 92.8(3), Cl2-Pd1-P1 92.3(8), N1-Pd1-Cl1 89.1(8), N1-Pd1-P1 86.6(3), N1-Pd1-Cl2 172.8(7), P1-Pd1-Cl1 171.8(3), Pd1-P1-C2 106.7(22), P1-C2-C1 120.2(23), C2-C1-C7 124.2(28), C1-C7-N1 125.0(10), C7-N1-Pd1 131.5(30).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pd1-N1-C7-C1 -3.3(12), Pd1-P1-C2-C1 43.8(22), C7-N1-N2-C8 78.6(31), Pd1-P1-C14-C15 -127.9(11), Pd1-P1-C20-C21 -138.8(15) P1-C2-C1-C7 3.86(46), C1-C2-C7-N1 22.88(62).

Wasserstoffbrücken [Å][°] Cl1...H-N2 2.248(32) 140.62(24).

β -Agostische Wechselwirkung[Å]: Pd1-H^{N2} 2.781(33).

Verbindung **86a** kristallisiert als gelber Block in einer monoklin Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **86a**. In Abbildung 2-25 ist die Molekülstruktur von Verbindung **86a** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Die Molekülstruktur des Palladium(II)-Komplexes **86a** ist verzerrt tetragonalplanar. Verbindung **86a** entspricht somit der für *cis*-koordinierte Palladium(II)-Komplexe erwarteten planaren Geometrie. Verglichen mit den anderen Bindungswinkeln am Zentralatom Palladium ist der N1-Pd1-P1 Bindungswinkel

mit 86.6° zwar verkleinert, aber wegen des Sechsrings und der geringeren Ringspannung größer als der „Bisswinkel“ von **80a**. Der Torsionswinkel des sechsgliedrigen Metallazyklus beträgt $\text{Pd1-P1-C2-C1} = 43.8^\circ$; dieser liegt mit $\text{P1-C2-C1-C7} = 3.86(46)^\circ$ und $\text{C1-C2-C7-N1} = 22.88(62)^\circ$ in twist-Konformation vor. Die *trans*-ständigen Liganden schließen P1-Pd1-Cl1 - bzw. N1-Pd1-Cl2 -Winkel um die 171° ein, die für die leichte Verzerrung verantwortlich sind. In diesem Fall wird die ebene Struktur durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen $\text{Cl1}\cdots\text{H-N2}$ zusätzlich stabilisiert. Außerdem ist eine β -agostische Wechselwirkung zwischen Palladium und H-Atom von N2 festzustellen. Die beiden Phenylringe der Diphenylphosphanyl-Gruppe stehen etwa 90° zueinander. Der Phenylring der Hydrazongruppe jedoch steht parallel zu einem Phenylring der Diphenylphosphanyl-Gruppe und ermöglicht mit einem Abstand von 4.13 \AA ein sogenanntes π - π -Stacking. Lage und Abstand stehen im Einklang mit bekannter Literatur über π - π -Stacking-Wechselwirkungen in metallorganischen Verbindungen ^[135]. Die Pd–N- ($2.033(33) \text{ \AA}$), Pd–P- ($2.205(15) \text{ \AA}$) und Pd–Cl-Bindungen ($2.403(10) \text{ \AA}$ bzw. $2.292(34) \text{ \AA}$) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Chloratome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-26)

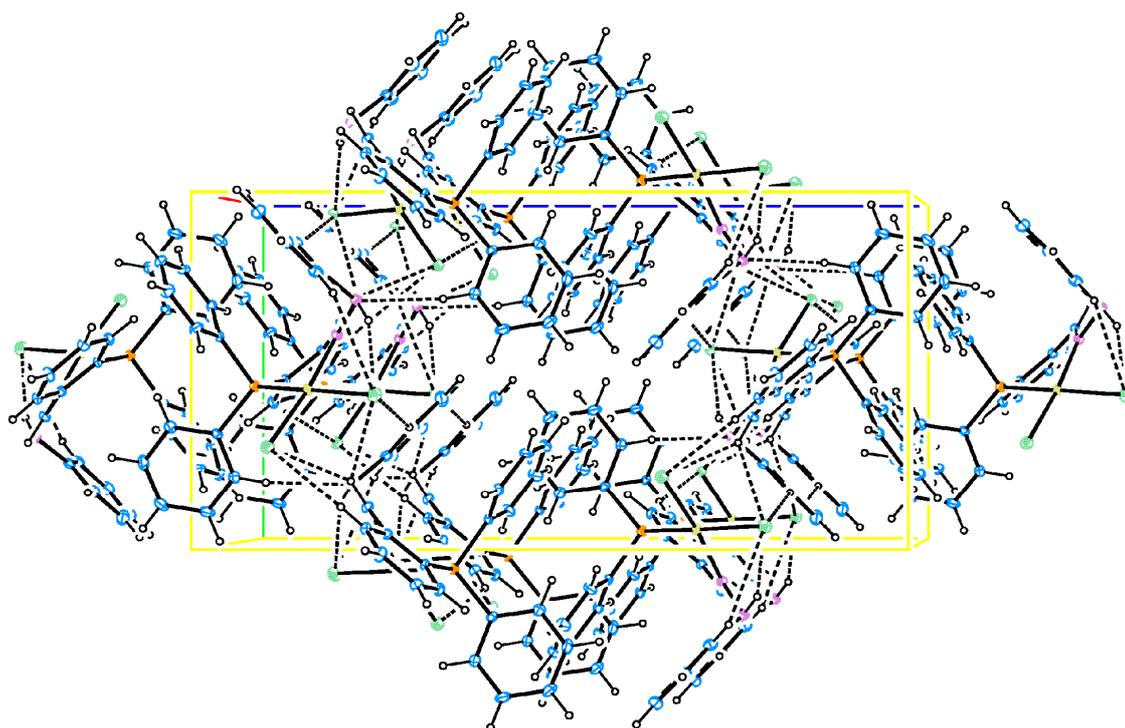


Abbildung 2-26: Elementarzelle von 86a

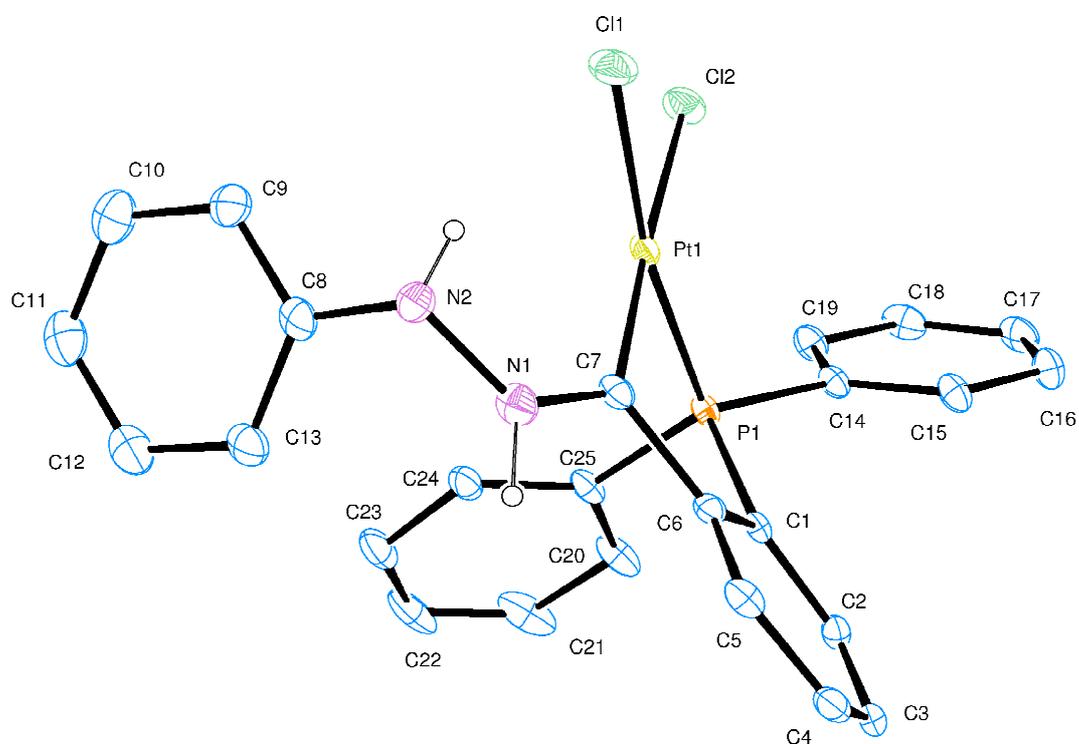


Abbildung 2-27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 86b mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pt1-P1 2.205(3), Pt1-C7 1.985(25), Pt1-Cl1 2.369(5), Pt1-Cl2 2.344(31), C7-N1 1.295(6), C7-C6 1.499(26), N1-N2 1.415(25), N2-C8 1.416(6), C1-C6 1.397(5), C1-P1 1.897(31), P1-C14 1.813(12), P1-C25 1.817(5).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Pt1-Cl2 88.1(5), Cl2-Pt1-P1 93.6(11), C7-Pt1-Cl1 96.1(5), C7-Pt1-P1 81.9(11), C7-Pt1-Cl2 175.5(5), P1-Pt1-Cl1 169.9(14), Pt1-P1-C1 101.0(32), P1-C1-C6 114.1(33), C1-C6-C7 113.8(13), C6-C7-Pt1 117.6(33).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pt1-C7-C6-C1 -28.2(35), Pt1-P1-C1-C6 19.4(49), C7-N1-N2-C8 94.6(40), Pt1-P1-C14-C15 83.0(32), Pt1-P1-C25-C20 -24.8(12).

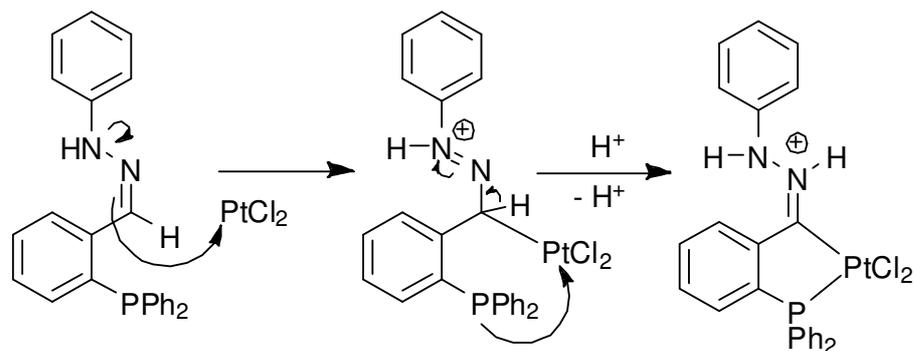
Wasserstoffbrücken [Å][°] Cl1...H-N2 2.338(44) 164.33(61).

β -Agostische Wechselwirkung[Å]: Pd1-H^{N2} 2.847(48).

Man erhält gelbe blockförmige Kristalle der Verbindung **86b** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **86b** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine monokline Elementarzelle und gehören der Raumgruppe $P2_1/n$ an. In Abbildung 2-27 ist die Molekülstruktur von **86b** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Verbindung **86b** zeigt die übliche quadratisch planare Geometrie eines d⁸-Platin(II)-Komplexes. Die Addition des zweizähligen Liganden **PPh₂BPH** an Platinchlorid führt naturgemäß zur *cis*-Konfiguration von **86b**. Die Bindungswinkel am Zentrum Platin betragen alle nahezu 90°, nur der innermetallazyklische C7-Pt1-P1-Winkel ist mit 81.9° wegen der Ringspannung im

Fünfring wieder sehr gestaucht. Im Gegensatz zu Verbindung **86b** ist nämlich ein fünfgliedriger Metallazyklus entstanden. Dies ist durch eine 1,2-H-shift-Reaktion des eingesetzten Liganden **PPh₂BPH** zu begründen. (Schema 2-14)



Schema 2-14: 1,2 H-shift Reaktion von **PPh₂BPH**

Da bei dieser 1,2-H-shift-Reaktion vier Elektronen beteiligt sind ist diese nach Hückel ($4n+2$) verboten und läuft deshalb nicht konzertiert, sondern unter einem mehrstufigen Prozess ab. Durch die elektronische Umlagerung des Hydrazons kann zunächst eine Kohlenstoff-Metallbindung ausgebildet werden. Anschließend wird ein H^+ -Ion abgespalten, welches dann von dem Stickstoffatom gebunden wird. Das C-Atom kann somit wie ein in vielen metallorganischen Verbindungen bekannter Carben-Ligand fungieren^[136]. Der entstandene fünfgliedrige Platinazyklus weist eine envelope-Konformation mit einem Torsionswinkel Pt1-C7-C6-C1 von -28.6° auf, mit dem Platin(II) aus der Ebene herausragt. Die *trans*-ständigen Liganden schließen einen Winkel C7-Pt1Cl2 bzw. P1-Pt1-Cl1 von ca. $173 \pm 2^\circ$ ein, was eine leicht verzerrte planare Struktur verursacht. Die ebene Struktur wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen Cl1-HN² zusätzlich begünstigt. Außerdem ist eine β -agostische Wechselwirkung zwischen Platin(II) und dem H-Atom von N2 festzustellen. Sämtliche Phenylgruppen des Hydrazons **PPh₂BPH** sind gegeneinander verdreht. Die Pt-C- (1.985(25) Å), Pt-P- (2.205(3) Å) und Pt-Cl-Bindungen (2.344(31) Å bzw. 2.369(5) Å) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der

Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Chloratome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-28)

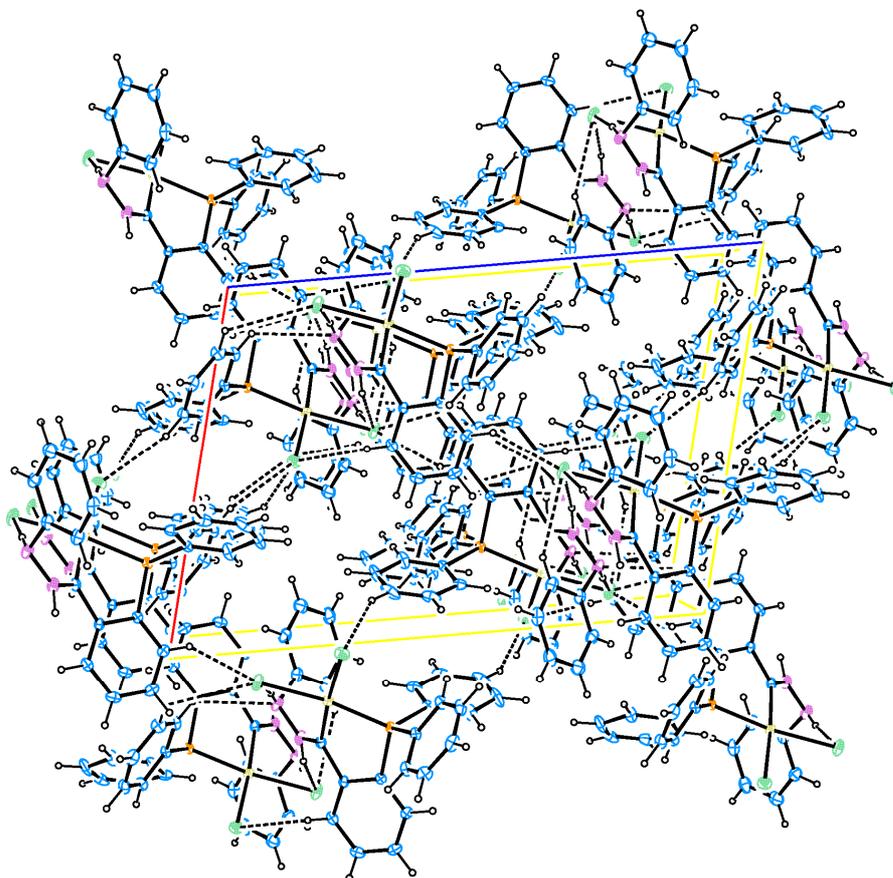


Abbildung 2-28: Elementarzelle von 86b

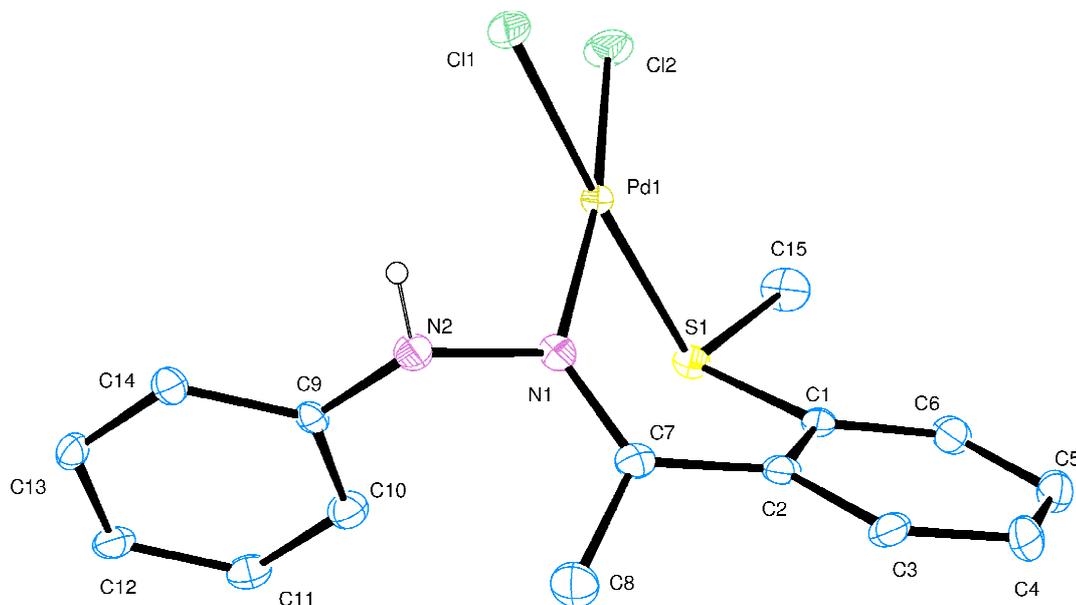


Abbildung 2-29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **88a** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pd1-S1 2.256(1), Pd1-N1 2.053(1), Pd1-Cl1 2.323(1), Pd1-Cl2 2.281(3), C7-N1 2.292(5), C2-C7 1.467(6), C1-C2 1.417(5), N1-N2 1.418(5), N2-C8 1.419(5), C1-S1 1.779(4), S1-C15 1.804(4).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-Pd1-Cl2 90.8(4), Cl2-Pd1-S1 94.7(4), N1-Pd1-Cl1 89.9(8), N1-Pd1-S1 85.3(8), N1-Pd1-Cl2 172.8(4), S1-Pd1-Cl1 171.5(8), Pd1-S1-C1 99.1(23), S1-C1-C2 118.9(35), C1-C2-C7 123.8(33), C2-C7-N1 120.3(29), C7-N1-Pd1 129.8(13).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pd1-N1-C7-C2 8.6(49), Pd1-S1-C1-C2 54.6(31), C7-N1-N2-C9 83.8(39), S1-C1-C2-C7 -4.14(52), S1-Pd1-N1-C7 37.94(29).

Wasserstoffbrücken [Å][°]: Cl1...H-N2 2.574(48) 134.25(22), Cl2...H-C15 2.842(1) 104.50(24).

β -Agostische Wechselwirkung[Å]: Pd1-H^{N2} 2.859(26).

Verbindung **88a** kristallisiert als gelber Block in einer orthorhombischen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *Pbca* an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **88a**. In Abbildung 2-29 ist die Molekülstruktur von **88a** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Die Molekülstruktur des Palladium(II)-Komplexes **88a** ist wieder wie erwartet verzerrt tetragonal-planar. Verglichen mit den anderen Bindungswinkeln am Zentralatom Palladium ist der N1-Pd1-S1 „Bisswinkel“ mit 85.3° verkleinert, aber ähnlich groß wie der des Chelatsechsrings in **86a**. Betrachtet man die Torsionswinkel im Chelatsechsring (Pd1-N1-C7-C2 = 8.6(49)°, Pd1-S1-C1-C2 = 54.6(31)°, C7-N1-N2-C9 = 83.8(39)°, S1-C1-C2-C7 = -4.14(52)° und S1-Pd1-N1-C7 = 37.94(29)°), so wird deutlich, dass hier eine 2:4 Konformation vorliegt bei der das Palladium(II) und das N1-Atom aus der S1-C1-C2-C7-Ebene herausragen. Die *trans*-ständigen Liganden schließen einen Winkel N1-Pd1Cl2 bzw. S1-Pd1-Cl1 von etwa 171° ein, was zur leicht verzerrten planaren Struktur führt. Wie in den o. g. Fällen dieses Kapitels wird die ebene Struktur durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Cl1...H-N2 und Cl2...H-C15 zusätzlich stabilisiert. Ebenso wird eine β -agostische Wechselwirkung von Palladium(II) mit dem H-Atom von N2 festgestellt. Die beiden Phenylringe der Hydrazongruppe schließen einen Winkel von 83° miteinander ein und stehen fast orthogonal zueinander. Die Pd-N- (2.053(15) Å), Pd-S- (2.256(1) Å) und Pd-Cl-Bindungen (2.232(1) Å bzw. 2.281(3) Å) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Chlor- bzw. Schwefelatome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-30)

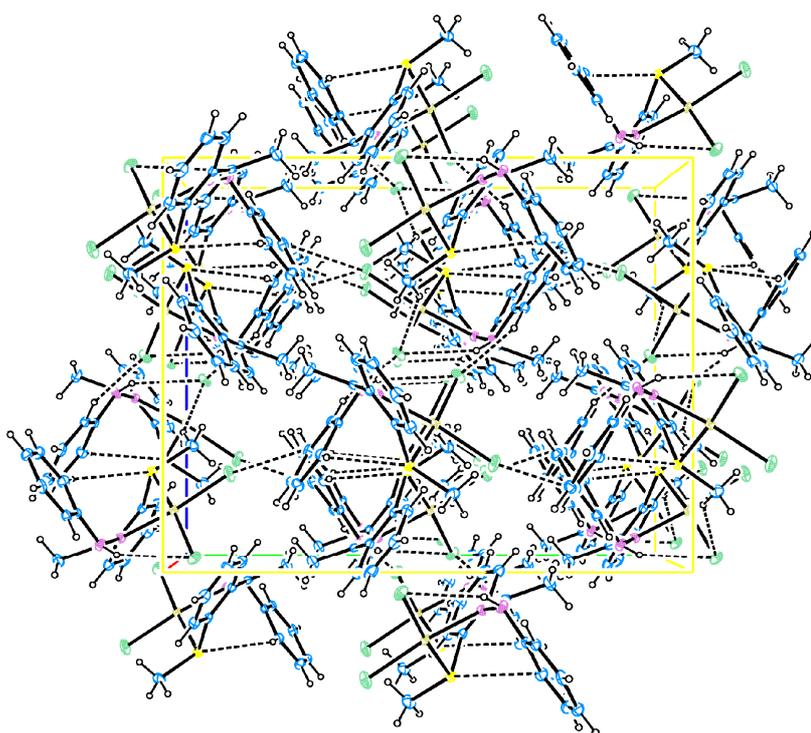


Abbildung 2-30: Elementarzelle von 88a

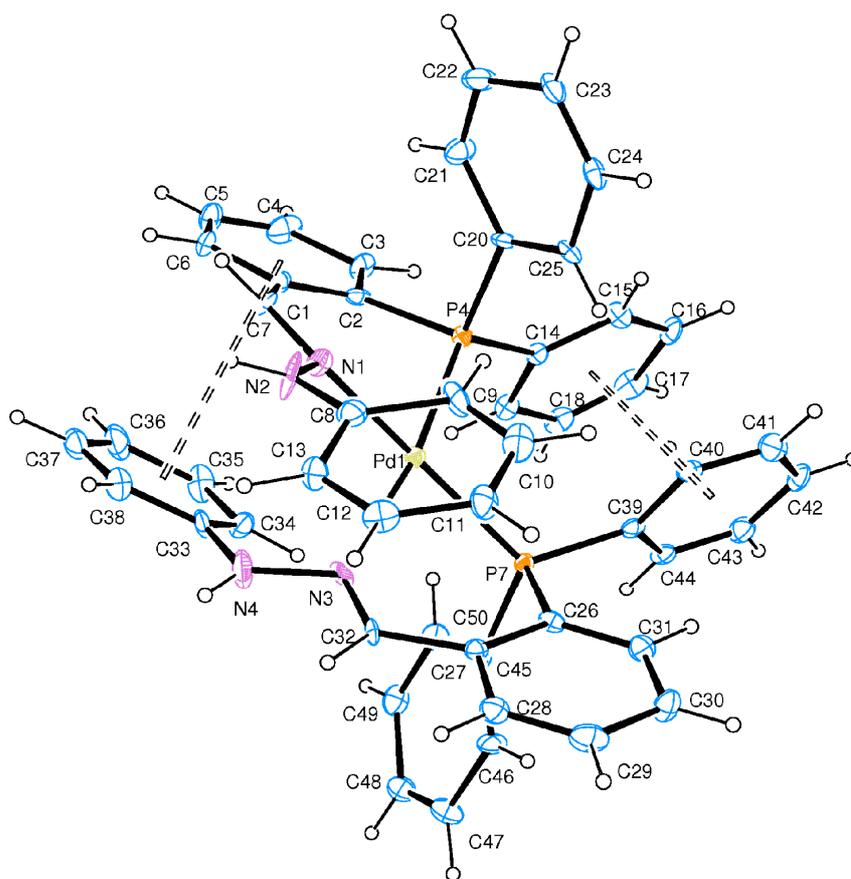


Abbildung 2-31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **87a** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pd1-P4 2.264(15) Pd1-P7 2.270(15), Pd1-N1 2.106,(18) Pd1-N3 2.179(19), C7-N1 2.373, C32-N3 2.204(19), C1-C7 1.391(12), C32-C27 1.497(17), C1-C2 1.390(15), C27-C26 1.427(18), N1-N2 1.371(14), N3-N4 1.413(17), N2-C8 1.366(15), N4-C33 1.428(15), C2-P4 1.815(14), C26-P7 1.842(18), P4-C20 1.817(9); P4-C14 1.840(10), P7-C45 1.803(19), P7-C39 1.790(18).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P4-Pd1-P7 102.7(9), P4-Pd1-N1 85.0(3), N1-Pd1-N3 90.2(21), N3-Pd1-P7 83.9(23), N1-Pd1-P7 166.9(20), N3-Pd1-P4 168.4(23), Pd1-P4-C2 108.2(29), Pd1-P7-C26 104.0(71), P4-C2-C1 121.6(9), P7-C26-C25 120.4(92), C2-C1-C7

126.5(27), C26-C25-C32 124.0(61), C1-C7-N1
125.8(74), C25-C32-N3 126.3(70), C7-N1-Pd1
124.9(87); C32-N3-Pd1 127.9(83).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pd1-N1-C7-C1 -16.5(15), Pd1-N3-C32-C25
-14.7(72), Pd1-P4-C2-C1 47.5(81), Pd1-P7-C26-
C25 43.5(15), C7-N1-N2-C8 -161.7(83), C32-N3-
N4-C33 -164.0(87), Pd1-P4-C20-C21 -121.3(78),
Pd1-P7-C39-C40 59.1(62), Pd1-P4-C14-C15
-118.6(14), Pd1-P7-C45-C46 -123.4(81), P4-C2-
C1-C7 -1.72(12), P7-C26-C27-C32 -4.10(13), N1-
C7-C1-C2 18.83(15), N3-C32-C27-C26 18.77(16).

δ-Agostische Wechselwirkung[Å]: Pd1-H^{C34} 2.792(4).

Verbindung **87a** kristallisiert als gelber Block in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *C2/c* an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **87a**. In Abbildung 2-31 ist die Molekülstruktur von Verbindung **87a** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Die Molekülstruktur des Palladium(II)-Komplexes **87a** ist erwartungsgemäß verzerrt tetragonal-planar und liegt in *cis*-Konfiguration vor. Die beiden *N,P*-Chelate bilden mit dem Pd(II)-Zentrum Sechsringe aus. Verglichen mit außerzyklischen Bindungswinkeln am Zentrum Palladium(II) sind die innerzyklischen Bindungswinkel N1-Pd1-P4 und N3-Pd1-P7 mit 85.0° bzw. 83.9° als sogenannte „Bisswinkel“ etwas verkleinert. Betrachtet man die Torsionswinkel der Chelatsechsringe, so wird deutlich, dass hier wie im Fall von **88a** eine 2:4 Konformation vorliegt, bei der Palladium(II) (Pd1-P4-C2-C1 = 47.5(81), Pd1-P7-C26-C25 = 43.5(15)°) und N_n-Atom (n = 1,3) (N1-C7-C1-C2 = 18.83(15)°, N3-C32-C27-C26 = 18.77(16)°) aus der P-C-C-C-Ebene (N1-C7-C1-C2 = 18.83(15)°,

$\text{N3-C32-C27-C26} = 18.77(16)^\circ$ herausragen. Die *trans*-ständigen Koordinationsstellen der Liganden schließen einen Winkel N1-Pd1-P7 bzw. N3-Pd1-P4 von etwa $167 \pm 1^\circ$ ein, was eine stärkere Verzerrung als in den o. g. Fällen anzeigt. Wieder ist eine δ -agostische Wechselwirkung zwischen Palladium(II) und dem H-Atom von C34 festzustellen. Einige Phenylringe in Verbindung **87a** stehen wie in Verbindung **86a** nahezu parallel zueinander und sind mit einem Abstand von $\sim 4.01 \text{ \AA}$ über eine π - π -Wechselwirkung miteinander verbunden. Die Pd–P- ($2.264(15) \text{ \AA}$, $2.270(15) \text{ \AA}$) und Pd–N-Bindungen ($2.106(18) \text{ \AA}$, $2.179(19) \text{ \AA}$) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Fluoratome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt.

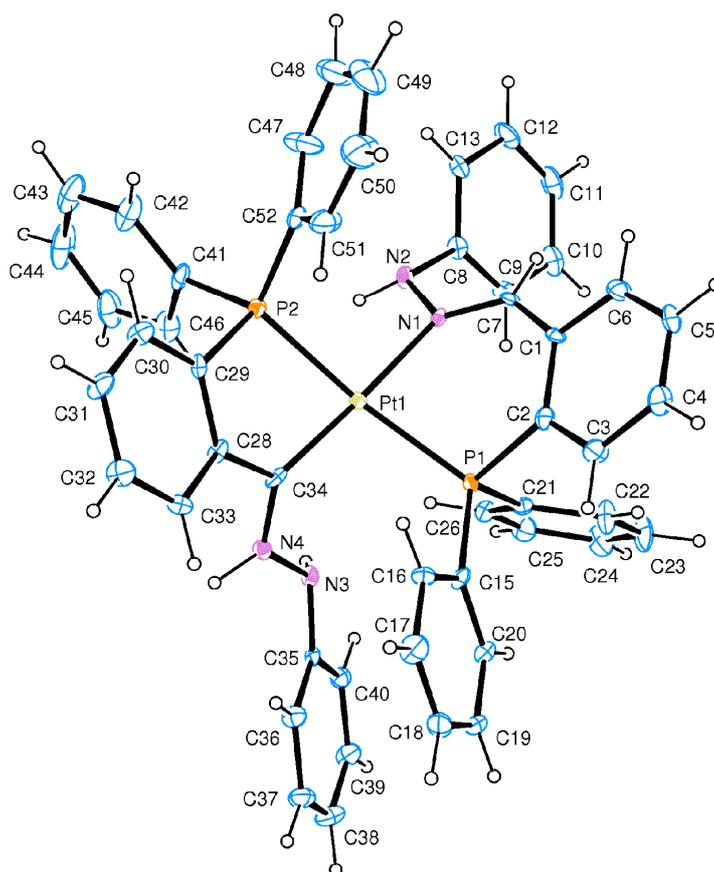


Abbildung 2-32: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **87b** mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pt1-P1 2.288(8), Pt1-P2 2.301(2), Pt1-N1 2.090(5), Pt1-C34 1.949(2), C7-N1 2.270(11), C34-N4 2.313(11), C1-C7 1.466(7), C34-C28 1.475(9), C1-C2 1.426(10), C28-C29 1.394(1), N1-N2 1.406(10), N3-N4 1.415(11), N2-C8 1.443(8), N3-C35 1.381(8), C2-P1 1.817(8), C29-P2 1.809(6), P1-C21 1.793(9).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Pt1-C34 97.6(24), P1-Pt1-N1 85.2(28), N1-Pt1-P2 96.6(6), C34-Pt1-P2 81.1(62), N1-Pt1-C34 176.9(67), P1-Pt1-P2 159.3(65), Pt1-P1-C2 102.4(52), Pt1-P2-C29 99.9(23), P1-C2-C1 119.4(55), P2-C29-C28 113.1(60), C2-C1-C7 124.6(71), C29-C28-C34 116.2(22), C1-C7-N1 125.1(60), C28-C34-Pt 119.4(47), C7-N1-Pt1 128.2(67).

Ausgewählte Torsionswinkel [°]: Pt1-N1-C7-C1 3.01(63), Pt1-C34-C28-C29 -17.2, Pt1-P1-C2-C1 -47.0(69), Pt1-P2-C29-C28 48.6(96), C7-N1-N2-C8 29.5(53), Pt1-P1-C15-C16 -47.6(56), Pt1-P2-C40-C41 -168.0(65), Pt1-P1-C21-C22 -31.4(78), Pt1-P2-C52-C51 0.952, N1-C7-C1-C2 29.56(12), P1-C2-C1-C7 1.24(10), P2-C29-C28-C34 -2.75(90).

β -Agostische Wechselwirkung[Å]: Pd1-H^{N2} 2.879(73).

Man erhält zitronengelbe blockförmige Kristalle von **87b** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **87b** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine orthorhombische Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *Pca21* an. In Abbildung 2-32 ist die Molekülstruktur von **87b** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Verbindung **87b** weist wie schon in den o. g. Fällen von M^{2+} ($M = Pd, Pt$) ebenfalls eine verzerrte tetragonal planare Struktur auf. Im Gegensatz zu **87a** koordinieren die Liganden mit ihren PPh_2 -Einheiten in *trans*-Position an das Zentralatom Platin. Wie man in Abbildung 2-32 erkennen kann koordiniert einerseits der intakte eingesetzte Ligand **PPh₂BPH** als *N,P*-Chelat unter Bildung eines sechsgliedrigen Metallazyklus. Die anderen beiden Koordinationsstellen werden allerdings von einem *C,P*-Chelatliganden besetzt, der mit Pt(II) einen Fünfring bildet. Der *C,P*-Ligand ist wie bereits im Falle von **86b** aus **PPh₂BPH** durch 1,2-*H*-Wanderung entstanden. Eine Begründung für die *trans*-Anordnung der Liganden könnte die sterische Hinderung der beiden Diphenylphosphanyl-Gruppen sein, die aufgrund des Fünfrings sich in einer *cisoiden* Position zu nahe kämen und in die *trans*-Position ausweichen. Damit verhält sich Komplex **87b** anders als **87a**. Verglichen mit außerzyklischen Bindungswinkeln am Zentralatom Platin sind die innerzyklischen Bindungswinkel N1–Pd1–P1 und C34–Pd1–P2 mit 85.2° (Sechsring) und 81.1° (Fünfring) aufgrund der unterschiedlichen Winkelspannungen der Chelatringe kleiner, aber untereinander unterschiedlich. Die *trans*-ständigen Koordinationsstellen der Liganden schließen Winkel N1–Pt1–C34 = 176.9° und P1–Pt1–P2 = 159.3° ein, was vor allem entlang der P–Pt–P-Achse eine stärkere Verzerrung der Planarität anzeigt. Betrachtet man die Torsionswinkel der Chelatsechsringe, so wird deutlich, dass hier wie im Fall von **88a** bzw. **86b** eine 2:4 Konformation im Chelatsechsring bzw. eine Envelope-Konformation im Chelatfünfring vorliegt. Im sechsgliedrigen Fall ragt Platin(II) (Pt1–P1–C2–C1 = -47.0(69)°) und das N1-Atom (N1–C7–C1–C2 = 29.56(12)°) aus der P–C–C–C-Ebene (P1–C2–C1–C7 = 1.24(10)°) heraus, im fünfgliedrigen Fall ist die Pt(II)-Spitze (Pt1–P2–C29–C28 = 48.6(96)°) gegenüber der P–C–C–C-Ebene (P2–C29–C28–C34 = -2.75(90)°) abgeknickt. Außerdem liegt eine β -agostische Wechselwirkung zwischen dem Platin(II) und dem H-Atom von N2 vor. Diese liegen folglich in *twist*- bzw. *Envelope*-Konformation vor. Die Pt–P- (2.288(8) Å bzw. 2.301(2) Å) und Pt–N- (2.090(05) Å) bzw. Pt–C-Bindungen (2.949(2) Å) liegen im erwarteten

Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Fluoratome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt. (Abbildung 2-33)

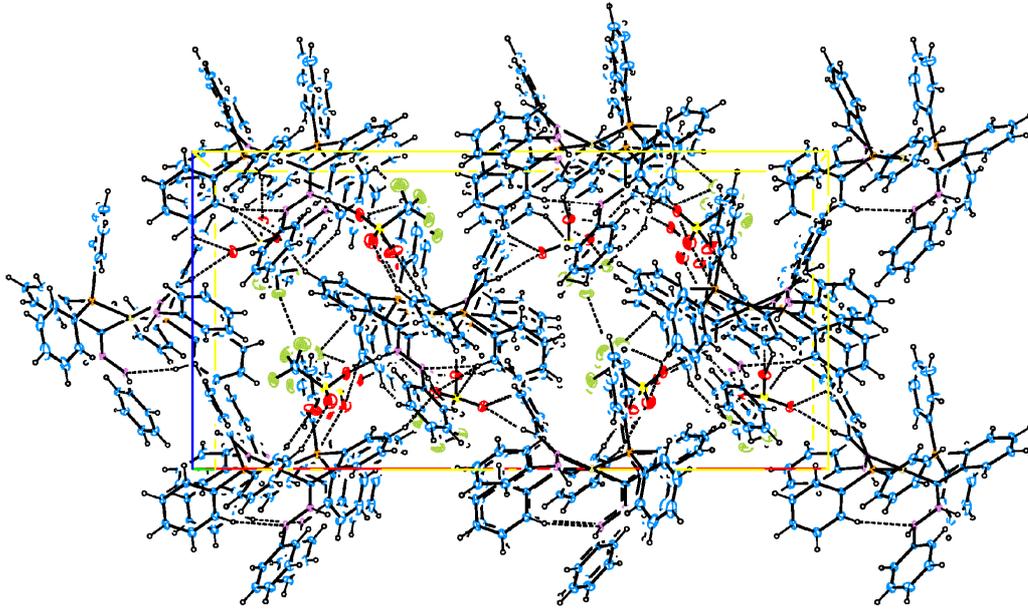


Abbildung 2-33: Elementarzelle von 87b

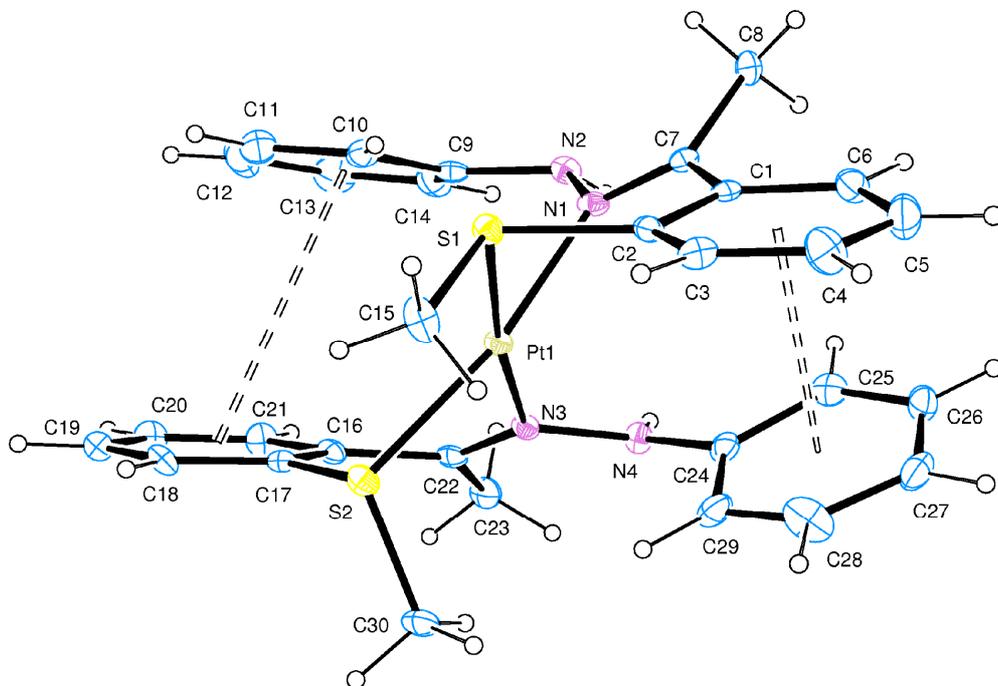


Abbildung 2-34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 89b mit einer thermischen Ellipsoidaufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%

Ausgewählte Bindungslängen [Å]:	Pt1-S1 2.255(30), Pt1-S2 2.260(63), Pt1-N1 2.076(27), Pt1-N3 2.055(56), C7-N1 2.291(23), C22-N3 2.275(24), C1-C7 1.437(29), C16-C22 1.485(23), C1-C2 1.422(32), C16-C17 1.407(18), N1-N2 1.369(18), N3-N4 1.421(24), N2-C9 1.434(37), N4-C24 1.416(17), C2-S1 1.779(20), C17-S2 1.782(26), S1-C15 1.802(23); S2-C30 1.772(18).
Ausgewählte Bindungswinkel [°]:	S1-Pt1-S2 99.1(23), N1-Pt1-S1 82.7(9) N1-Pt1-N3 91.1(23), N3-Pt1-S2 87.6(31), N1-Pt1-S2 168.6(22), S1-Pt1-N3 172.9(23), Pt1-S1-C2 96.8(22), Pt1-S2-C17 97.1(76), S1-C2-C1 118.6(93), S2-C17-C16 123.9(96), C2-C1-C7 123.9(68), C17-C16-C22 124.7(36), C1-C7-N1 123.2(88), C16-C22-N3 120.9(93), C7-N1-Pt1 124.0(68), C22-N3-Pt1 126.6(34).
Ausgewählte Torsionswinkel [°]:	Pt1-N1-C7-C1 -7.9(14), Pt1-N3-C22-C16 -10.0(94), Pt1-S1-C2-C1 54.9(80), Pt1-S2-C17-C16 46.0(14), C7-N1-N2-C9 37.9(23), C22-N3-N4-C24 30.6(16), S1-C2-C1-C7 2.63(12), S2-C17-C16-C22 0.79(13), N3-C22-C16-C17 -27.83(14), N1-C7-C1-C2 -30.61(14).
δ-Agostische Wechselwirkung[Å]:	Pd1-H ^{C2} 2.777(3).

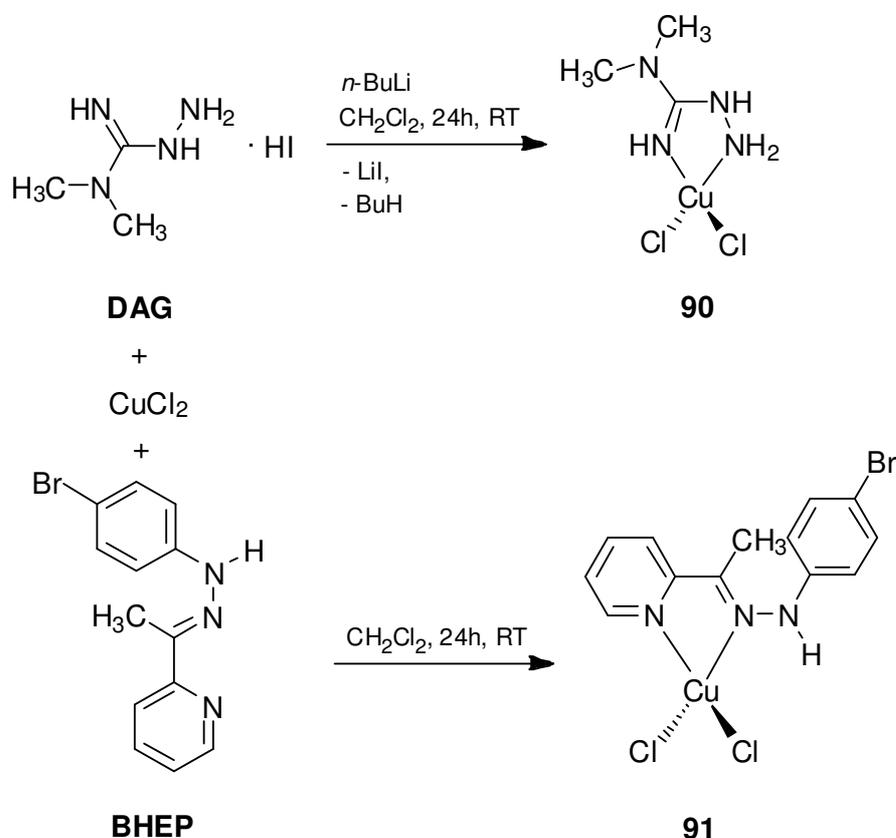
Man erhält zitronengelbe blockförmige Kristalle von **89b** durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **89b** in Dichlormethan. Die Kristalle besitzen eine triklin Elementarzelle und gehören der Raumgruppe *P*-1 an. In Abbildung 2-34 ist die Molekülstruktur von **89b** dargestellt. Die Verbindung ist an Luft mäßig stabil und wenig löslich in gering polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform und gut löslich in polaren Lösungsmitteln.

Die Molekülstruktur des Platin(II)-Komplexes **89b** ist wie erwartet verzerrt tetragonal-planar. Der intakte Ligand **MPEPH** koordiniert in beiden Fällen als *N,S*-Chelat und bildet mit Pt(II) gewellte sechsgliedrige Metallacyklen. Verglichen mit den außerzyklischen Bindungswinkeln an Platin(II) sind die innerzyklischen Winkel N1-Pt1-S1 und N3-Pt1-S2 mit 82.7° und 87.6° aufgrund der Winkelspannung kleiner als 90° und überraschenderweise unterschiedlich. Die Torsionswinkel Pt1-S1-C2-C1 und Pt1-S2-C17-C16 der sechsgliedrigen Metallazyklen betragen 54.9° und 46.0°. Betrachtet man zusätzlich noch die Torsionswinkel N3-C22-C16-C17 = -27.83(14) und N1-C7-C1-C2 = -30.61(14), so kann man erkennen, dass in beiden Chelat-Sechsringen wie auch im Fall von **88a** eine 2:4 Konformation vorliegt, bei der Pt(II) und das N_n-Atom (n = 1,3) aus der S-C-C-C-Ebene (S1-C2-C1-C7 = 2.63(12), S2-C17-C16-C22 = 0.79(13)) herausragen. Die *trans*-ständigen Koordinationsstellen der Liganden schließen Winkel N1-Pt1-S2 und S1-Pt1-N3 von ca. 170±2° ein, was für eine leicht verzerrte planare Struktur spricht. Außerdem wird eine δ-agostische Wechselwirkung von Pt(II) mit dem H-Atom von C2 festgestellt. Die Phenylringe in Verbindung **89b** stehen wie in Verbindung **86a** nahezu parallel zueinander sind und mit einem Abstand von ~3.98 Å über eine π-π-Wechselwirkung miteinander verbunden. Die Pt-N-, Pt-S- und Pt-Cl-Bindungen liegen im erwarteten Bereich. Die Pt-S- (2.255(30) Å bzw. 2.260(63) Å) und Pt-N-Bindungen (2.076(27) Å bzw. 2.055(56) Å) liegen im erwarteten Bereich. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in der Elementarzelle wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Fluor- bzw. Schwefelatome zu C-H- bzw. N-H-Atomen benachbarter Moleküle bestimmt.

Die Trifluormethylsulfonat-Anionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen 2-31, 2-32 und 2-33 nicht gezeigt.

2.2.6 Hydrazonkomplexe von Kupfer(II) 90 und 91

Bei der Synthese der Hydrazonkomplexe mit wasserfreiem Kupfer(II)chlorid wurde die Reaktionslösung von **DAG** und **BHEP** mit Cu(II)Cl_2 24 h in Dichlormethan bei RT gerührt. Um die zweizählige Koordination des Liganden **DAG** an das Kupferzentrum zu gewährleisten, wurde zur Reaktionslösung noch die Base *n*-BuLi gegeben. Das entstehende Butan entweicht der Reaktionslösung, das Lithiumiodid fällt als weißer Feststoff aus und kann somit von der überstehenden Produkt-Lösung einfach abgetrennt werden. (Schema 2-15)



Schema 2-15: Darstellung der Hydrazon-Kupfer(II)-Komplexe **90** und **91**

Die Verbindungen **90** und **91** konnten mittels Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die folgende Tabelle 2-11 zeigt die signifikanten chemischen Verschiebungen von **90** und **91** im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum.

Tabelle 2-11: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **90** und **91**

Vbdg.	^1H -NMR [ppm]		^{13}C -NMR [ppm]			
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}_q\text{-NH})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}\text{-N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}^{\text{Ar}}=\text{N}^{\text{Ar}})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$
90	3.13	-	-	-	-	175.1
91	2.87	10.52	139.9	141.2	149.6	175.5

Die ^{13}C -NMR-Verschiebung des doppelgebundenen C-Atoms aus der Hydrazoneinheit $>\text{C}=\text{N}-\text{N}-$ ist verglichen mit der des freien Hydrazons **DAG** ($\delta = 163.0$ ppm) und **BHEP** ($\delta = 165.0$ ppm) mit $\delta = 175.1$ ppm bzw. $\delta = 175.5$ ppm stark ins Tieffeld verschoben, was eine erfolgreiche bidentale Koordination des Liganden anzeigt. Verbindung **91** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum außerdem ein breites Singulett-Signal der NH-Gruppe bei 10.52 ppm. Die ^1H -Verschiebungen der Methylgruppen sind im erwarteten Bereich ($\delta = 3.13$ ppm bzw. $\delta = 2.79$ ppm). Aufgrund des paramagnetischen Cu(II) sind die Signale in den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren sehr verbreitert und nur von schwacher Intensität.

Die IR-Spektren beider Verbindungen enthalten die erwarteten Wellenzahlen der (NH)-Valenzschwingung bei 3126 cm^{-1} (**90**) und 3350 cm^{-1} (**91**). Die Banden für die symmetrischen und die asymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der CH_3 -Gruppen erscheinen im erwarteten Bereich bei 2973 cm^{-1} (**90**) und 2945 cm^{-1} (**91**) auf.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen mittels DEI-Modus zeigen in beiden Fällen den Massenpeak des entsprechenden Komplexes, aber auch dessen charakteristische Zerfallsfragmente durch sukzessive Abspaltung der Chlorido-Liganden.

EXPERIMENTELLER TEIL

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Vorbemerkungen

3.1.1 Analytik

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristallröntgenstrukturmessungen wurden auf einem Nonius Kappa CCD mit Drehanodengenerator und einem Oxford Diffraction XCalibur mit Sapphire CCD-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Kristalle wurden polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen ($T = -73 \text{ }^\circ\text{C}$, Kühlung im Stickstoffstrom) mit Lithelen®-Schliff fett oder bei luftempfindlichen Proben mit Perfluorpolyetheröl an einem Glasstab fixiert. Die Bestimmung der Raumgruppe und die Strukturlösung mittels direkter Methoden erfolgte mit den Programmen Bruker Xprep V5.1/NT © und ShelXS-97.[289] Durch Differenz-Fourier-Rechnung wurden die Strukturen verfeinert (ShelXL-97).[137] Sphärische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm Stoe X-Red 1.09 © durchgeführt. Eine Überprüfung der gewählten Raumgruppe erfolgte mit dem Programm Platon.[138] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden zum Teil berechnet und mittels eines riding-Modells isotrop verfeinert. Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit den Programmen Ortep-3 Version 2 und Schwingungsellipsoiden von 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bzw. CambridgeSoft Chem3D Pro 10.0 ©.[139] Die Abstände und Winkel wurden mit den Programmen Ortep-3 Version 2 oder Diamond 2.1c aus den entsprechenden CIF-Dateien berechnet.[139,140] Die ergänzenden kristallographischen Daten einiger Verbindungen (siehe CCDC Nummern - Anhang Röntgenstrukturanalysen) sind in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* Datenbank hinterlegt und kostenfrei unter http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Auf die Angabe

von vollständigen Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern wurde an dieser Stelle verzichtet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Heraeus Elementar Vario EI durchgeführt. Bestimmt wurden der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und in einigen Fällen der Schwefelgehalt.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Bruker IFS 66v/S (KBr) bzw. einem Jasco FT/IR-460 Plus (Diamant-ATR) aufgenommen. Feste Proben wurden entweder als KBr-Presslinge oder direkt auf einer Diamant-ATR-Zelle vermessen. KBr-Presslinge luftempfindlicher Proben wurden in einer argonbefüllten Glove-Box hergestellt und im komplett evakuierten FT-IR-Gerät gemessen (Bruker IFS 66v/S). Zur Herstellung der Presslinge wurde ausgeheiztes KBr (330 °C, 10⁻³ mbar) mit der Probe vermengt und in einem Achat-Mörser verrieben. Anschließend wurde das Gemenge in einer Pressvorrichtung mit 10 kN zu einem Pressling verdichtet. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden werden in cm^{-1} , die Bandenintensitäten mit sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) und schwach (w) angegeben. Breite Banden sind mit „br“ gekennzeichnet.

Kernresonanzspektroskopie

Für die Aufnahmen von NMR-Spektren bei RT wurden drei Geräte der Firma Jeol verwendet:

- Joel Eclipse 270
- Joel Eclipse 400

- Joel Eclipse EX400

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ wird in parts per million (ppm) angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. dessen Kohlenstoffatome. Für die ^{31}P -NMR-Spektroskopie dient 85%ige Phosphorsäure als externer Standard. Die Signalmultiplizität wird mit den Symbolen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett) und m (Multipllett) beschrieben. Etwaige Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen werden in Hertz angegeben. Verbreiterte Signale sind mit „br“ gekennzeichnet.

Lösungsmittel	CD_2Cl_2	CDCl_3	CD_3OD	CD_3CN
^1H -NMR [ppm]	5.32	7.26	3.31	1.94
^{13}C -NMR [ppm]	53.5	77.2	49.0	118.39/1.39

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem hochauflösenden Sektorenfeldgerät der Firma Jeol, Finnigan MAT 90, Modell MStation JMS 700 aufgenommen. Die Aufnahme der Probe erfolgte mittels Direktinsertion bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die FAB⁺-Spektren zur Detektion positiver oder stark polarisierter Komplexe wurden in einer NBA-Matrix aufgenommen. Die wichtigsten Signale werden in m/z mit Signal-Intensitäten (in Klammern) angegeben.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi 510 Schmelzpunktmessgerät bestimmt. Die angegebenen Temperaturen wurden nicht korrigiert.

3.1.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Reagenzien bzw. Produkten sowie Aufreinigungen von Reaktionsgemischen wurden soweit nicht anders angegeben unter Verwendung von Schlenk-Schutzgastechnik unter Argon- (Argon 4.8 bzw. 5.0, verschiedene kommerzielle Anbieter) oder Stickstoff-Schutzgas durchgeführt. Argon und Stickstoff wurden zur Entfernung von Wasserspuren durch eine mit Molekularsieb (5 Å) befüllte Säule, welches vor Verwendung im ÖPV bei 330 °C ausgeheizt wurde, sowie durch eine mit Sicapent® (Fa. Merck) befüllte Säule geleitet. Alle Umsetzungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, in Schlenkrohren mit magnetischem Rührkern und Schliffkappe, Schliffstopfen bzw. Absaugstücken mit Hahn. Das mehrmalige Ausheizen der Schlenk-Gefäße erfolgte mittels eines Heißluftföns oder eines Bunsenbrenners. Evakuieren und Fluten mit Argongas erfolgten an einer Glasvakuumlinie mit Schlauchverbindungen. Phasentrennungen bei heterogenen Reaktionsgemischen wurden entweder durch Zentrifugieren (Heraeus Instruments Cryofuge 6000i, 1000 – 1200 U/min, 20 min) und anschließendem Abpipettieren der überstehenden Lösung oder durch Filtration mittels einer Schlenkfritte (G3 oder G4) durchgeführt. Die zum Transfer der Lösungsmittel und Reagenzien benutzten Spritzen, Kanülen und Pipetten wurden zuvor mehrmals mit Argon oder Stickstoff gespült. Alle Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und wurden nicht optimiert.

3.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

Liganden

- MPTAP^[145]
- CNAP^[28]
- OPhAP^[28]

- DMATAP^[146]
- PTHPCl₂^[144]
- DAG^[147,148]
- BHEP^[149]
- PEP^[149]
- PHEA^[150]

Übergangsmetallkomplexe

- [ReBr(CO)₅] ^[141]
- [(η^6 -p-Cumol)RuCl₂]₂^[142]
- [(η^6 -C₆Me₆)RuCl₂]₂ ^[142]
- [(η^5 -C₅Me₅)RhCl₂]₂ ^[143]
- [(η^5 -C₅Me₅)IrCl₂]₂ ^[143]

Alle anderen Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben, stammten aus Beständen des Arbeitskreises oder wurden nach eigener Syntheseplanung selbst synthetisiert.

3.1.4 Vakuum

Die folgenden minimalen Drücke wurden mit den verwendeten Vakuumpumpen erzielt: KNF Neuberger Laboport Membranpumpen: Membranpumpenvakuum (MPV): 2 – 20 mbar, Vacuubrand RZ-6 Drehschieberpumpe: Ölpumpenvakuum (ÖPV) $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

3.1.5 Verwendete Lösungsmittel

Alle für die Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen benötigten trockenen Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardverfahren in einer Umlaufapparatur absolutiert und unter Argon aufbewahrt bzw. frisch abdestilliert

und sofort eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden vor dem Befüllen einer Umlaufdestille über wasserfreiem CaCl_2 destilliert bzw. über 3 Å oder 4 Å Molekularsieben vorgetrocknet.

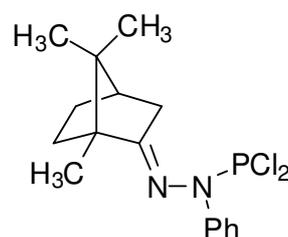
3.2 Experimente

3.2.1 Komplexierung von Azaphospholen

3.2.1.1 (*E*)-1-(Dichlorophosphanyl)-1-phenyl-2-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)hydrazin (PTHPCl₂)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[144]

M (C₁₆H₂₁Cl₂N₂P) = 343,23 g/mol



NMR:

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

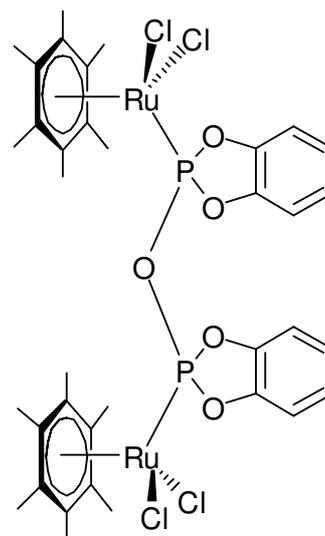
δ [ppm] = 11.1 (s), 18.3 (s), 19.3 (s), 26.8 (s), 32.4 (s),
37.2 (s), 43.7 (s), 47.8 (s), 45.4 (s), 123.4-129.3
(m, C^{arom.}), 143.8 (s, C=N).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

δ [ppm] = 149.8 (s).

3.2.1.2 [μ -2-(1*H*-Isophosphindol-2(3*H*)-yloxy)benzo[d][1,3,2]dioxaphosphol-*P*]-bis[dichlorido(η^6 -hexamethylbenzyl)ruthenium(II)] (60)

Darstellung: In einem trockenem Schlenkrohr werden 64 μ l (0.2 mmol) PTHPCl₂ und 22.02 mg (0.2 mmol) Brenzkatechin in ca. 3-4 mL Dichlormethan gelöst und etwa 24 h lang bei RT gerührt. Anschließend werden 66.85 mg (0.1 mmol) [Ru(C₆Me₆)Cl₂]₂ zugegeben und ca. 24 h lang bei RT gerührt, wobei eine rote Suspension entsteht. Von der überstehenden Lösung wird ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in möglichst wenig CH₂Cl₂ in der Wärme gelöst. Die tiefrote Lösung wird zur Kristallisation bei ca. -30°C im Kühlschrank aufbewahrt. Es entstehen einige rote Kristalle.



60

Ausbeute: 12 mg (6%)

M (C₃₈H₄₈Cl₄O₅P₂Ru₂) = 990,68 g/mol

NMR:

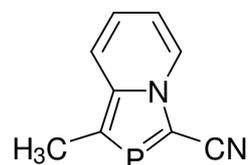
³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz):

δ [ppm] = 161.0 (d, ²J_{PP} = 111.5 Hz, 100%), 141.5 (s, 75.2%),
138.8 (s, 24.9%), 135.8 (dd, J = 166.8 Hz, J =
9.2 Hz, 33.4%), 134.2 (s, 57.8%), 11.9 (s, 44.5%),
-83.1 (s, 18.3%).

3.2.1.3 1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-3-carbonitril (CNAP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[28]

M (C₉H₇N₂P) = 174,14 g/mol



Elementaranalyse: C₉H₇N₂P (174,14)

ber.: C 62.07 H 4.05 N 16.09

gef.: C 61.89 H 3.99 N 15.48

NMR:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 399.782 MHz):

δ [ppm] = 2.57 (d, ³J_{PH} = 12.7 Hz, H^{Me}), 6.89 (m, ⁵J_{PH} = 1.1 Hz, H⁶), 7.11 (m, ⁵J_{PH} = 0.8 Hz, H⁷), 7.47 (m, ⁴J_{PH} = 1.1 Hz, H⁸), 8.00 (m, H^{o-arom.}), 8.42 (m, ⁴J_{PH} = 1.5 Hz, H⁵).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.525 MHz):

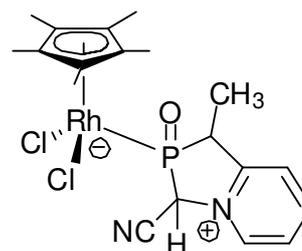
δ [ppm] = 12.7 (d, ²J_{PC} = 25.3 Hz, C^{Me}), 114.0 (C⁶), 117.4 (C⁸), 122.5 (C⁷), 127.5 (C⁵), 136.2 (C¹), 36.6 (C³), 141.6 (C⁹), 115.9 (C^{CN}).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

δ [ppm] = 165.2 (s).

3.2.1.4 Dichlorido(1-methyl-1,3*H*-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridine-2-oxo-3-carbonitril-*P*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (III) (61)

Darstellung: In einem trockenem Schlenkrohr werden 33 mg MAPCN (0.19 mmol) und 62 mg $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ (0.1 mmol) in ca. 8 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die hellrote Lösung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelrot zu erkennen ist, und anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 24 h Rühren wird von der Reaktionslösung ein Kristallisationsansatz aus Dichlormethan/*n*-Pentan durchgeführt. Es werden einzelne Kristalle erhalten.



61

Ausbeute: 15 mg (15%)

M ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPRh}$) = 516,23 g/mol

NMR:

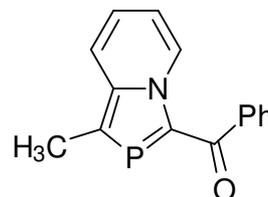
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz):

δ [ppm] = 125.0 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 163.1$ Hz, 3%), 117.2 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 161.9$ Hz, 65%), 98.8 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 180.8$ Hz, 23%).

3.2.1.5 1-Methyl-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridin-3-yl)(phenyl)-methanon (OPhAP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[28]

M (C₁₅H₁₂NOP) = 253,24 g/mol



Elementaranalyse: C₁₅H₁₂NOP (253,24)

ber.: C 71.14 H 4.78 N 5.53

gef.: C 70.89 H 4.72 N 5.49

NMR:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 399.782 MHz):

δ [ppm] = 2.75 (d, ³J_{PH} = 12.5 Hz, H^{Me}), 7.14 (m, ⁵J_{PH} = 1.1 Hz, H⁶), 7.44 (m, ⁵J_{PH} = 0.7 Hz, H⁷), 7.21 (m, H^{m,p-arom.}), 7.68 (m, H⁸), 8.00 (m, H^{o-arom.}), 10.49 (m, ⁴J_{PH} = 1.4 Hz, H⁵).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 13.1 (d, ²J_{PC} = 25.3 Hz, C^{Me}), 114.2 (C⁶), 116.3 (C⁸), 124.6 (C⁷), 127.6 (C^{m-arom.}), 129.5 (C^{o-arom.}), 130.7 (C⁵), 130.8 (C^{p-arom.}), 139.0 (C¹), 141.4 (C³), 144.7 (C⁹), 187.4 (C^{CO}).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

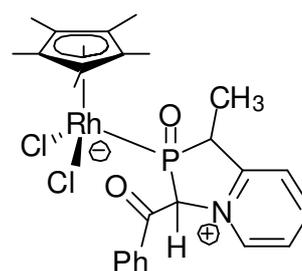
δ [ppm] = 183.6 (s).

3.2.1.6 Dichlorido(1-methyl-1,3*H*-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridin-2-oxo-3-yl-*P*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (III) (62)

Darstellung: In einem trockenem Schlenkrohr werden 53 mg **MAPP**M (0.2 mmol) und 62 mg $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ (0.1 mmol) in ca. 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die dunkelrote Lösung wird ein Tag bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach schwarzrot zu erkennen ist und anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach weiteren 24 h Rühren wird von der Reaktionslösung ein Kristallisationsansatz aus Dichlormethan/*n*-Pentan durchgeführt. Es werden rote Kristall-Plättchen erhalten.

Ausbeute: 17 mg (14%)

M ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PRh}$) = 595,32 g/mol



62

NMR:

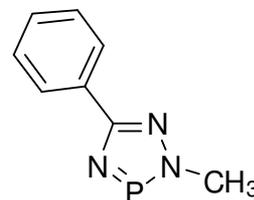
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz):

δ [ppm] = 130.7 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 157.8$ Hz, 79%), 107.2 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 153.7$ Hz, 20%), 106.4 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 165.5$ Hz, 17%).

3.2.1.7 2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3-triazaphosphol (MPTAP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[145]

M (C₈H₈N₃P) = 177,14 g/mol



Elementaranalyse: C₈H₈N₃P (177.14)

ber.: C 54.24 H 4.55 N 23.72

gef.: C 53.89 H 4.74 N 23.48

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 m, 2940 m, 2897 m, 2804 m, 1603 w, 1500 w, 1448 m, 1408 s, 1342 m, 1263 m, 1180 m, 1123 m, 1069 m, 1025 w, 929 m, 912 m, 702 s, 688 s, 586 m.

NMR: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 399.782 MHz):
 δ [ppm] = 4.07 (d, ³J_{PH} = 6.6 Hz, H_{Me}), 7.46 (m, H^{m,p}-arom.),
 8.20 (d, ⁵J_{PH} = 9.9 Hz, H^o-arom.).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 38.7 (d, ²J_{PC} = 10.0 Hz, C^{Me}), 127.2 (s, C^o-arom.),
 128.7 (s, C^m-arom.), 129.4 (s, C^p-arom.), 132.8 (d, ³J_{PC} = 5.6 Hz, C^{tert.arom.}), 166.7 (d, ²J_{PC} = 14.4 Hz, C^{tert.-Ph}).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

δ [ppm] = 180.6 (s).

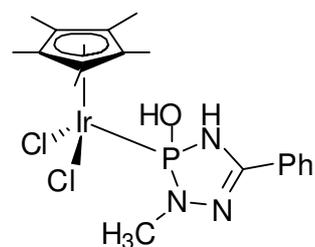
³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

δ [ppm] = 180.6 (d, ³J_{PH} = 6.6 Hz).

MS (DEI) *m/z* (%) = 177 (M, 10), 176 (M-H, 100), 133 (M-(PN), 78),
 103 (M-Ph, 4), 89 (M-Ph-Me, 9).

3.2.1.8 Dichlorido[3-methyl-5-phenyl-1*H*-1,3,4,2-triazaphosphol-2(3*H*)-ol] (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium (III) (63)

Darstellung: In einem Schlenkrohr werden 79.7 mg (0.1 mmol) $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ in ca. 2 mL CH_2Cl_2 gelöst. Zu der orangen Lösung werden 35.44 mg (0.2 mmol) **MPTAP** gegeben und diese zwei Tage bei RT gerührt. Die nun rot-orange Lösung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Aus der Reaktionslösung wird ein Kristallisationsversuch über *n*-Pentan angesetzt. Es werden einige orange farbene Kristalle erhalten.



63

Ausbeute: 19 mg (16%)

M ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{IrN}_3\text{OP}$) = 608,54 g/mol

NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 70.17 MHz):

δ [ppm] = 70.10 (s, 4.3%), 70.33 (s, 100%), 56.73 (s, 8.5%), 49.53 (d, $J = 47.18$ Hz, 10.8%), 47.56-46.32 (m, 9.0%), 45.02-43.40 (m, 11.4%), 39.31 (s, 5.8%), 19.38 (s, 4.7%), 2.8 (dt, $J = 387.49$ Hz, $J = 48.19$ Hz, 4.9%), -22.26 (t, $J = 47.18$ Hz, 8.5%), -26.63 (t, $J = 43.67$ Hz, 7.0%).

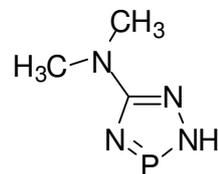
^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , 270.17 MHz):

δ [ppm] = 70.31 (d, $J = 22.09$ Hz, 100%), 56.73 (d, $J = 18.07$ Hz, 40.6%), 44.4-43.5 (m, 31.4%), 39.33 (d, $J = 23.09$ Hz, 60.9%), 19.28 (d, $J = 19.07$ Hz, 30.9%), -18.58 (s, 27.0%), -25.87 (s, 21.8%), -29.84 (s, 21.5%).

3.2.1.9 5-Dimethylamino-1,2,4,3-triazaphosphol (DMATAP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[146]

M (C₃H₇N₄P) = 130,09 g/mol



Elementaranalyse: C₃H₇N₄P (130,09)

ber.: C 27.70 H 5.42 N 43.07

gef.: C 27.89 H 5.33 N 42.89

NMR:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 399.782 MHz):

δ [ppm] = 3.21 (s, 6H, H^{Me})

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 39.1 (s, C^{Me}), 177.0 (t, ²J_{PC} = 32.1 Hz, C⁵),

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

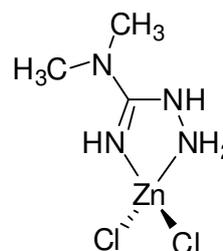
δ [ppm] = 245.4 (s).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 161.997 MHz):

δ [ppm] = 245.4 (s).

3.2.1.10 Dichlorido(dimethylaminoguanidin-*N,N'*)zink(II) (64)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 31.25 mg (0.2 mmol) (-)-Menthol und 26.02 mg (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und etwa 24 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wird trüblich-weiß. Anschließend werden 27.26 mg (0.2 mmol) ZnCl₂ zugegeben und die Lösung weitere 24 h gerührt. Anschließend wird auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und die Lösung zur Kristallisation im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Es entstehen einzelne farblose Kristalle.



64

Ausbeute: 34 mg (72%)

M (C₃H₁₀Cl₂N₄Zn) = 238,43 g/mol

Elementaranalyse: C₃H₁₀Cl₂N₄Zn (238,43)

ber.: C 15.11 H 4.23 N 23.50

gef.: C 16.03 H 4.22 N 22.15

NMR:

¹H-NMR (CD₃CN, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 2.80 (s, 6H, H^{Me}), 5.29 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR (CD₃CN, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 36.1 (s, C^{Me}), 173.0 (Cq).

MS (DEI)

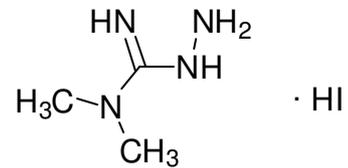
m/z (%) = 240 (M+2H, 26), 205 (M+2H-Cl, 31),
169 (M-2Cl, 22), 102 (DAG, 78).

3.2.2 Komplexierung von Hydrazonen

3.2.2.1 Dimethylaminoguanidin (DAG)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[147,148]

M (C₃H₁₁N₄) = 230,05 g/mol



Elementaranalyse: C₃H₁₁N₄ (230,05)

ber.: C 15.66 H 4.82 N 24.35

gef.: C 15.68 H 4.63 N 24.33

NMR:

¹H-NMR (CD₃OD, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 3.01 (s, 6H, H^{Me}).

¹³C-NMR (CD₃OD, 100.525 MHz):

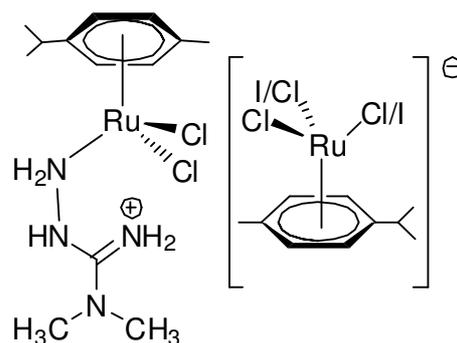
δ [ppm] = 37.07 (s, C^{Me}), 163.0 (C^q).

MS (FAB)

m/z (%) = 254 (I₂, 100), 128 (I, 50), 127 (I, 40), 102 (**DAG**, 78),
71 (**DAG-N₂**, 29).

3.2.2.2 [Dichlorido(dimethylaminoguanidin-*N*)(η^6 -*p*-cumol)ruthenium(II)]-trichlorido(η^6 -*p*-cumol)ruthenat(II) (70)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 25.5 mg **DAG** (0.11 mmol) in ca. 2 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 152.9 mg $[(\text{Cym})\text{RuCl}_2]_2$ (0.25 mmol) in etwa 2 mL trockenem Dichlormethan zugegeben und die orangene Lösung 4 Tage bei RT gerührt. Dann wird sie zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert. Anschließend wird vom roten Feststoff ein Kristallisationsversuch in Dichlormethan und *n*-Pentan angesetzt, wobei orangene Kristalle erhalten werden.



70

Ausbeute: 78 mg (85%)

M ($\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{Cl}_5\text{N}_4\text{Ru}_2$) = 750,99 g/mol

M ($\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{I}_2\text{N}_4\text{Ru}_2$) = 933,89 g/mol

NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):

δ [ppm] = 0.92 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$), 0.96 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$),
 1.02 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$), 1.13 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$),
 1.51 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$), 1.58 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me-Cum.}}$),
 2.51 (m, 2H, $\text{H}^{\text{CH-Cum.}}$), 2.9 (s, 6H, H^{Me}), 5.23 (d,
 $J = 5.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}^{\text{arom.-Cum.}}$), 5.30 (m, 2H,

H_{arom.-Cum.}), 5.42 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H_{arom.-Cum.}),
5.51 (m, 2H, H_{arom.-Cum.}), 5.60 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CD₃ Cl, 100.525 MHz):

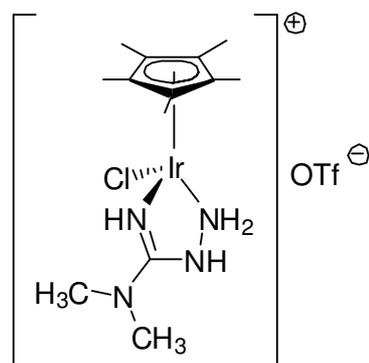
δ [ppm] = 19.8 (C^{Me-Cum.}), 19.9 (C^{Me-Cum.}), 20.5 (C^{Me-Cum.}),
20.9 (C^{Me-Cum.}), 23.2 (C^{Me-Cum.}), 23.4 (C^{Me-Cum.}),
31.5 (C^{CH-Cum.}), 31.8 (C^{Me-Cum.}), 35.4 (s, C^{Me}),
79.1 (C^{arom.}), 80.3 (C^{arom.}), 81.4 (C^{arom.}),
83.6 (C^{arom.}), 83.8 (C^{arom.}), 84 (C^{arom.}),
84.2 (C^{arom.}), 98.8 (C^{arom.}), 99.2 (C^{arom.}),
111.2 (C^{arom.}), 111.9 (C^{arom.}), 173.0 (C^q).

MS (FAB⁺) *m/z* (%) = 410 (M^{Kation}, 13), 375 (M^{Kation-Cl}, 28),
338 (M^{Kation-2Cl}, 10), 103 (L, 85).

MS (FAB⁻) *m/z* (%) = 524 (CumRuClI₂, 8), 492 (CumRuI₂, 14),
341 (CumRuCl₃, 43), 357 (RuI₂, 5),
305 (CumRuCl₂, 79), 271 (CumRuCl, 4).

3.2.2.3 [Chlorido(dimethylaminoguanidin-*N,N'*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (73)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 46 mg **DAG** (0.2 mmol) in ca. 4 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.085 mL einer 2,3M *n*-BuLi Lösung in THF (0.2 mmol) hinzuge tropft und die Reaktionslösung mit 80 mg [(C₅Me₅)IrCl₂]₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) hinzu gegeben und die Suspension weitere 24 h bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein roter Feststoff erhalten.



73

Ausbeute: 112 mg (88%)

M (C₁₅H₂₉ClF₃IrN₄O₃S) = 630,15 g/mol

Elementaranalyse: C₁₅H₂₉ClF₃IrN₄O₃S (630,15)

ber.: C 28.59 H 5.63 N 8.89

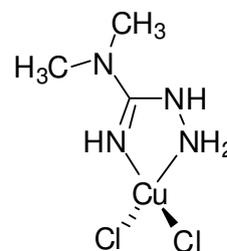
gef.: C 30.33 H 5.05 N 8.75

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3112 (s), 2917 (m), 1660 (s), 1623 (s), 1559 (m), 1453 (m), 1379 (w), 1273 (w), 1226 (w), 1153 (m), 1031 (w), 754 (w), 636 (w), 574 (w), 516 (w).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 1.61 (s, 15H, H^{MeCp^*}), 3,13 (s, 3H, H^{Me}), 7.46 (s, 2H, NH_2), 8.67 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3Cl , 100.525 MHz): δ [ppm] = 9.0 (C^{MeCp^*}), 36.61 (C^{Me}), 79.9 ($\text{C}^{\text{arom.Cp}^*}$), 175.1 ($\text{C}=\text{N}$).
MS (FAB)	m/z (%) = 481 (M^{Kation} , 9), 446 ($\text{M}^{\text{Kation-Cl}}$, 59), 363 (Cp^*IrCl , 18), 103 (L, 69), 73 (L-N_2 , 45).

3.2.2.4 Dichlorido(dimethylaminoguanidin-*N,N'*)kupfer(II) (90)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 69 mg **DAG** (0.3 mmol) in ca. 4 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 0.13 mL einer 2,3M *n*-BuLi-Lösung in THF (0.3 mmol) hinzuge tropft und die Reaktionslösung wird mit 40 mg CuCl₂ (0.3 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert. Es wird ein goldbrauner Feststoff erhalten.



90

Ausbeute: 59 mg (83%)

M (C₃H₁₀Cl₂CuN₄) = 236,59 g/mol

Elementaranalyse: C₃H₁₀Cl₂CuN₄ (236,59)

ber.: C 15.23 H 4.26 N 23.68

gef.: C 16.23 H 4.89 N 23.91

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3126 (s), 2973 (s), 1612 (s), 1542 (m), 1412 (m), 1367 (w), 1296 (w), 1024 (w), 1002 (w), 546 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 3,25 (br, s, 3H, H^{Me}), 6,61 (br, s, 2H, NH₂),
 7,44 (br, s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 39.2 (C^{Me}), 175.1 (C^{tert.}).

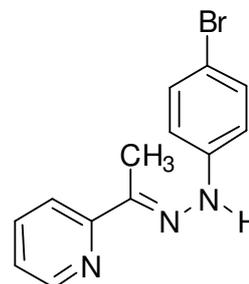
MS (DEI) m/z (%) = 234 (M-2H, 45), 199 (M-Cl, 100), 165 (M-2Cl, 10),
 103 (L, 26), 73 (L-N₂, 19).

3.2.2.5 2-(1-(2-(4-Bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin (BHEP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[149]

Ausbeute: 86%

M (C₁₃H₁₂BrN₃) = 290,16 g/mol



Elementaranalyse: C₁₃H₁₂BrN₃ (290,16)

ber.: C 53.81 H 4.17 N 14.48

gef.: C 53.60 H 4.12 N 14.34

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3045 (w), 1615 (w), 1591 (m), 1512 (m), 1485 (s), 1443 (m), 1355 (w), 1299 (m), 1249 (s), 1160 (s), 1068 (m), 1036 (w), 943 (w), 857 (w), 834 (m), 809 (m), 764 (s), 728 (w), 622 (w), 570 (w).

NMR: ¹H-NMR (CD₃CN, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.84 (s, 3H, H^{Me}), 7.01 (d, 2H, J_{HH} = 8,91 Hz, H^{arom.}), 7.53 (t, 1H, J_{HH} = 6,53, H^{arom.}), 7.77 (t, 1H, J_{HH} = 7,42, H^{arom.}), 8.41 (d, 1H, J_{HH} = 7,42 Hz, H^{arom.}), 8.44 (d, 2H, J_{HH} = 8,91 Hz, H^{arom.}), 8.96 (d, 1H, J_{HH} = 6,53 Hz, H^{arom.}), 9.64 (s, br, 1H, NH),.

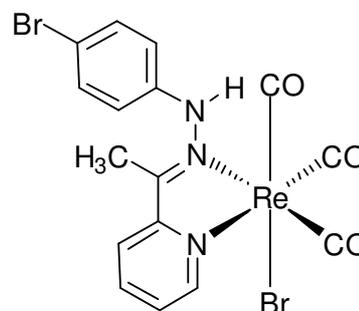
¹³C-NMR (CD₃CN, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 10.2 (C^{Me}), 91.7 (C^{arom.}), 119.3 (C^{arom.}), 122.5 (C^{arom.}), 125.2 (C^{arom.}), 126.5 (C^{arom.}), 132.2 (C^{arom.}), 139.9 (N-C^{arom.}), 142.5 (N=C), 147.4 (N-C^{arom.}), 156.0 (N=C^{arom.}).

MS (DEI) m/z (%) = 290 (M, 100), 154 (Ph-Br, 35), 136 (M-PhBr, 51), 107 (29), 89 (12), 77 (6), 57 (5).

3.2.2.6 Bromido-tricarbonyl(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)rhenium(I) (65)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 58 mg **BHEP** (0.2 mmol) in ca. 8 mL trockenem Toluol gelöst und mit 81 mg $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ (0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert. Es wird ein helloranger Feststoff erhalten.



65

Ausbeute: 101 mg (79%)

M ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Re}$) = 640,30 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Re}$ (640,30)

ber.: C 30.01 H 1.89 N 6.56

gef.: C 30.23 H 1.91 N 6.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3121 (w), 2018 (vs), 1929 (vs), 1897 (vs), 1641 (m), 1523 (m), 1509 (m), 1421 (m), 1409 (m), 1389 (w), 1260 (s), 844 (w), 717 (s), 693 (w), 562 (w), 529 (m).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.88 (s, 3H, H^{Me}), 7.12 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8,03$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.64 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,76$, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.97 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8,03$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.12 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,76$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.42 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,42$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.68 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,42$, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 9.61 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

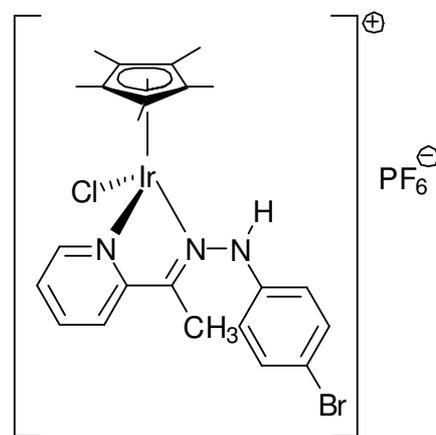
δ [ppm] = 9.5 (C^{Me}), 96.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 116.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),

118.9 (C_{arom.}), 126.7 (C_{arom.}), 128.8 (C_{arom.}),
130.4 (C_{arom.}), 140.0 (C_{q.}-NH),
162.7 (N_{arom.}-C_{arom.}), 163.1 (N_{arom.}-C_{arom.}),
165.5 (C=N).

MS (DEI) *m/z* (%) = 638 (M-2H, 20), 559 (M-Br, 65), 504 (M-2CO-Br,
15), 475 (M-3CO-Br, 25), 289 (L, 31), 171
(Br-Ph-NH₂, 15), 154 (Ph-Br, 12), 93 (10), 77 (24),
61 (19).

3.2.2.7 [Chlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]hexafluorophosphat (74)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 58 mg **BHEP** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zu der roten Lösung 33 mg NH_4PF_6 (0.2 mmol) gegeben und die Suspension weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein rotoranger Feststoff erhalten.



74

Ausbeute: 123 mg (75%)

M ($C_{24}H_{31}BrClF_6IrN_3P$) = 814,06 g/mol

Elementaranalyse: $C_{24}H_{31}BrClF_6IrN_3P$ (814,06)

ber.: C 35.41 H 3.84 N 5.16

gef.: C 34.74 H 3.66 N 4.97

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3232 (w), 2963 (m), 1922 (s), 1680 (s), 1479 (w), 1377 (w), 1262 (s), 1097 (m), 1033 (m), 804 (s), 615 (w).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.58 (s, 15H, H^{Cp^*}), 2.79 (s, 3H, H^{Me}), 7.28 (d, 2H, $J_{HH} = 8,59$ Hz, $H^{arom.}$), 7.40 (d, 2H, $J_{HH} = 8,59$ Hz, $H^{arom.}$), 7.70 (t, 1H, $J_{HH} = 6.32$, $H^{arom.}$), 7.99 (d, 1H,

$J_{\text{HH}} = 7,42 \text{ Hz}$, $H_{\text{arom.}}$), 8.08 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.42$, $H_{\text{arom.}}$), 8.64 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,32 \text{ Hz}$, $H_{\text{arom.}}$), 10.52 (s, br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

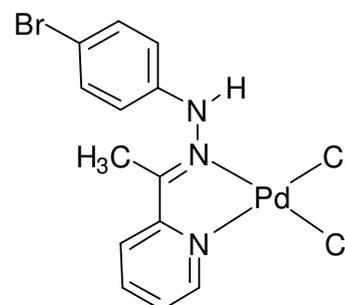
δ [ppm] = 8.7 (C^{Me}), 9.4 (C^{MeCp^*}), 86.3 ($\text{C}^{\text{arom.Cp}^*}$), 90.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 114.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 117.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 126.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 132.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 139.9 ($\text{HN-C}^{\text{arom.}}$), 142.2 ($\text{N}^{\text{arom.-C}^{\text{arom.}}}$), 150.6 ($\text{N}^{\text{arom.=C}^{\text{arom.}}}$), 165.5 ($\text{N=C}^{\text{arom.}}$).

MS (FAB)

m/z (%) = 652 (M^{Kation} , 50), 482 ($\text{M}^{\text{Kation-Cl-Cp}^*}$, 10), 363 (Cp^*IrCl , 100), 290 (L, 10), 154 (Ph-Br, 95), 136 (L-PhBr, 85), 107 (19), 89 (39), 73 (68).

3.2.2.8 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)-palladium(II) (80a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 29 mg **BHEP** (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.



80a

Ausbeute: 40 mg (86%)

M (C₁₃H₁₂BrCl₂N₃Pd) = 467,48 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂BrCl₂N₃Pd (467,48)

ber.: C 33.40 H 2.59 N 8.99

gef.: C 32.24 H 2.46 N 8.45

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3228 (w), 2963 (w), 1650 (m), 1563 (m), 1554 (m), 1521 (m), 1479 (m), 1450 (w), 1403 (w), 1260 (s), 1160 (w), 1089 (s), 854 (w), 787 (s), 748 (m), 690 (w), 591 (w), 526 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.83 (s, 3H, H^{Me}), 7.42 (d, 2H, J_{HH} = 8,32 Hz, H^{arom.}), 7.83 (t, 1H, J_{HH} = 6.36, H^{arom.}), 8.06 (d, 2H, J_{HH} = 8,32 Hz, H^{arom.}), 8.41 (d, 1H, J_{HH} = 6,36 Hz, H^{arom.}), 8.62 (d, 1H, J_{HH} = 7,41 Hz, H^{arom.}), 8.71 (t, 1H, J_{HH} = 7.41, H^{arom.}), 9.11 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

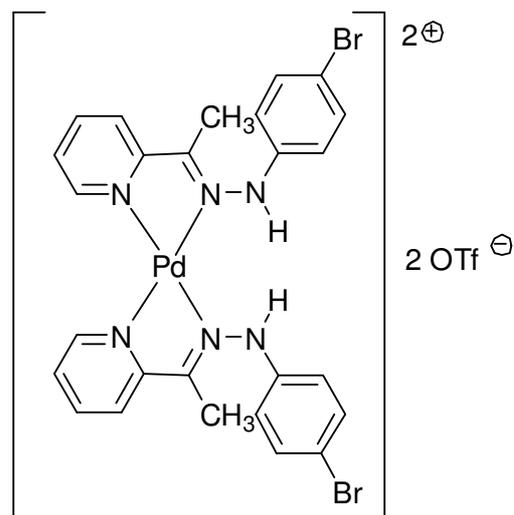
δ [ppm] = 8.9 (C^{Me}), 91.2 (C^{arom.}), 113.4 (C^{arom.}), 117.4 (C^{arom.}), 126.1 (C^{arom.}), 129.9 (C^{arom.}),

131.2 (C_{arom.}), 141.1 (N-C_{arom.}), 143.7 (N=C),
154.4 (N-C_{arom.}), 157.2 (N=C_{arom.}).

MS (DEI) *m/z* (%) = 466 (M-2H, 5), 431 (M-HCl, 9), 495 (M-2HCl, 15),
289 (L, 31), 171, (Br-Ph-NH₂, 36), 154 (Ph-Br, 100),
93 (28), 77 (25), 65 (19).

3.2.2.9 [Bis(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)-platin(II)]bistrifluormethylsulfonat (81a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 58 mg **BHEP** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zu der gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und diese weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert. Es wird ein zitronengelber Feststoff erhalten.

**81a**

Ausbeute: 83 mg (85%)

M (C₂₈H₂₄Br₂F₆N₆O₆PdS₂) = 984,88 g/mol

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄Br₂F₆N₆O₆PdS₂ (984,88)

ber.: C 34.15 H 2.46 N 8.53

gef.: C 33.45 H 2.36 N 8.41

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3231 (w), 2923 (w), 1599 (s), 1514 (m), 1501 (w), 1480 (m), 1443 (w), 1268 (m), 1221 (m), 1164 (w), 1039 (w), 811 (m), 757 (w), 711 (m), 638 (w), 571 (w), 516 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 2.77 (s, 6H, H^{Me}), 7.45 (d, 4H, J_{HH} = 8,01 Hz,

H^{arom.}), 7.89 (t, 2H, J_{HH} = 6.52, H^{arom.}), 8.26 (d, 4H, J_{HH} = 8,01 Hz, H^{arom.}), 8.48 (d, 2H, J_{HH} = 6,52 Hz, H^{arom.}), 8.82 (d, 2H, J_{HH} = 7,80 Hz, H^{arom.}), 8.99 (t, 2H, J_{HH} = 7.80, H^{arom.}), 10.31 (s, br, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

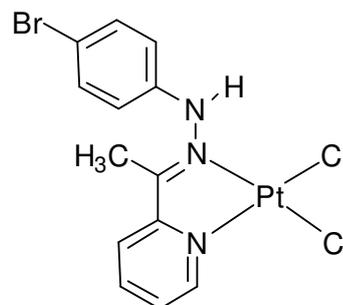
δ [ppm] = 9.4 (C^{Me}), 90.1 (C^{arom.}), 112.4 (C^{arom.}), 115.8 (C^{arom.}), 125.6 (C^{arom.}), 127.7 (C^{arom.}), 130.2 (C^{arom.}), 140.6 (N-C^{arom.}), 141.3 (N=C), 153.6 (N-C^{arom.}), 156.9 (N=C^{arom.}).

MS (FAB)

m/z (%) = 687 (M^{Kation+H}, 23), 394 (M^{Kation-L}, 11), 289 (L, 46), 171, (Br-Ph-NH₂, 28), 154 (Ph-Br, 100), 93 (18), 77 (15), 65 (9).

3.2.2.10 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)-platin(II) (**80b**)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 29 mg **BHEP** (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es werden einige einzelne Kristalle erhalten eines gelben Feststoffs der Verbindung **80b** erhalten.

**80b**

Ausbeute: 43 mg (77%)

M (C₁₃H₁₂BrCl₂N₃Pt) = 556,14 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂BrCl₂N₃Pt (556,14)

ber.: C 28.08 H 2.17 N 7.56

gef.: C 28.34 H 2.26 N 7.93

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3240 (w), 2928 (w), 1620 (m), 1591 (m), 1558 (m), 1529 (m), 1484 (m), 1448 (w), 1400 (w), 1261 (s), 1164 (w), 1097 (s), 866 (w), 799 (s), 758 (m), 695 (w), 593 (w), 506 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.81 (s, 3H, H^{Me}), 7.44 (d, 2H, J_{HH} = 8,31 Hz, H^{arom.}), 7.79 (t, 1H, J_{HH} = 6.23, H^{arom.}), 8.06 (d, 2H, J_{HH} = 8,31 Hz, H^{arom.}), 8.49 (d, 1H, J_{HH} = 6,23 Hz, H^{arom.}), 8.52 (d, 1H, J_{HH} = 7,71 Hz, H^{arom.}), 8.61 (t, 1H, J_{HH} = 7.71, H^{arom.}), 9.01 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

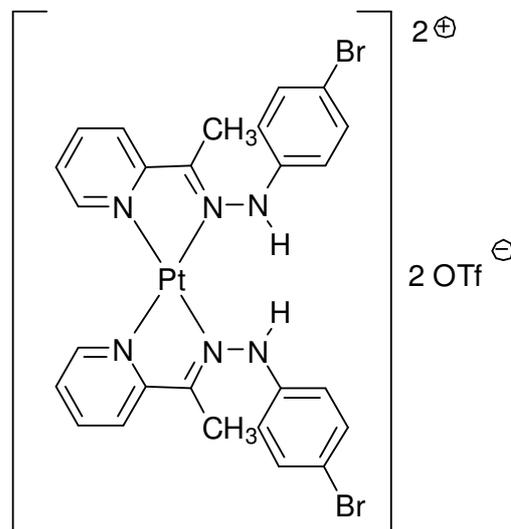
δ [ppm] = 8.9 (C^{Me}), 91.3 (C^{arom.}), 113.5 (C^{arom.}),

118.4 (C_{arom.}), 127.5 (C_{arom.}), 128.5 (C_{arom.}),
133.3 (C_{arom.}), 140.9 (N-C_{arom.}), 141.2 (N=C),
152.4 (N-C_{arom.}), 157.1 (N=C_{arom.}).

MS (DEI) *m/z* (%) = 554 (M-2H, 1), 519 (M-HCl, 6), 484 (M-2HCl, 4),
289 (L, 12), 171, (Br-Ph-NH₂, 33), 154 (Ph-Br, 28),
93 (31), 77 (22), 65 (20), 36 (100).

3.2.2.11 [Bis(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)- platin(II)]bistrifluormethylsulfonat (81b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 58 mg **BHEP** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zu der gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und diese weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit *n*-Hexan digeriert. Es wird ein zitronengelber Feststoff erhalten.



81b

Ausbeute: 66 mg (61%)

M (C₂₈H₂₄Br₂F₆N₆O₆PtS₂) = 1073,53 g/mol

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄Br₂F₆N₆O₆PtS₂ (1073,53)

ber.: C 31.33 H 2.25 N 7.83

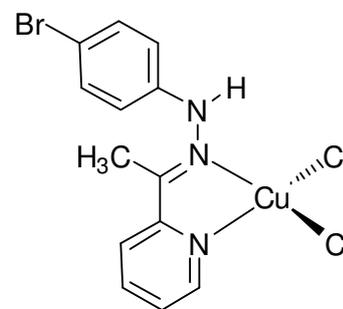
gef.: C 31.20 H 2.12 N 7.55

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3211 (w), 2922 (w), 1620 (m), 1591 (m), 1558 (m), 1529 (m), 1484 (m), 1448 (w), 1271 (w), 1225 (s), 1164 (w), 1037 (s), 866 (w), 799 (s), 758 (m), 639 (w), 574 (w), 516 (m).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 2.81 (s, 3H, H^{Me}), 7.44 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8,31$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.79 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,23$, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.06 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8,31$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.49 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6,23$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.52 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,71$ Hz, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.61 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7,71$, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 10.22 (s, br, 1H, NH).
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz): δ [ppm] = 8.9 (C^{Me}), 91.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 113.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 118.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 127.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 140.8 ($\text{N-C}^{\text{arom.}}$), 143.5 (N=C), 152.8 ($\text{N-C}^{\text{arom.}}$), 159.8 ($\text{N=C}^{\text{arom.}}$).
MS (FAB)	m/z (%) = 554 ($\text{M}^{\text{Kation-2H}}$, 1), 519 ($\text{M}^{\text{Kation-HCl}}$, 6), 484 ($\text{M}^{\text{Kation-2HCl}}$, 4), 289 (L, 12), 171 (Br-Ph-NH_2 , 33), 54 (Ph-Br , 28), 93 (31), 77 (22), 65 (20), 36 (100).

3.2.2.12 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-(4-bromophenyl)hydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*-kupfer(II) (91)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 29 mg **BHEP** (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 27 mg CuCl₂ (0.2 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein orangebrauner Feststoff erhalten.



91

Ausbeute: 79 mg (93%)

M (C₁₃H₁₂BrCl₂CuN₃) = 424,61 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂BrCl₂CuN₃ (424,61)

ber.: C 36.77 H 2.85 N 9.90

gef.: C 35.54 H 2.79 N 9.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3350 (s), 2945 (m), 1582 (s), 1481 (s), 1430 (m), 1399 (m), 1333(w), 1310 (w), 1261 (w), 1238 (w), 1173 (w), 1156 (w), 1116 (w), 1101 (w), 1085 (m), 1067 (m), 1011 (m), 952 (w), 813 (m), 767 (m), 752 (m), 666 (w), 634 (w).

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 2.87 (s, 3H, H^{Me}), 6.89 (br, d, 2H, J_{HH} = 8,01 Hz, H^{arom.}), 7.44 (br, t, 1H, J_{HH} = 6.83, H^{arom.}), 7.97 (br, t, 1H, J_{HH} = 7.72, H^{arom.}), 8.26 (br, d, 1H, J_{HH} = 7,72 Hz, H^{arom.}), 8.50 (br, d, 2H, J_{HH} = 8,01 Hz, H^{arom.}), 8.96 (br, d, 1H, J_{HH} = 6,83 Hz, H^{arom.}), 10.25 (br, s, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 9.0 (C^{Me}), 89.7 (C^{arom.}), 118.6 (C^{arom.}),
120.3 (C^{arom.}), 125.6 (C^{arom.}), 125.9 (C^{arom.}),
133.7 (C^{arom.}), 139.9 (N-C^{arom.}), 141.2 (N=C),
149.6 (N-C^{arom.}), 175.5 (N=C^{arom.}).

MS (DEI)

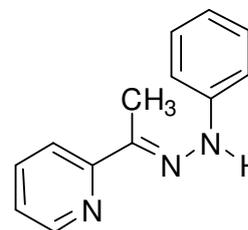
m/z (%) = 423 (M-H, 4), 391 (M-Cl, 19), 353 (M-2Cl, 1),
290 (L, 30), 154 (Ph-Br, 100), 136 (L-PhBr, 70),
107 (19), 89 (15), 77 (8), 57 (5).

3.2.2.13 2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)pyridin (PEP)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[149]

Ausbeute: 83%

M (C₁₃H₁₃N₃) = 211,11 g/mol



Elementaranalyse: C₁₃H₁₃N₃ (211,11)

ber.: C 73.91 H 6.20 N 19.89

gef.: C 74.01 H 6.32 N 20.01

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3096 (w), 1597 (m), 1562 (s), 1493 (m), 1472 (s), 1429 (m), 1364 (w), 1337 (w), 1289 (m), 1251 (s), 1149 (s), 1106 (w), 1082 (m), 1071 (m), 1024 (w), 997 (m), 964 (w), 892 (w), 836 (w), 785 (m), 769 (w), 753 (s), 694 (w), 655 (w), 572 (w).

NMR: ¹H-NMR (CD₃CN, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.38 (s, 3H, H^{Me}), 6.99 (t, 1H, J_{HH} = 7.74, *p*-H^{arom.}), 7.12 (t, 2H, J_{HH} = 7.74, *m*-H^{arom.}), 7.64 (d, 2H, J_{HH} = 7.91, *o*-H^{arom.}), 8.02 (t, 1H, J_{HH} = 5.89, H^{pyrid.}), 8.32 (d, 1H, J_{HH} = 6.83, H^{pyrid.}), 8.63 (t, 1H, J_{HH} = 6.83, H^{pyrid.}), 8.99 (d, 1H, J_{HH} = 5.89, H^{pyrid.}), 9.48 (s, 1H, NH).

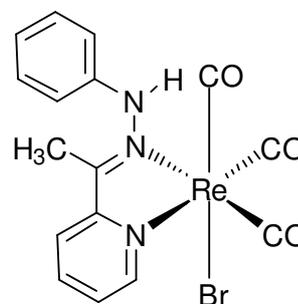
¹³C-NMR (CD₃CN, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 11.1 (C^{Me}), 112.7 (C^{arom.}), 119.7 (C^{arom.}), 122.8 (C^{arom.}), 125.9 (C^{arom.}), 128.1 (C^{arom.}), 138.3 (C^{arom.}), 141.3 (N-C^{arom.}), 143.4 (N=C), 147.6 (N-C^{arom.}), 154.3 (N=C^{arom.}).

MS (DEI) *m/z* (%) = 211 (M, 100), 194 (M-CH₃, 32), 133 (M-Ph), 106 (Ph-NH-NH₂, 51), 78 (29), 65 (12).

3.2.2.14 Bromido-tricarbonyl(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*-rhenium(I) (66)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 42 mg PEP (0.2 mmol) in ca. 8 mL trockenem Toluol gelöst und mit 81 mg $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ (0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei 80 °C unter Rückflussbedingungen gerührt. Anschließend wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein hellgelber Feststoff erhalten.



66

Ausbeute: 106 mg (94%)

M ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{Re}$) = 564,43 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{Re}$ (564,43)

ber.: C 34.05 H 2.86 N 7.44

gef.: C 32.55 H 2.64 N 7.21

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3121 (w), 2010 (vs), 1933 (vs), 1893 (vs), 1621 (m), 1533 (m), 1504 (w), 1421 (m), 1251 (w), 1210 (s), 1061 (m), 916 (w), 715 (w), 690 (m), 561 (m).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.78 (s, 3H, H^{Me}), 6.87 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.42$, $p\text{-H}^{\text{arom.}}$), 7.34 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.42$, $m\text{-H}^{\text{arom.}}$), 7.72 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.66$, $o\text{-H}^{\text{arom.}}$), 8.13 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.78$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 8.58 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.25$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 8.78 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.25$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 9.03 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.78$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 11.41 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

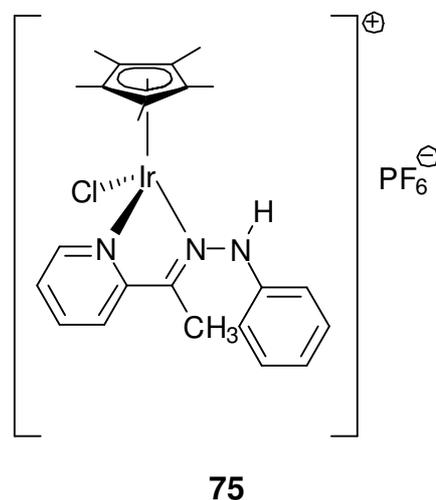
δ [ppm] = 10.88 (C^{Me}), 116.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 122.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),

124.1 (C^{arom.}), 126.1 (C^{arom.}), 128.9 (C^{arom.}),
139.9 (C^{arom.}), 145.6 (C_q-NH), 160.8 (N^{arom.}-C^{arom.}),
161.2 (N^{arom.}-C^{arom.}), 166.8 (C=N).

MS (DEI) *m/z* (%) = 560 (M, 40), 482 (M-Br, 100), 426 (M-2CO-Br, 11),
398 (M-3CO-Br, 24), 212 (L, 33), 89 (14), 57 (4).

3.2.2.15 [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin- N,N')iridium(III)]hexafluorophosphat (75)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 42 mg PEP (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zu der roten Lösung 33 mg NH_4PF_6 (0.2 mmol) gegeben. Nach weiteren 24h Rühren wird die überstehende Lösung dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein rotoranger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 133 mg (90%)

M ($C_{24}H_{32}ClF_6IrN_3P$) = 735,17 g/mol

Elementaranalyse: $C_{24}H_{32}ClF_6IrN_3P$ (735,17)

ber.: C 39.21 H 4.39 N 5.72

gef.: C 39.69 H 4.43 N 5.48

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3230 (w), 2895 (m), 1928 (s), 1528 (w), 1497 (m), 1475 (m), 1446 (w), 1377 (w), 1346 (w), 1312 (w), 1259 (m), 1163 (w), 1080 (w), 1028 (w), 992 (w), 869 (w), 771 (m), 779 (m), 697 (m), 656 (w), 619 (w), 576 (w), 530 (w).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.51 (s, 15H, H^{MeCp^*}), 2.99 (s, 3H, H^{Me}), 6.90 (t,

1H, $J_{\text{HH}} = 7.42$, *p*-H_{arom.}), 7.24 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.42$, *m*-H_{arom.}), 7.56 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.72$, *o*-H_{arom.}), 7.63 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.94$, H_{pyrid.}), 7.95 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.12$, H_{pyrid.}), 8.03 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.12$, H_{pyrid.}), 8.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.94$, H_{pyrid.}), 12.11 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

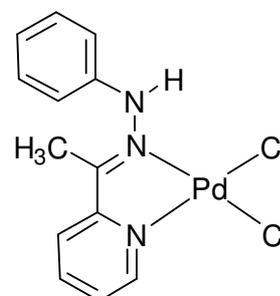
δ [ppm] = 8.7 (C^{Me}Cp*), 18.0 (C^{Me}), 90.3 (C_{arom.}Cp*), 116.5 (C_{arom.}), 121.2 (C_{arom.}), 125.7 (C_{arom.}), 127.8 (C_{arom.}), 128.9 (C_{arom.}), 139.8 (C_{arom.}), 143.7 (N-C_{arom.}), 146.1 (N_{arom.}-C_{arom.}), 156.4 (N_{arom.}=C_{arom.}), 166.9 (N=C_{arom.}).

MS (FAB)

m/z (%) = 574 (M^{Kation}, 100), 539 (M^{Kation}-HCl, 5), 363 (Cp*IrCl, 30), 212 (L, 20), 154 (Matrix, 66), 136 (Matrix, 45), 89 (21), 57 (5).

3.2.2.16 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin *N,N'*)-palladium(II) (82a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 21 mg PEP (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.



82a

Ausbeute: 40 mg (86%)

M (C₁₃H₁₃Cl₂N₃Pd) = 388,59 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₃Cl₂N₃Pd (388,59)

ber.: C 40.18 H 3.37 N 10.81

gef.: C 41.43 H 3.60 N 11.06

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3310 (w), 2950 (w), 2324 (w), 1621 (m), 1578 (m), 1524 (w), 1456(w), 1411 (m), 1281 (w), 1219 (s), 1150 (s), 1081 (s), 715 (s), 690 (s), 561 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.64 (s, 3H, H^{Me}), 6.98 (t, 1H, J_{HH} = 7.24, *p*-H^{arom.}), 7.25 (t, 2H, J_{HH} = 7.24, *m*-H^{arom.}), 7.81 (d, 2H, J_{HH} = 7.62, *o*-H^{arom.}), 8.33 (t, 1H, J_{HH} = 6.14, H^{pyrid.}), 8.62 (d, 1H, J_{HH} = 6.81, H^{pyrid.}), 8.73 (t, 1H, J_{HH} = 6.81, H^{pyrid.}), 8.98 (d, 1H, J_{HH} = 6.14, H^{pyrid.}), 10.11 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

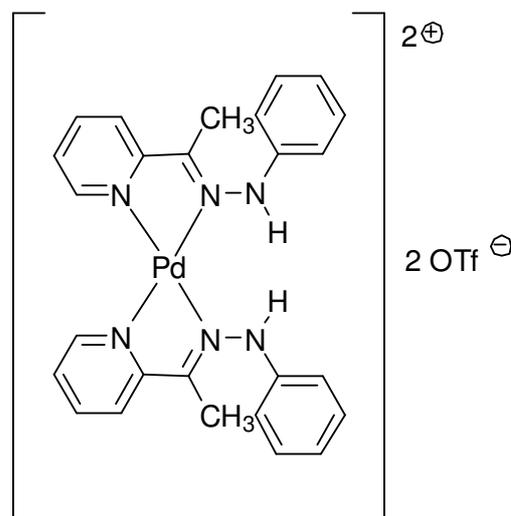
δ [ppm] = 11.4 (C^{Me}), 118.5 (C^{arom.}), 121.5 (C^{arom.}), 123.6 (C^{arom.}), 125.4 (C^{arom.}), 128.5 (C^{arom.}),

139.4 (C_{arom.}), 141.2 (N-C_{arom.}), 144.1 (N=C),
146.2 (N-C_{arom.}), 154.4 (N=C_{arom.}).

MS (DEI) *m/z* (%) = 388 (M, 4), 353 (M-Cl, 8), 317 (M-2Cl),
212 (L, 100), 154 (Matrix, 75), 136 (Matrix, 46),
89 (14), 57 (9).

3.2.2.17 [Bis(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)palladium(II)]bis-trifluormethylsulfonat (83a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 42 mg PEP (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zu der gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein zitronengelber Feststoff erhalten.



83a

Ausbeute: 75 mg (90%)

M (C₂₈H₂₆F₆N₆O₆PdS₂) = 827,08g/mol

Elementaranalyse: C₂₈H₂₆F₆N₆O₆PdS₂ (827,08)

ber.: C 40.66 H 3.17 N 10.16

gef.: C 40.61 H 3.12 N 10.05

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3289 (w), 2941 (w), 2324 (w), 1621 (m), 1578 (m), 1524 (w), 1456(w), 1411 (m), 1266 (w), 1220 (s), 11620 (s), 1031 (s), 755 (s), 639 (s), 571 (m), 515 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 2.65 (s, 3H, H^{Me}), 6.98 (t, 1H, J_{HH} = 7.24, *p*-H^{arom.}),

7.25 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.24$, $m\text{-H}^{\text{arom.}}$), 7.81 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.62$, $o\text{-H}^{\text{arom.}}$), 8.33 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.14$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 8.62 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.81$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 8.73 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.81$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 8.98 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.14$, $\text{H}^{\text{pyrid.}}$), 10.78 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

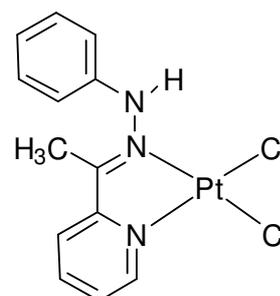
δ [ppm] = 11.4 (C^{Me}), 118.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 121.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 125.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 139.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 141.2 ($\text{N-C}^{\text{arom.}}$), 144.1 (N=C), 146.3 ($\text{N-C}^{\text{arom.}}$), 154.4 ($\text{N=C}^{\text{arom.}}$).

MS (FAB)

m/z (%) = 528 (M^{Kation} , 41), 317 ($\text{M}^{\text{Kation-L}}$, 22), 212 (L, 100), 154 (Matrix, 25), 136 (Matrix, 15), 89 (14), 57 (9).

3.2.2.18 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)platin(II) (82b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 21 mg PEP (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und mit *n*-Pentan für einen Kristallisationsansatz überschichtet, wobei ein gelber Feststoff entsteht.

**82b**

Ausbeute: 43 mg (77%)

M (C₁₃H₁₃Cl₂N₃Pt) = 477,25 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₃Cl₂N₃Pt (477,25)

ber.: C 32.72 H 2.75 N 8.80

gef.: C 32.14 H 2.81 N 8.88

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3287 (w), 2936 (w), 2360 (w), 1598 (m), 1563 (w), 1473 (w), 1430 (m), 1291 (w), 1249 (s), 1152 (s), 1083 (s), 705 (s), 693 (s), 571 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.64 (s, 3H, H^{Me}), 6.93 (t, 1H, J_{HH} = 7.42, *p*-H^{arom.}), 7.32 (t, 2H, J_{HH} = 7.42, *m*-H^{arom.}), 7.91 (d, 2H, J_{HH} = 7.72, *o*-H^{arom.}), 8.27 (t, 1H, J_{HH} = 5.64, H^{pyrid.}), 8.52 (d, 1H, J_{HH} = 6.53, H^{pyrid.}), 8.83 (t, 1H, J_{HH} = 6.53, H^{pyrid.}), 9.51 (d, 1H, J_{HH} = 5.64, H^{pyrid.}), 10.32 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

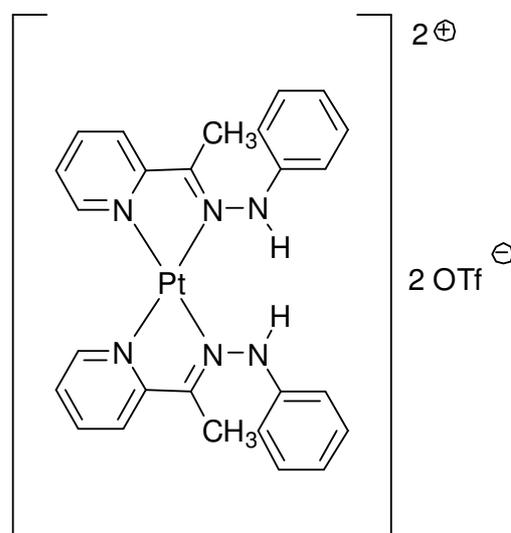
δ [ppm] = 10.1 (C^{Me}), 113.5 (C^{arom.}), 121.7 (C^{arom.}),
122.8 (C^{arom.}), 127.3 (C^{arom.}), 129.4 (C^{arom.}),
138.8 (C^{arom.}), 140.3 (N-C^{arom.}), 146.6 (N=C),
148.9 (N-C^{arom.}), 155.3 (N=C^{arom.}).

MS (DEI)

m/z (%) = 477 (M, 2), 442 (M-Cl, 2), 405 (M-2Cl), 212 (L, 30),
154 (Matrix, 100), 136 (Matrix, 75), 89 (20), 57 (8).

3.2.2.19 [Bis(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)pyridin-*N,N'*)platin(II)]bistrifluoromethylsulfonat (83b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 42 mg **PEP** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird für weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt, wobei ein zitronengelber Feststoff entsteht.



83b

Ausbeute: 53 mg (54%)

M (C₂₈H₂₆F₆N₆O₆PtS₂) = 915,74 g/mol

Elementaranalyse: C₂₈H₂₆F₆N₆O₆PtS₂ (915,74)

ber.: C 36.72 H 2.86 N 9.18

gef.: C 35.99 H 2.79 N 9.08

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3279 (w), 2915 (w), 2260 (w), 1610 (m), 1563 (w), 1453 (m), 1409 (w), 1273 (w), 1224 (m), 1162 (w), 1035 (w), 756 (w), 637 (w), 572 (m), 517 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.78 (s, 6H, H^{Me}), 6.99 (t, 2H, J_{HH} = 7.66, *p*-H^{arom.}),
 7.45 (t, 4H, J_{HH} = 7.66, *m*-H^{arom.}), 7.82 (d, 4H,

$J_{\text{HH}} = 7.80$, *o*-H^{arom.}), 8.15 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.34$, H^{pyrid.}), 8.46 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.64$, H^{pyrid.}), 8.73 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.64$, H^{pyrid.}), 9.34 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.34$, H^{pyrid.}), 11.01 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 11.0 (C^{Me}), 114.1 (C^{arom.}), 122.3 (C^{arom.}), 123.8 (C^{arom.}), 126.5 (C^{arom.}), 130.1 (C^{arom.}), 139.8 (C^{arom.}), 141.2 (N-C^{arom.}), 145.5 (N=C), 149.9 (N-C^{arom.}), 158.1 (N=C^{arom.}).

MS (FAB)

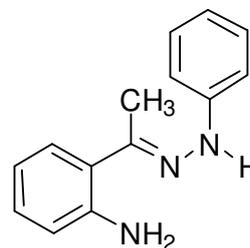
m/z (%) = 617 (M^{Kation}, 22), 406 (M^{Kation-Cl}, 34), 212 (L, 18), 154 (Matrix, 100), 136 (Matrix, 65), 89 (14), 57 (7).

3.2.2.20 2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)anilin (PHEA)

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[150]

Ausbeute: 95%

M (C₁₄H₁₅N₃) = 225,29 g/mol



Elementaranalyse: C₁₄H₁₅N₃ (225,29)

ber.: C 74.63 H 6.71 N 18.65

gef.: C 74.69 H 6.55 N 18.67

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3401 (m), 3288 (m), 1601 (s), 1584 (w), 1507 (w), 1488 (m), 1449 (w), 1363 (w), 1309 (w), 1252 (m), 1159 (w), 1135 (s), 1072 (w), 1014 (m), 993 (m), 872 (w), 750 (m), 688 (m), 492 (w), 473 (w).

NMR: ¹H-NMR (CD₃CN, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.30 (s, 3H, H^{Me}), 5.32 (s, br, 2H, NH₂), 6.73 (t, 1H, J_{HH} = 8.04, *p*-H^{arom.}), 6.88 (t, 2H, J_{HH} = 7.35, *m*-H^{arom.}), 7.05 (t, 1H, J_{HH} = 7.76, H^{Anilin}), 7.09 (d, 1H, J_{HH} = 7.76, H^{Anilin}), 7.23 (d, 2H, J_{HH} = 7.90, *o*-H^{arom.}), 7.28 (t, 1H, J_{HH} = 8.31, H^{Anilin}), 7.35 (d, 1H, J_{HH} = 8.31, H^{Anilin}).

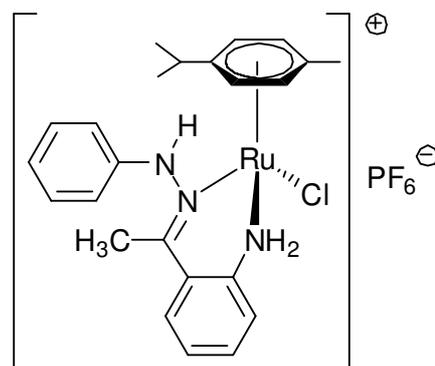
¹³C-NMR (CD₃CN, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 13.4 (C^{Me}), 112.9 (C^{arom.}), 116.7 (C^{arom.}), 116.9 (C^{arom.}), 120.2 (C^{arom.}), 121.0 (C^{arom.}), 128.2 (C^{arom.}), 128.6 (C^{arom.}), 129.4 (C^{arom.}), 145.0 (N-C^{arom.}), 145.2 (C-NH₂), 145.6 (C=N).

MS (DEI) m/z (%) = 225 (M, 100), 209 (M-[CH₃], 32), 133 (M-[Ph-NH₂], 23), 118 (M-[Ph-NH-NH₂], 51), 91 (29).

3.2.2.21 [Chlorido(η^6 -*p*-cumol)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N,N'*)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (71)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 61 mg [(Cym)RuCl₂]₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 33 mg NH₄PF₆ (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein roter Feststoff erhalten.



71

Ausbeute: 112 mg (89%)

M (C₂₄H₂₉ClF₆N₃PRu) = 640,99 g/mol

Elementaranalyse: C₂₄H₂₉ClF₆N₃PRu (640,99)

ber.: C 44.97 H 4.56 N 6.56

gef.: C 44.66 H 4.42 N 6.46

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3236 (m), 3027 (m), 2962 (m), 1600 (s), 1495 (s), 1475 (m), 1449 (m), 1374 (w), 1317 (w), 1290 (w), 1250 (w), 1154 (w), 1087 (w), 1058 (w), 1038 (w), 868 (w), 803 (w), 760 (m), 697 (w), 649 (vw), 572 (vw), 501 (w), 465 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 0.92 (s, 3H, H^{Me-Cymene}), 0.94(s, 3H, H^{Me-Cymene}),
 1.49 (s, 3H, H^{Me-Cymene}), 2.46 (sep., J = 6.8 Hz,

H^{CH-Cymene}), 2.80 (s, 3H, H^{Me}), 5.22 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H^{a-Cymene}), 5.32 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H^{a-Cymene}), 5.46 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H^{a-Cymene}), 5.52 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H^{a-Cymene}), 6.79 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H^{arom.}), 7.11 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H^{arom.}), 7.42-7.28 (m, 3H, H^{arom.}), 7.64 - 7.56 (m, 2H, H^{arom.}), 8.10 (s, br, 1H, NH), 8.80 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H^{arom.}), 10.41 (s, br, 2H, NH₂),

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

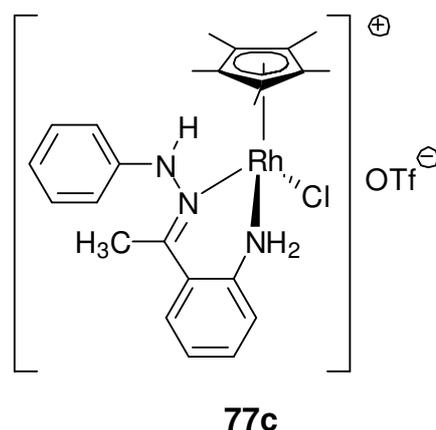
δ [ppm] = 17.9 (C^{Me}), 20.5 (C^{Me-Cymene}), 20.9 (C^{Me-Cymene}), 22.9 (C^{Me-Cymene}), 30.9 (C^{CH-Cymene}), 78.7 (C^{arom.}), 80.4 (C^{arom.}), 83.6 (C^{arom.}), 85.3 (C^{arom.}), 96.6 (C^{arom.}), 109.7 (C^{arom.}), 115.8 (C^{arom.}), 123.0 (C^{arom.}), 123.4 (C^{arom.}), 126.7 (C^{arom.}), 129.4 (C^{arom.}), 130.0 (C^{arom.}), 134.2 (C^{arom.}), 140.1 (N-C^{arom.}), 143.4 (C^{arom.-NH₂}), 179.9 (C=N).

MS (FAB)

m/z (%) = 496 (M^{Kation}, 83), 460 (M^{Kation-Cl}, 25), 225 (L, 10), 77 (21).

3.2.2.22 [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N,N'*)rhodium(III)]trifluormethylsulfonat (77c)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 62 mg $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT unter Lichtausschluss werden zur roten Lösung 33 mg $Ag(SO_3CF_3)$ (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 89 mg (69%)

M ($C_{25}H_{30}ClF_3N_3O_3RhS$) = 647,94 g/mol

Elementaranalyse: $C_{25}H_{30}ClF_3N_3O_3RhS$ (647,94)

ber.: C 46.34 H 4.67 N 6.49

gef.: C 49.61 H 5.09 N 7.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3247 (w), 3109 (w), 2916 (w), 2600(m), 1495 (m), 1450 (w), 1376 (vw), 1311 (vw), 1278 (m), 1253 (s), 1224 (m), 1157 (m), 1080 (w), 1030 (s), 995 (w), 888 (w), 823 (w), 755 (m), 696 (w), 637 (m), 572 (w), 517 (w), 457 (w).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.23 (s, 15H, H^{MeCp^*}), 2.79 (s, 3H, H^{Me}), 6.28 (d,

J = 7.42 Hz, 1H, H^{arom.}), 6.72 (d, J = 8.02 Hz, 2H, H^{arom.}), 6.98 (t, J = 7.12 Hz, 1H, H^{arom.}), 7.24-7.42 (m, 3H, H^{arom.}), 7.52 (t, J = 7.42 Hz, 1H, H^{arom.}), 7.82 (d, J = 7.72 Hz, 1H, H^{arom.}), 8.28 (s, 2H, br, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

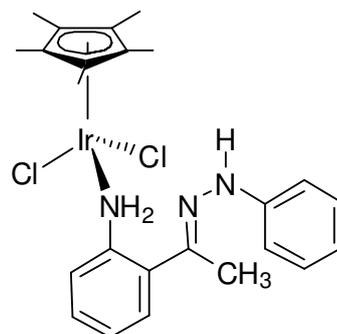
δ [ppm] = 9.0 (C^{Me}Cp*), 21.9 (C^{Me}), 96.7 (C^{arom.}Cp*), 113.4 (C^{arom.}), 121.9 (C^{arom.}), 122.3 (C^{arom.}), 126.6 (C^{arom.}), 128.4 (C^{arom.}), 129.8 (C^{arom.}), 130.5 (C^{arom.}), 132.6 (C^{arom.}), 138.7, (N-C^{arom.}), 143.7 (C-NH₂), 177.3 (C=N).

MS (FAB)

m/z (%) = 498 (M^{Kation}, 100), 462 (M-HCl, 66), 273 (Cp*^{Rh}Cl, 18), 225 (L, 12).

3.2.2.23 Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N*)iridium(III) (77a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und für einen Kristallisationsansatz mit *n*-Pentan überschichtet. Es wird ein rotoranger Feststoff erhalten.



77a

Ausbeute: 99 mg (76%)

M ($C_{24}H_{29}Cl_2IrN_3$) = 622,63 g/mol

Elementaranalyse: $C_{24}H_{29}Cl_2IrN_3$ (622,63)

ber.: C 46.30; H 4.69 N 6.75

gef.: C 46.36 H 4.46 N 6.53

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3289 (s), 3130 (m), 2917 (m), 1600 (s), 1586 (m), 1557 (m), 1522 (m), 1495 (m), 1450 (m), 1374 (m), 1330 (m), 1297 (m), 1254 (m), 1164 (m), 1119 (m), 1091 (m), 1076 (m), 1031 (m), 757 (m), 695 (m), 649 (w), 585 (w), 509 (w), 452 (w), 425 (vw).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.29 (s, 15H, H^{MeCp^*}), 2.75 (s, 3H, H^{Me}), 6.29 (d, J = 7.42 Hz, 1H, $H^{arom.}$), 6.65 (d, J = 7.72 Hz, 2H, $H^{arom.}$), 6.96 (t, J = 7.42 Hz, 1H, $H^{arom.}$), 7.02-7.45 (m, 3H, $H^{arom.}$), 7.53 (t, J = 7.72 Hz, 1H, $H^{arom.}$),

7.68 (d, $J = 7.72$ Hz, 1H, $H^{\text{arom.}}$), 9.84 (s, 2H, br, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

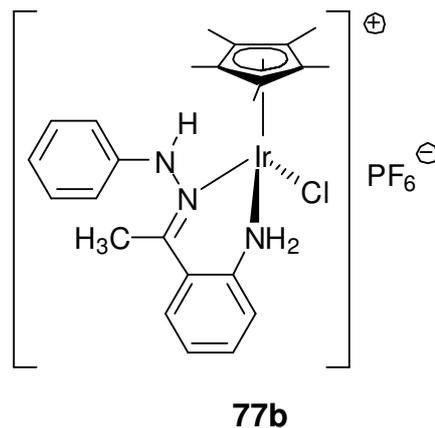
δ [ppm] = 9.3 (C^{MeCp^*}), 21.2 (C^{Me}), 88.4 ($\text{C}^{\text{arom.Cp}^*}$), 114.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 120.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 122.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 126.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 130.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 132.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 139.7, ($\text{N-C}^{\text{arom.}}$), 143.0 (C-NH_2), 149 (C=N).

MS (FAB)

m/z (%) = 622 (M, 3), 587 (M-HCl, 100), 552 (M-2HCl, 66), 460 (M-2Cl-[Ph-NH], 32), 363 (Cp^*IrCl , 63), 225 (L, 9), 77 (31).

3.2.2.24 [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N,N'*)iridium(III)]hexafluorophosphat (77b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 33 mg NH_4PF_6 (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und für einen Kristallisationsansatz mit *n*-Pentan überschichtet. Es wird ein orangener Feststoff erhalten.



Ausbeute: 125 mg (85%)

M ($C_{24}H_{30}ClF_6IrN_3P$) = 733,15 g/mol

Elementaranalyse: $C_{24}H_{29}Cl_2IrN_3$ (733,15)

ber.: C 39.32; H 4.12 N 5.73

gef.: C 40.36 H 4.26 N 6.23

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3310 (w), 3250 (w), 3082 (w), 2918 (w), 2210 (vw), 1939 (vw), 1733 (vw), 1699 (vw), 1684 (vw), 1653 (vw), 1599 (m), 1558 (w), 1540 (w), 1495 (m), 1482 (m), 1453 (m), 1417 (w), 1384 (w), 1312 (w),

1291 (w), 1229 (w), 1155 (w), 1089 (w), 1029 (w),
957 (vw), 835 (vs), 758 (m), 739 (m), 696 (m),
645 (w), 616 (vw), 582 (w), 572 (w), 556 (s).

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 1.31 (s, 15H, H^{MeCp*}), 2.76 (s, 3H, H^{Me}), 6.28 (d, J = 7.42 Hz, 1H, H^{arom.}), 6.62 (d, J = 7.72 Hz, 2H, H^{arom.}), 6.98 (t, J = 7.42 Hz, 1H, H^{arom.}), 7.05-7.43 (m, 3H, H^{arom.}), 7.61 (t, J = 7.72 Hz, 1H, H^{arom.}), 7.72 (d, J = 7.72 Hz, 1H, H^{arom.}), 9.86 (s, 2H, br, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

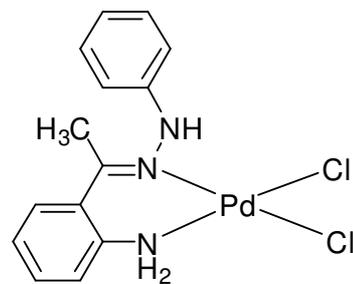
δ [ppm] = 9.3 (C^{MeCp*}), 20.8 (C^{Me}), 88.9 (C^{arom.Cp*}), 118.4 (C^{arom.}), 121.6 (C^{arom.}), 123.7 (C^{arom.}), 125.3 (C^{arom.}), 128.4 (C^{arom.}), 129.6 (C^{arom.}), 129.9 (C^{arom.}), 133.3 (C^{arom.}), 140.7, (N-C^{arom.}), 145.0 (C-NH₂), 173 (C=N).

MS (FAB)

m/z (%) = 588 (M^{Kation}, 100), 552 (M^{Kation}-HCl, 66), 460 (M^{Kation}-2Cl-[Ph-NH], 32), 363 (Cp*IrCl, 63), 225 (L, 14), 154 (100), 136 (66), 89 (17), 57 (6).

3.2.2.25 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N,N'*)palladium(II) (84a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 23 mg PHEA (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und für einen Kristallisationsansatz mit *n*-Pentan überschichtet, wobei ein goldgelber Feststoff entsteht.



84a

Ausbeute: 44 mg (87%)

M (C₁₄H₁₅Cl₂N₃Pd) = 402,62g/mol

Elementaranalyse: C₁₄H₁₅Cl₂N₃Pd (402,62)

ber.: C 41.76 H 3.76 N 10.44

gef.: C 40.86 H 3.65 N 10.23

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3149 (w), 2927 (w), 1653 (m), 1597 (m), 1493 (m), 1448 (m), 1426 (w), 1314 (w), 1286 (m), 1231 (m), 1200 (w), 1177 (w), 1154 (m), 1090 (m), 1039 (w), 984 (w), 896 (w), 802 (vw), 753 (vs), 692 (m), 646 (m), 616 (w), 580 (w), 571 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.50 (s, 3H, H^{Me}), 6.97 (m, 2H, H^{arom.}), 7.11 (m, 1H, H^{arom.}), 7.49 – 7.39 (m, 4H, H^{arom.}), 7.59 (m, 1H, H^{arom.}), 7.85 (m, 1H, H^{arom.}), 8.29 (s, br, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

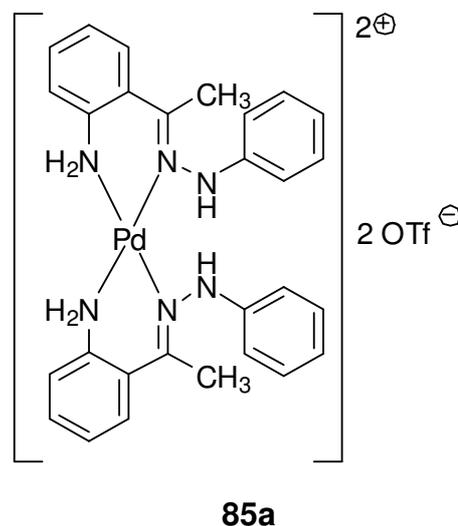
δ [ppm] = 18.9 (C^{Me}), 116.2 (C^{arom.}), 117.4 (C^{arom.}),
121.3 (C^{arom.}), 122.6 (C^{arom.}), 127.1 (C^{arom.}),
129.6 (C^{arom.}), 131.5 (C^{arom.}), 134.1 (C^{arom.}),
144.1 (N-C^{arom.}), 153.3 (N-C^{arom.}),
173.2 (N=C^{arom.}).

MS (DEI)

m/z (%) = 366 (M-HCl, 35), 330 (M-2HCl, 15), 225 (PHEA,
100).

3.2.2.26 [Bis(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin -*N,N'*)palladium(II)]bis-trifluormethylsulfonat (85a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan zu einem gelben Feststoff ausgerührt.



Ausbeute: 62 mg (73%)

M (C₃₀H₃₀F₆N₆O₆PdS₂) = 855,14 g/mol

Elementaranalyse: C₃₀H₃₀F₆N₆O₆PdS₂ (855,14)

ber.: C 42.14 H 3.54 N 9.83

gef.: C 43.24 H 3.60 N 9.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3164 (w), 2912 (w), 1626 (m), 1537 (m), 1425 (m), 1417 (m), 1324 (w), 1266 (m), 1221 (m), 1205 (w), 1159 (w), 1123 (m), 10435 (m), 1021 (w), 985 (w), 853 (w), 806 (vw), 756 (vs), 652 (m), 639 (w), 573 (w), 516 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.52 (s, 6H, H^{Me}), 7.00 (m, 4H, H^{arom.}), 7.12 (m,

2H, H_{arom.}), 7.60 – 7.36 (m, 10H, H_{arom.}), 7.82 (m, 2H, H_{arom.}), 8.26 (s, br, 4H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

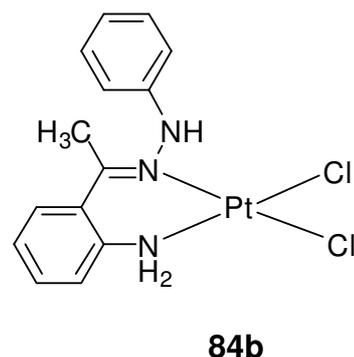
δ [ppm] = 18.6 (C^{Me}), 116.8 (C_{arom.}), 117.9 (C_{arom.}),
122.3 (C_{arom.}), 123.6 (C_{arom.}), 128.1 (C_{arom.}),
129.7 (C_{arom.}), 131.3 (C_{arom.}), 133.1 (C_{arom.}),
145.1 (N-C_{arom.}), 151.3 (N-C_{arom.}),
168.1 (N=C_{arom.}).

MS (FAB)

m/z (%) = 555 (M^{Kation}, 10), 484 (M^{Kation} – Ph, 6),
222 (PHEA⁺⁺⁺, 35).

3.2.2.27 *Cis*-Dichlorido(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin-*N,N'*)platin(II) (84b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 23 mg PHEA (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zum Kristallisieren mit *n*-Pentan überschichtet, wobei ein braungelber Feststoff entsteht.



Ausbeute: 43 mg (77%)

M (C₁₄H₁₅Cl₂N₃Pt) = 491,27 g/mol

Elementaranalyse: C₁₄H₁₅Cl₂N₃Pt (491,27)

ber.: C 34.23 H 3.08 N 8.55

gef.: C 33.89 H 2.82 N 8.21

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3248 (m), 3160 (m), 3048 (m), 2914 (m), 1598 (s), 1560 (m), 1495 (s), 1450 (m), 1361 (w), 1321 (m), 1289 (w), 1252 (m), 1207 (w), 1157 (w), 1105 (vw), 1025 (w), 869 (w), 752 (s), 694 (m), 641 (vw), 589 (vw), 500 (w), 435 (vw), 409 (vw).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.59 (3H, CH₃), 6.99 (2H, H_{arom.}), 7.13 (1H, H_{arom.}), 7.62 – 7.39 (5H, H_{arom.}), 7.83 (1H, NH), 8.29 (2H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

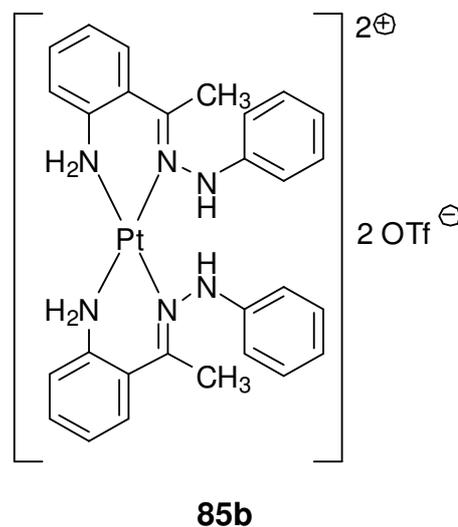
δ [ppm] = 18.9 (C^{Me}), 116.1 (C^{arom.}), 117.4 (C^{arom.}),
122.6 (C^{arom.}), 122.8 (C^{arom.}), 127.3 (C^{arom.}),
129.4 (C^{arom.}), 131.3 (C^{arom.}), 133.9 (C^{arom.}),
138.9 (N-C^{arom.}), 143.8 (N-C^{arom.}),
167.2 (N=C^{arom.}).

MS (DEI)

m/z (%) = 492 (M, 1), 455 (M-Cl, 5), 418 (M-2Cl, 25), 225 (L,
35), 154 (100), 136 (66), 89 (17), 57 (6).

3.2.2.28 [Bis(2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)anilin -*N,N'*)platin(II)]bis-trifluormethylsulfonat (85b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 45 mg PHEA (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 28 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es entsteht ein gelber Feststoff.



Ausbeute: 53 mg (54%)

M (C₃₀H₃₀F₆N₆O₆PtS₂) = 943,79 g/mol

Elementaranalyse: C₃₀H₃₀F₆N₆O₆PtS₂ (943,79)

ber.: C 38.18 H 3.20 N 8.90

gef.: C 39.41 H 3.60 N 8.89

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3153 (m), 3020 (m), 2924 (m), 1586 (s), 1542 (m), 1490 (s), 1453 (m), 1325 (m), 1269 (w), 1222 (m), 1159 (w), 1037 (vw), 1010 (w), 865 (w), 752 (s), 691 (m), 635 (vw), 576 (vw), 515 (w), 438 (vw), 407 (vw).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 2.57 (s, 6H, H^{Me}), 7.05 (m, 4H, H^{arom.}), 7.11 (m,

4H, H_{arom.}), 7.49 – 7.37 (m, 8H, H_{arom.}), 7.84 (m, 2H, H_{arom.}), 8.66 (s, br, 4H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 17.9 (C^{Me}), 115.6 (C_{arom.}), 117.2 (C_{arom.}),
124.7 (C_{arom.}), 125.7 (C_{arom.}), 127.2 (C_{arom.}),
128.6 (C_{arom.}), 131.5 (C_{arom.}), 132.6 (C_{arom.}),
139.9 (N-C_{arom.}), 144.8 (N-C_{arom.}),
169.1 (N=C_{arom.}).

MS (FAB) m/z (%) = 645 (M^{Kation}, 5), 573 (3) (M^{Kation}-Ph),
222 (PHEA⁺⁺⁺, 30).

3.2.2.29 1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin (PPh₂BPH)

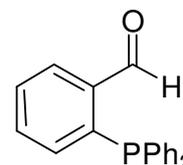
Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd:

Darstellung: gemäß Literaturvorschrift.^[151]

Ausbeute: 77%

M (C₁₉H₁₅OP) = 290,30 g/mol

NMR: ³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
δ [ppm] = - 10.9.

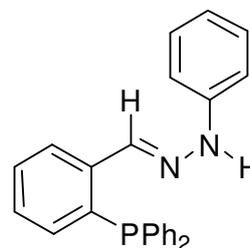


Darstellung von 1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin:

Darstellung: In einem 100 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider wurde 2-(Diphenylphosphanyl)benzaldehyd (5 g, 0.017 mol) in Toluol (50 mL) gelöst. Dann wurden Phenylhydrazin (1.68 g, 0.016 mol) und Essigsäure (1.2 mL) hinzugegeben und die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wurde der ölige orange Rückstand in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (9 : 1) umkristallisiert und über Nacht auf -25 °C abgekühlt. Das ausgefallene blassgelbe Pulver wurde abgenutscht und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.9 g (76%)

M (C₂₅H₂₁N₂P) = 380,42 g/mol



Elementaranalyse: C₂₅H₂₁N₂P (380,42)

ber.: C 78.93 H 5.56 N 7.36

gef.: C 78.89 H 5.54 N 7.33

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3302 (m), 3050 (m), 1602 (m), 1954 (s), 1573 (m), 1555 (m), 1509 (m), 1492 (m), 1479 (m), 1433 (s), 1349 (w), 1320 (w), 1302 (w), 1279 (w), 1249 (s), 1181 (m), 1249 (s), 1181 (m), 1164 (m), 1145 (m), 1114 (m), 1070 (m), 1026 (w), 996 (w), 954 (vw), 900 (m), 886 (w), 870 (vw), 761 (m), 751 (s), 693 (m), 637 (w), 614 (w), 543 (vw), 520 (m), 499 (m), 485 (m), 439 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 6.86 (m, 2H, H_{arom.}), 7.00 (m, 2H, H_{arom.}), 7.38 – 7.14 (m, 15H, H_{arom.}), 7.67 (s, 1H, NH), 8.37 (d, J⁴_{PH} = 4.75 Hz, 1H, H-C=N).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 112.9 (C_{arom.}), 120.2 (C_{arom.}), 125.9 (C_{arom.}), 126.0, 128.4 (C_{arom.}), 128.7 (C_{arom.}), 128.9 (C_{arom.}), 129.3 (C_{arom.}), 132.3 (C_{arom.}), 133.9 (C_{arom.}), 134.1 (C_{arom.}), 134.5 (C_{arom.}), 135.6 (C_{arom.}), 135.9 (C_{arom.}), 136.5 (C_{arom.}-PPh₂), 136.7 (C_{arom.}-PPh₂), 139.1 (C_{arom.}-PPh₂), 139.4 (C_{arom.}-NH), 144.5 (C=N).

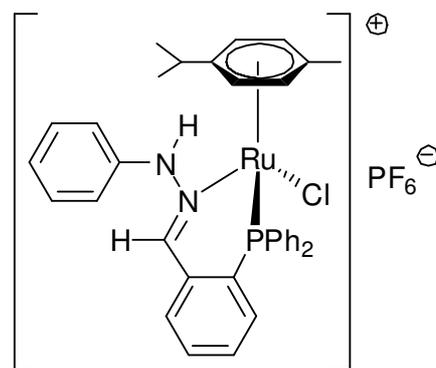
NMR: ³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = -13.8.

MS (DEI) m/z (%) = 381 (M+H, 19), 288 (M-[Ph-NH₂], 100), 212 (M-[Ph-NH₂]-Ph, 6), 107 (12), 77 (13).

3.2.2.30 [Chlorido(η^6 -*p*-cumol)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin-*N,P*)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (72)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 76 mg **PPh₂BPH** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 61 mg [(Cym)RuCl₂]₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 33 mg NH₄PF₆ (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein tiefroter Feststoff erhalten.



72

Ausbeute: 143 mg (90%)

M (C₃₅H₃₅ClF₆N₂P₂Ru) = 796,13 g/mol

Elementaranalyse: C₂₄H₂₉ClF₆N₃PRu (796,13)

ber.: C 52.80; H 4.43 N 3.52

gef.: C 50.99 H 4.29 N 3.11

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3053 (m), 2960 (m), 1955 (w), 1601 (m), 1513 (w), 1494 (m), 1482 (m), 1469 (m), 1434 (m), 1384 (w), 1310 (vw), 1259 (w), 1190 (w), 1159 (w), 1127 (w), 1093 (m), 1028 (w), 999 (w), 854 (w), 817 (w), 750 (m), 694 (s), 536 (m), 509 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.23 (s, 3H, H^{Me-Cymene}), 1.20 (s, 3H, H^{Me-Cymene}),

1.55 (s, 3H, H^{Me}-Cymene), 2.31 (s, 3H, H^{arom.}),
2.85 (sep., J = 6.8 Hz, H^{CH}-Cymene), 5.67 – 8.98 (m,
23 H, H^{arom.}), 11.19 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 20.5 (C^{Me}-Cymene), 21.1 (C^{Me}-Cymene),
22.1 (C^{Me}-Cymene), 33.7 (C^{CH}-Cymene), 81.2 (C^{arom.}),
84.2 (C^{arom.}), 99.1 (C^{arom.}), 102.8 (C^{arom.}),
116.22 (C^{arom.}), 121.3 (C^{arom.}), 123.5 (C^{arom.}),
125.8 (C^{arom.}), 130.4 (C^{arom.}), 130.9 (C^{arom.}),
133.1 (C^{arom.}), 141.2 (N-C^{arom.}), 144.4 (C^{arom.}-PPh₂),
167.9 (C=N).

NMR:

³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

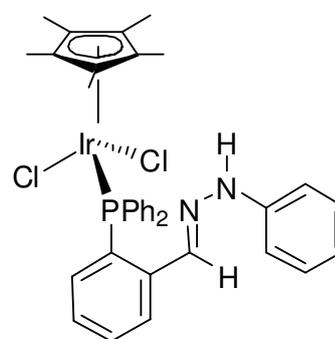
δ [ppm] = 43.7.

MS (FAB)

m/z (%) = 651 (M^{Kation}, 12), 481 (M^{Kation}-Cl-Cumol, 4),
380 (L, 5).

3.2.2.31 Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin-*P*)iridium(III) (78a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 76 mg PPh_2BPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und mit der Rückstand *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein rotoranger Feststoff erhalten.



78a

Ausbeute: 99 mg (76%)

M ($\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{IrN}_3$) = 778,77 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{IrN}_3$ (778,77)

ber.: C 53.98 H 4.66 N 3.60

gef.: C 56.61 H 4.50 N 3.31

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3248 (m), 3053 (m), 2910 (m), 1602 (s), 1573 (m), 1524 (m), 1494 (m), 1435 (s), 1375 (m), 1311 (w), 1258 (m), 1219 (w), 1191 (w), 1143 (m), 1112 (m), 1092 (m), 1071 (m), 1026 (m), 998 (w), 914 (vw), 880 (vw), 749 (m), 694 (s), 615 (vw), 539 (m), 517 (m), 486 (w), 435 (w).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1,31 (15H, Cp^*), 7.95 – 7.02 (m, 19H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.58 (1H, NH), 8.98 (1H, H-C=N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):
 δ [ppm] = 8.9 (C^{MeCp^*}), 93.1 ($\text{C}^{\text{arom.Cp}^*}$), 113.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 121.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 125.04 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),

128.7 (C_{arom.}), 128.9 (C_{arom.}), 129.3 (C_{arom.}),
129.7 (C_{arom.}), 133.3 (C_{arom.}), 133.7 (C_{arom.}),
134.2 (C_{arom.}), 134.6 (C_{arom.}), 135.5 (C_{arom.}),
136.1 (C_{arom.}), 136.7 (C_{arom.}-PPh₂), 136.9 (C_{arom.}-
PPh₂), 140.1 (C_{arom.}-PPh₂), 140.4 (C_{arom.}-NH),
145.5 (C=N).

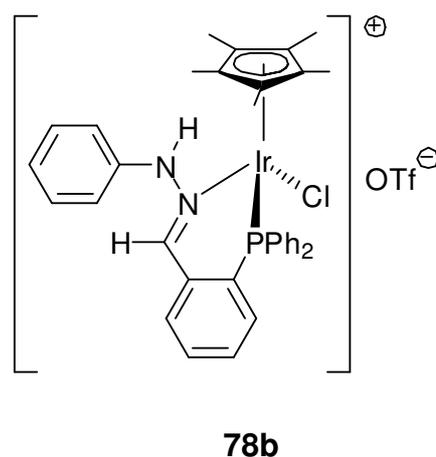
NMR: ³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 10.2.

MS (FAB) m/z (%) = 778 (M, 8), 743 (M-Cl, 65), 706 (M-2Cl, 23),
379 (L,40).

3.2.2.32 [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin-*N,P*)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (78b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 76 mg PPh_2BPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 33 mg $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (0.2 mmol) gegeben und für weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es entsteht ein orangener Feststoff.



Ausbeute: 162 mg (96%)

M ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{ClF}_3\text{IrN}_2\text{O}_3\text{PS}$) = 892,39 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{IrN}_3$ (892,39)

ber.: C 48.45; H 4.07 N 3.14

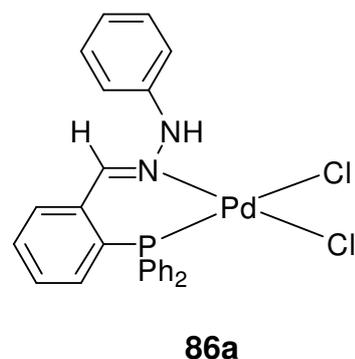
gef.: C 48.45 H 3.96 N 3.74

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3201 (w), 3056 (w), 2914 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1436 (w), 1377 (vw), 1272 (s), 1223 (m), 1156 (m), 1074 (w), 1030 (s), 997 (w), 899 (vw), 755 (w), 695 (m), 637 (s), 616 (w), 572 (w), 538 (m), 516 (w), 482 (w), 428 (vw).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 1,35 (15H, Cp*), 7.75 – 6.94 (m, 19H, H ^{arom.}), 8.19 (1H, H-C=N), 11.53 (1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz): δ [ppm] = 8.8 (C ^{MeCp*}), 96.8 (C ^{arom.Cp*}), 112.7 (C ^{arom.}), 119.1 (C ^{arom.}), 124.3 (C ^{arom.}), 125.1 (C ^{arom.}), 126.7 (C ^{arom.}), 128.8 (C ^{arom.}), 129.2 (C ^{arom.}), 129.8 (C ^{arom.}), 130.1 (C ^{arom.}), 131.9 (C ^{arom.}), 133.0 (C ^{arom.}), 133.8 (C ^{arom.}), 134.5 (C ^{arom.}), 134.8 (C ^{arom.}), 135.5 (C ^{arom.-PPh₂}), 135.8 (C ^{arom.-} PPh ₂), 136.6 (C ^{arom.-PPh₂}), 145.5 (C ^{arom.-NH}), 164.3 (C=N).
NMR:	$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 8.1.
MS (FAB)	m/z (%) = 743 (M ^{Kation} , 65), 706 (M ^{Kation-Cl} , 13), 379 (PPh ₂ BPH ⁺ , 35).

3.2.2.33 *Cis*-Dichlorido(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin-*N,P*)palladium(II) (86a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 38 mg **PPh₂BPH** (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zum Kristallisieren mit *n*-Pentan überschichtet. Es wird ein goldgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 42 mg (75%)

M (C₂₅H₂₁Cl₂N₂PPd) = 557,75 g/mol

Elementaranalyse: C₂₅H₂₁Cl₂N₂PPd (557,75)

ber.: C 53.84 H 3.80 N 5.02

gef.: C 52.47 H 3.46 N 4.92

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3286 (w), 3203 (m), 3017 (m), 1972 (w), 1733 (w), 1717 (w), 1699 (w), 1634 (w), 1599 (w), 1559 (w), 1506 (w), 1488 (m), 1435 (m), 1356 (w), 1299 (w), 1211 (w), 1185 (w), 1117 (w), 1101 (m), 1044 (w), 997 (w), 963 (w), 899 (w), 876 (m), 799 (m), 759 (m), 709 (m), 688 (s), 617 (w), 580 (w), 555 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = 7.91 – 6.99 (m, 19H, H_{arom.}), 9.41 (s, 1H, H-C=N).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 113.4 (C^{arom.}), 118.1 (C^{arom.}), 124.5 (C^{arom.}),
126.1 (C^{arom.}), 127.1 (C^{arom.}), 127.9 (C^{arom.}),
129.4 (C^{arom.}), 129.7 (C^{arom.}), 130.2 (C^{arom.}),
130.9 (C^{arom.}), 133.2 (C^{arom.}), 133.8 (C^{arom.}),
134.9 (C^{arom.}), 135.2 (C^{arom.}), 138.2 (C^{arom.-PPh₂}),
138.6 (C^{arom.-PPh₂}), 139.6 (C^{arom.-PPh₂}),
150.7 (C^{arom.-NH}), 171.9 (C=N).

NMR:

³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

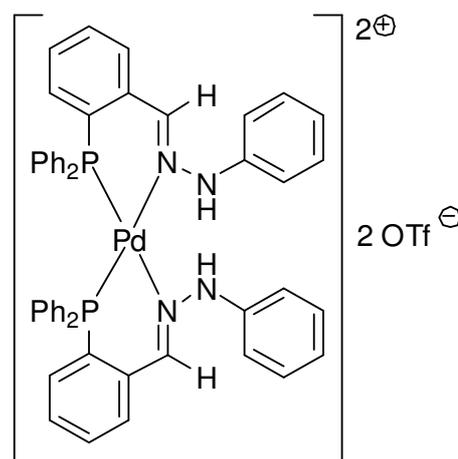
δ [ppm] = 26.7.

MS (DEI)

m/z (%) = 555 (M-2H, 3), 521 (M-Cl, 54), 485 (M-2Cl, 36),
379 (PPh₂BPH⁺, 13).

3.2.2.34 [Bis(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin-*N,P*)-palladium(II)]bistrifluormethylsulfonat (87a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 76 mg **PPh₂BPH** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird der Ansatz zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und für eine Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle des hellgelben Feststoffs erhalten.



87a

Ausbeute: 97 mg (83%)

M (C₅₂H₄₂F₆N₄O₆P₂PdS₂) = 1165,40 g/mol

Elementaranalyse: C₅₂H₄₂F₆N₄O₆P₂PdS₂ (1165,40)

ber.: C 53.59 H 3.63 N 4.81

gef.: C 54.88 H 3.31 N 4.69

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3197 (w), 3048 (w), 2955 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1433 (m), 1271 (vs), 1222 (m), 1164 (m),

1098 (m), 1033 (s), 801 (w), 755 (m), 698 (m),
632 (m), 572 (w), 519 (w).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 7.94 – 6.49 (m, 28H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.57 (s, 2H, H-C=N),
9.93 (s, br, 1H, NH).

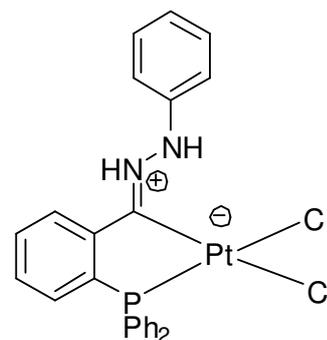
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):
 δ [ppm] = 114.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 119.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
125.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 127.8 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
129.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.8 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 130.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
131.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 134.0 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
134.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 135.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 137.6 ($\text{C}^{\text{arom.-PPh}_2}$),
138.1 ($\text{C}^{\text{arom.-PPh}_2}$), 138.3 ($\text{C}^{\text{arom.-PPh}_2}$),
149.1 ($\text{C}^{\text{arom.-NH}}$), 170.2 (C=N).

NMR: $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 31.7.

MS (FAB) m/z (%) = 865 (M^{Kation} , 66), 485 ($\text{M}^{\text{Kation}} - \text{L}$, 34),
379 (PPh_2BPH^+ , 16).

3.2.2.35 *Cis*-Dichlorido(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenylhydrazin-*C,P*)platin(II) (86b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 38 mg PPh_2BPH (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 27 mg PtCl_2 (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zum Kristallisieren mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle des zitronengelben Feststoffs erhalten.

**86b**

Ausbeute: 51 mg (79%)

M ($\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$) = 646,41 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$ (646,41)

ber.: C 46.45 H 3.27 N 4.33

gef.: C 45.98 H 3.21 N 4.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3173 (m), 3052 (m), 1597 (m), 1493 (m), 1435 (m), 1307 (w), 1217 (m), 1183 (w), 1159 (w), 1138 (w), 1102 (m), 1026 (w), 998 (w), 925 (vw), 889 (vw), 748 (m), 727 (m), 690 (s), 654 (vw), 616 (vw), 551 (m), 517 (m).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 7.96 – 6.80 (m, 19H, $\text{H}^{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

δ [ppm] = 116.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 122.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 126.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),

130.2 (C_{arom.}), 131.9 (C_{arom.}), 133.8 (C_{arom.}),
134.9 (C=N⁺), 135.2 (C_{arom.}), 137.2 (C_{arom.}-PPh₂),
138.6 (C_{arom.}-PPh₂), 139.6 (C_{arom.}-PPh₂),
146.7 (C_{arom.}-NH), 161.2 (C=N).

NMR: ³¹P-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

δ [ppm] = $\delta = 17.12$ (d, $J_{\text{PPt}} = 2590$ Hz).

MS (DEI) m/z (%) = 609 (M-Cl, 8), 574 (M-2Cl, 5), 379 (L, 22).

3.2.2.36 [(1-(2-(Diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin-*N,P*)(1-(2-(diphenylphosphanyl)benzyliden)-2-phenyl-hydrazin-*C,P*)platin(II)]bistrifluormethylsulfonat (87b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 76 mg PPh_2BPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 27 mg PtCl_2 (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (0.2 mmol) gegeben und für weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet, wobei ein ockergelber Feststoff entsteht.

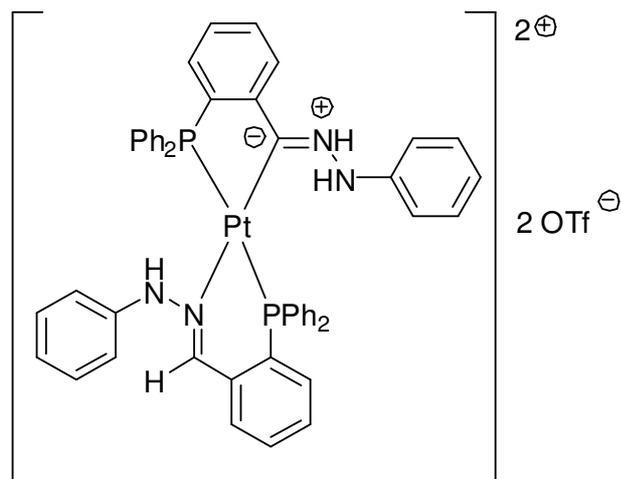
Ausbeute: 97 mg (83%)

M ($\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2$) = 1254,06g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{PtS}_2$ (1254,06)

ber.: C 49.80 H 3.38 N 4.47

gef.: C 49.72 H 3.11 N 4.25



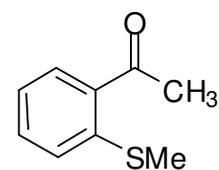
87b

IR (KBr):	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3158 (w), 3112 (w), 2936 (w), 1610 (w), 1501 (w), 1425 (m), 1270 (vs), 1224 (m), 1166 (m), 1039 (m), 1012 (s), 810 (w), 755 (m), 695 (m), 636 (m), 570 (w), 516 (w).
NMR:	¹H-NMR (CDCl ₃ , 270.166 MHz): δ [ppm] = 7.82 – 6.50 (m, 28H, H ^{arom.}), 8.22 (s, 1H, H-C=N), 8.33 (s, br, 1H, NH), 10.08 (s, br, 2H, NH). ¹³C-NMR (CDCl ₃ , 100.525 MHz): δ [ppm] = 114.1 (C ^{arom.}), 119.9 (C ^{arom.}), 123.2 (C ^{arom.}), 125.9 (C ^{arom.}), 127.8 (C ^{arom.}), 128.2 (C ^{arom.}), 129.1 (C ^{arom.}), 129.8 (C ^{arom.}), 130.5 (C ^{arom.}), 131.9 (C ^{arom.}), 133.6 (C ^{arom.}), 134.0 (C ^{arom.}), 134.5 (C ^{arom.}), 135.2 (C ^{arom.}), 137.6 (C ^{arom.-PPh₂}), 138.1 (C ^{arom.-PPh₂}), 138.3 (C ^{arom.-PPh₂}), 140.0 (C ^{arom.-PPh₂}), 140.6 (C ^{arom.-PPh₂}), 141.1 (C ^{arom.-PPh₂}), 148.8 (C ^{arom.-NH}), 149.1 (C ^{arom.-NH}), 167.2 (C=N), 170.1 (C=N).
NMR:	³¹P-NMR (CDCl ₃ , 270.166 MHz): δ [ppm] = 29.8 (AB-System, ¹ J _{PPt} = 2710 Hz, ² J _{PP} = 353 Hz).
MS (FAB)	m/z (%) = 954 (M ^{Kation} , 10), 547 (M ^{Kation} - L, 4), 379 (L, 31).

3.2.2.37 1-(1-(2-(Methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin (MPEPH)

Darstellung von 2-(Thiomethyl)acetophenon:

Darstellung: Die folgende Synthese wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In einem trockenem 3-Hals-Rundkolben wurde Natriummethylthiolat^[152] (3.21 g, 0.046 mol) in trockenem Tetrahydrofuran (50 mL) suspendiert und anschließend mit 2-Bromacetophenon (6.17 mL, 0.046 mol) versetzt und 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen des Ansatzes im Vakuum zur Trockene, blieb ein hellbrauner Rückstand zurück. Dieser wurde in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit demineralisiertem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt, wobei ein braunes Öl erhalten wurde.



Ausbeute: 7.72 g (99%)

M (C₁₉H₁₅OP) = 290,30 g/mol

NMR:

¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):

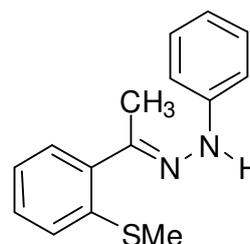
δ [ppm] = 2.41 (s, 3H, CH₃-S), 2.60 (s, 3H, CH₃-C(=O)),
7.17 (m, 3H, H_{arom.}), 7.31 (m, 1H, H_{arom.}),
7.46 (m, 1H, H_{arom.}), 7.83 (m, 1H, H_{arom.}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 15.8 (CH₃-S), 28.1 (CH₃-C(=O)), 123.3 (C_{arom.}),
124.8 (C_{arom.}), 131.0 (C_{arom.}), 132.2 (C_{arom.}),
142.6 (C_q-SMe), 198.9 (C_q=O).

Darstellung von 1-(1-(2-(Methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin:

Darstellung: In einem 250 mL-Rundkolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider wurden 2-(Thiomethyl)acetophenon (7.72 g, 0.046 mol) und Phenylhydrazin (4.16 mL, 0.042 mol) in Toluol (100 mL) gelöst. Anschließend wurde Essigsäure (1.2 mL) hinzugegeben und die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand in einem Wasser – Ethanol – Gemisch (1 : 9) umkristallisiert, wobei zunächst ein rotfarbenes Öl isoliert wurde. Bei Zugabe von 95 %igen Ethanol fiel das Produkt in Form eines gelben Pulvers aus.



Ausbeute: 4.3 g (36%)

M (C₁₅H₁₆N₂S) = 256,10 g/mol

Elementaranalyse: C₁₅H₁₆N₂S (256,10)

ber.: C 70.27 H 6.29 N 10.93

gef.: C 69.89 H 6.21 N 10.55

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2360 (w), 1598 (w), 1482 (w), 1029 (w), 837 (s),
758 (m), 697 (m), 556 (m).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.27 (3H, CH₃-C(=N)), 2.44 (3H, CH₃-S),
7.39 - 7.10 (m, 9H, H_{arom.}), 7.85 (s, 1H, NH),

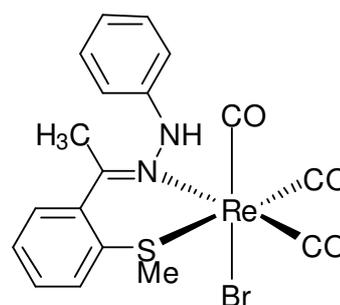
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):
 δ [ppm] = 15.2 (CH₃-C(=N)), 17.1 (CH₃-S), 120.3 (C_{arom.}),
124.6 (C_{arom.}), 126.3 (C_{arom.}), 128.1 (C_{arom.}),

128.5 (C_{arom.}), 129.3 (C_{arom.}), 137.5 (C_q-NH),
142.2 (C_q-S), 145.1 (C_q=N).

MS (DEI) *m/z* (%) = 256 (M, 95), 241 (M-CH₃, 83), 209 (M-[SMe], 39),
164 (M-[Ph-NH₂], 35), 149 (M-[Ph-NH-NH₂], 48),
108 (16), 92 (100), 65 (21), 45 (8), 39 (5).

3.2.2.38 Bromido-tricarbonyl(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)rhenium(I) (67)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 52 mg MPEPH (0.2 mmol) in ca. 8 mL trockenem Toluol gelöst und mit 81 mg $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ (0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei 80 °C unter Rückflussbedingungen gerührt. Anschließend wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle des blassgelben Feststoffs erhalten.



67

Ausbeute: 91 mg (77%)

M ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{ReS}$) = 606,51 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{ReS}$ (606,51)

ber.: C 35.65 H 2.66; N 4.62 S 5.29

gef.: C 36.61 H 2.73 N 4.43 S 6.11

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3214 (w), 2030 (vs), 1932 (vs), 1898 (vs), 1598 (w), 1493 (w), 1476 (w), 1426 (m), 1299 (w), 1084 (m), 969 (m), 913 (w), 764 (m), 756 (w), 694 (w), 642 (m), 621 (w), 517 (w).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.68 (s, 3H, H^{Me}), 3.01 (s, 3H, H^{SMe}), 6.92-7.78 (m, 10H, $\text{H}^{\text{arom.}+\text{NH}}$);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

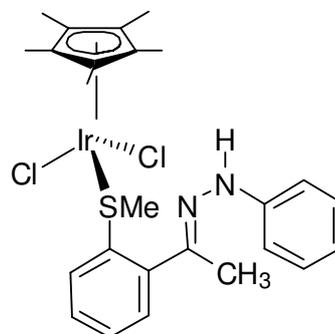
δ [ppm] = 21.0 (C^{Me}), 21.1 (C^{SMe}), 119.4 (C^{arom.}),
122.4 (C^{arom.}), 125.4 (C^{arom.}), 126.5 (C^{arom.}),
127.9 (C^{arom.}), 129.2 (C^{arom.}), 136.9 (C_q-S),
142.7 (C_q-NH), 162.4 (C=N).

MS (DEI)

m/z (%) = 606.1 (M, 18), 527.3 (M-Br, 65), 471 (M-2CO-Br,
29), 443 (M-3CO-Br, 26), 256 (L, 100).

3.2.2.39 Dichlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenyl-hydrazin-S)iridium(III) (79a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 52 mg MPEPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein roter Feststoff erhalten.



79a

Ausbeute: 113 mg (87%)

M ($C_{25}H_{31}Cl_2IrN_2S$) = 654,72 g/mol

Elementaranalyse: $C_{25}H_{31}Cl_2IrN_2S$ (654,72)

ber.: C 45.86 H 4.77 N 4.28 S 4.90

gef.: C 44.04 H 4.54 N 3.81 S 4.99

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3267 (s), 3048 (s), 2986 (s), 2919 (s), 1601 (m), 1496 (s), 1446 (m), 1430 (m), 1374 (m), 1331 (m), 1331 (m), 1294 (w), 1247 (s), 1144 (m), 1124 (m), 1089 (m), 1028 (m), 994 (w), 966 (m), 885 (m), 751 (s), 695 (m), 613 (w), 510 (w), 493 (w).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1,43 (15H, Cp*), 2.31 (3H, H^{Me}), 2.83 (3H, H^{SMe}), 6.48 (m, 1H, H^{arom.}), 7.10 (m, 3H, H^{arom.}), 7.24 (m, 3H, H^{arom.}), 7.33 (m, 1H, H^{arom.}), 7.41 (m, 1H, H^{arom.}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.525 MHz):

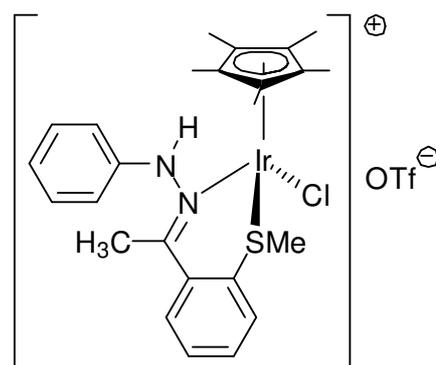
δ [ppm] = 8.7 (C^{Me}Cp*), 17.2 (C^{Me}), 22.0 (C^{SMe}), 92.9 (C^{arom.}Cp*), 112.9 (C^{arom.}), 113.3 (C^{arom.}).

119.1 (C_{arom.}), 120.4 (C_{arom.}), 127.2 (C_{arom.}),
128.7 (C_{arom.}), 128.9 (C_{arom.}), 129.9 (C_{arom.}),
142.5 (C_q-NH), 145.0 (C_q-S), 145.4 (C=N).

MS (FAB) *m/z* (%) = 619.3 (M-Cl, 100), 583 (M-2Cl, 9),
363 (Cp*IrCl, 75), 256 (L, 45).

3.2.2.40 [Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenyl-hydrazin-*N,S*)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (79b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 52 mg **MPEPH** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 33 mg $Ag(SO_3CF_3)$ (0.2 mmol) gegeben und für weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle des orangenen Feststoffs erhalten.



79b

Ausbeute: 162 mg (96%)

M ($C_{26}H_{31}ClF_3IrN_2O_3S_2$) = 768,33 g/mol

Elementaranalyse: $C_{26}H_{31}ClF_3IrN_2O_3S_2$ (768,33)

ber.: C 40.64; H 4.07 N 3.65 S 8.35

gef.: C 40.58 H 4.06 N 3.57 S 9.35

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3246 (w), 3021 (w), 2919 (w), 1599 (w), 1486 (w), 1452 (w), 1377 (vw), 1263 (s), 1223 (m), 1152 (m),

1089 (w), 1030 (s), 961 (w), 756 (vw), 696 (w),
637 (m), 572 (w), 517 (w), 494 (w).

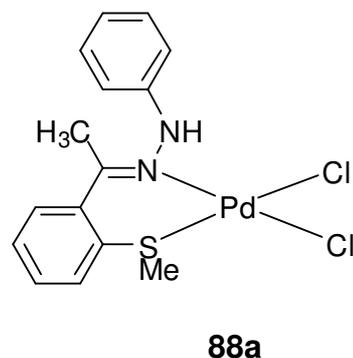
NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1,25 (s, 15H, Cp^*), 2.38 (s, 3H, H^{Me}), 2.93 (s, 3H, H^{SMe}), 6.81 (d, $J^1 = 7.72$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.03 (t, $J^1 = 7.42$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.39 (d, $J^1 = 7.72$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.43 (d, $J^1 = 7.72$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.63 (t, $J^1 = 7.42$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.75 (t, $J^1 = 7.42$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 7.83 (d, $J^1 = 7.42$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.13 (d, $J^1 = 7.72$ Hz, 1H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 9.10 (1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):
 δ [ppm] = 9.0 (C^{MeCp^*}), 19.9 (C^{Me}), 23.1 (C^{SMe}),
93.0 ($\text{C}^{\text{arom.Cp}^*}$), 115.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.0 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
127.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 131.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
132.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 134.6 ($\text{C}^{\text{arom.}}$),
138.8 ($\text{C}_q\text{-NH}$), 141.9 ($\text{C}_q\text{-S}$), 175.7 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (FAB) m/z (%) = 619 (M^{Kation} , 100), 583 ($\text{M}^{\text{Kation-Cl}}$, 18),
363 (Cp^*IrCl , 40), 256 (L, 3).

3.2.2.41 *Cis*-Dichlorido(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)palladium(II) (88a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 26 mg MPEPH (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle eines goldgelben Feststoffs isoliert.



Ausbeute: 39 mg (90%)

M (C₁₅H₁₆Cl₂N₂PdS) = 433,69 g/mol

Elementaranalyse: C₁₅H₁₆Cl₂N₂PdS (433,69)

ber.: C 41.54 H 3.72 N 6.46 S 7.39

gef.: C 41.80 H 3.80 N 6.20 S 6.60

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3135 (w), 3058 (m), 3009 (m), 2924 (w), 1678 (m), 1600 (s), 1497 (m), 1474 (m), 1360 (w), 1301 (w), 1247 (w), 1153 (m), 1118 (m), 1088 (w), 1052 (w), 1023 (w), 962 (w), 750 (s), 698 (m), 601 (w).

NMR: ¹H-NMR (CDCl₃, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.60 (s, 3H, H^{Me}), 2.80 (s, 3H, H^{SMe}),
 7.78 - 6.82 (m, 9H, H^{arom.}), 8.85 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

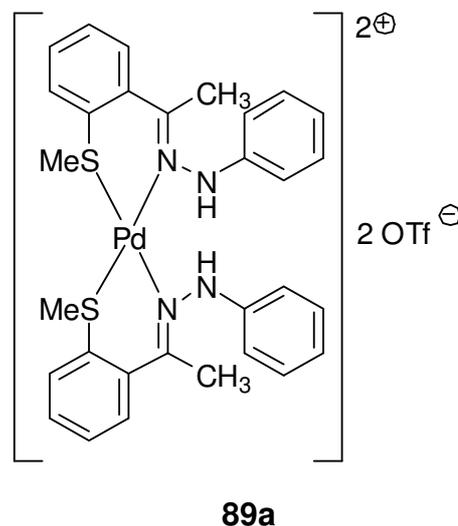
δ [ppm] = 17.0 (C^{Me}), 23.7 (C^{SMe}), 113.2 (C^{arom.}),
 120.2 (C^{arom.}), 123.4 (C^{arom.}), 125.7 (C^{arom.}),

128.4 (C^{arom.}), 129.7 (C^{arom.}), 131.8 (C^{arom.}),
134.0 (C^{arom.}), 142.3 (C_q-NH), 145.0 (C_q-S),
174.7 (C=N).

MS (DEI) *m/z* (%) = 397 (M-Cl, 5), 361 (M-2Cl, 6), 256 (L, 38).

3.2.2.42 [Bis(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)-palladium(II)]bistrifluormethylsulfonat (89a)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 52 mg MPEPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 18 mg PdCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein hellgelber Feststoff erhalten.



Ausbeute: 74 mg (81%)

M (C₃₂H₃₂F₆N₄O₆PdS₄) = 917,29 g/mol

Elementaranalyse: C₅₂H₄₂F₆N₄O₆P₂PdS₂ (917,29)

ber.: C 41.90 H 3.52 N 6.11 S 13.98

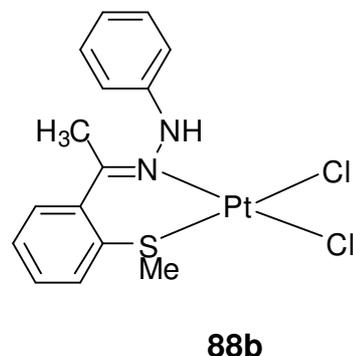
gef.: C 40.97 H 3.24 N 5.98 S 13.55.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3133 (w), 3046 (m), 3012 (m), 2910 (w), 1668 (m), 1599 (s), 1497 (m), 1462 (m), 1328 (w), 1261 (w), 1223 (w), 1162 (m), 1108 (m), 1066 (w), 1033 (w), 1011 (w), 971 (w), 752 (s), 679 (m), 639 (w), 574 (w), 517 (w).

NMR:	¹H-NMR (CDCl ₃ , 270.166 MHz): δ [ppm] = 2.62 (s, 6H, H ^{Me}), 2.81 (s, 6H, H ^{SMe}), 7.85 - 6.86 (m, 18H, H ^{arom.}), 9.23 (s, br, 2H, NH). ¹³C-NMR (CDCl ₃ , 100.525 MHz): δ [ppm] = 18.1 (C ^{Me}), 24.1 (C ^{SMe}), 116.9 (C ^{arom.}), 121.2 (C ^{arom.}), 122.9 (C ^{arom.}), 123.2 (C ^{arom.}), 129.4 (C ^{arom.}), 129.8 (C ^{arom.}), 130.2 (C ^{arom.}), 135.1 (C ^{arom.}), 143.7 (C _q -NH), 144.4 (C _q -S), 172.3 (C=N).
MS (FAB)	m/z (%) = 620 (M ^{Kation} , 8), 361 (M ^{Kation} - MPEPH, 23), 256 (MPEPH, 100).

3.2.2.43 *Cis*-Dichlorido(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)platin(II) (88b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 26 mg **MPEPH** (0.1 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 27 mg PtCl_2 (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt, wobei ein zitronengelber Feststoff entsteht.



Ausbeute: 51 mg (79%)

M ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PtS}$) = 522,35 g/mol

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PtS}$ (522,35)

ber.: C 34.49 H 3.09 N 5.36 S 6.14

gef.: C 34.23 H 3.24 N 4.73 S 6.75

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3289 (w), 2936 (m), 1620 (m), 1493 (m), 1446 (m), 1342 (w), 1251 (s), 1210 (m), 1144 (m), 1031 (s), 961 (w), 756 (w), 668 (w), 629 (m), 510 (w), 501 (w).

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 2.44 (s, 3H, H^{Me}), 2.78 (s, 3H, H^{SMe}), 7.78 - 6.75 (m, 9H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 8.88 (s, 1H, NH).

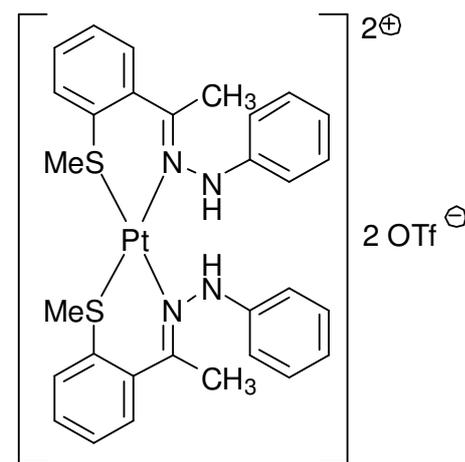
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz):

δ [ppm] = 18.1 (C^{Me}), 24.1 (C^{SMe}), 116.2 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.5 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 124.3 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 129.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 131.8 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.8 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 134.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 142.3 ($\text{C}_q\text{-NH}$), 143.3 ($\text{C}_q\text{-S}$), 170.2 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (DEI) *m/z* (%) = 486 (M-Cl, 9), 450 (M-2Cl, 14),
256 (MPEPH, 16).

3.2.2.44 [Bis(1-(1-(2-(methylthio)phenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)-platin(II)]bistrifluormethylsulfonat (89b)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 52 mg MPEPH (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 27 mg PtCl₂ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur gelben Suspension 51 mg Ag(SO₃CF₃) (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle des ockergelben Feststoffs erhalten.



89b

Ausbeute: 81 mg (81%)

M (C₃₂H₃₂F₆N₄O₆PtS₄) = 1005,95 g/mol

Elementaranalyse: C₃₂H₃₂F₆N₄O₆PtS₄ (1005,95)

ber.: C 38.21 H 3.21 N 5.57 S 12.75

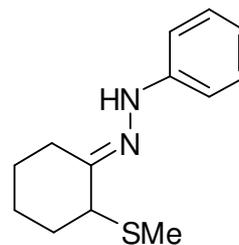
gef.: C 39.47 H 3.08 N 5.67 S 12.40

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3231 (w), 2925 (w), 1298 (m), 1495 (w), 1369 (w), 1266 (vs), 1223 (s), 1161 (m), 1038 (m), 966 (w), 754 (m), 695 (w), 637 (s), 572 (m), 516 (w).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 2.61 (s, 6H, H^{Me}), 2.88 (s, 6H, H^{SMe}), 7.82 - 6.74 (m, 18H, $\text{H}^{\text{arom.}}$), 9.43 (s, 2H, NH).
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz): δ [ppm] = 19.0 (C^{Me}), 23.7 (C^{SMe}), 115.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 123.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 128.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 130.1 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 132.7 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.4 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 133.9 ($\text{C}^{\text{arom.}}$), 143.7 ($\text{C}_q\text{-NH}$), 144.8 ($\text{C}_q\text{-S}$), 171.1 ($\text{C}=\text{N}$).
MS (FAB)	m/z (%) = 706 (M^{Kation} , 21), 451 ($\text{M}^{\text{Kation}} - \text{MPEPH}$, 9), 256 (MPEPH, 13).

3.2.2.45 1-(2-(Methylthio)cyclohexyliden)-2-phenylhydrazin (MCPH)

Darstellung: In einem Schlenkkolben werden 2.3 ml (17.3 mmol) 2-(Methylthio)cyclohexanon, 1.7 ml (16.8 mmol) und 0.3 ml Essigsäure in 50 ml trockenem Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Rückflussbedingungen und an einem Wasserabscheider 3 h bei 120 °C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung an einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Man kristallisiert mit 20 ml einer 9:1 Ethanol/Wasser-Mischung um und kristallisiert zuletzt bei -25 °C über Nacht aus. Die orangenen kristallinen Nadeln werden abgenutscht und mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen. Das Produkt wird unter Stickstoffatmosphäre gelagert.



Ausbeute: 2.6 g (66%)

M (C₁₃H₁₈N₂S) = 234,36 g/mol

Elementaranalyse: C₁₃H₁₈N₂S (234,36)

ber.: C 66.62 H 7.74 N 11.95 S 13.68

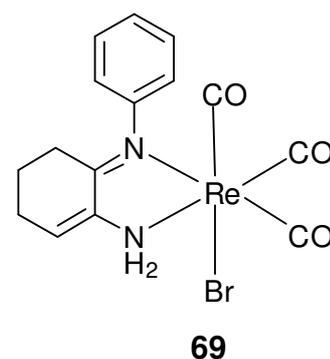
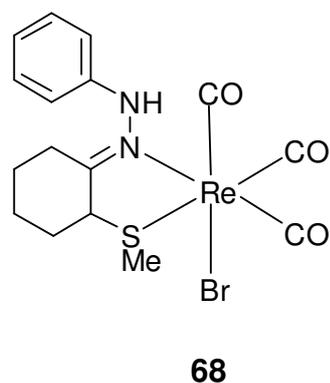
gef.: C 66.64 H 7.61 N 12.03 S 13.89

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3297 (s), 2929 (m), 2858 (m), 1600 (s), 1498 (s), 1430 (m), 1408 (w), 1353 (w), 1311 (m), 1295 (m), 1232 (s), 1152 (m), 1100 (s), 1055 (m), 964 (w), 914 (w), 877 (w), 809 (w), 750 (s), 692 (s), 666 (w), 513 (m).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 1.35-1.98 (m, 6H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 2.03 (s, 3H, H^{SMe}), 2.31 (m, 2H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 3.58 (m, 1H, $\text{H}^{\text{C-SMe}}$), 6.82 (t, 1H, $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.02 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.15 (s, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.23 (t, 2H, $^3\text{J} = 8.1\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{arom.}}$);
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz): δ [ppm] = 14.8 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 21.0 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 21.7 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 25.4 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 32.4 (C^{Me}), 50.6 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 112.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 145.7 ($\text{C}_{\text{arom.-NH}}$), 147.5 ($\text{C}=\text{N}$).
MS (DEI)	m/z (%) = 234 (M, 95), 157 (M-Ph, 33), 130 (M-Ph- N_2 , 14).

3.2.2.46 Bromido-tricarbonyl(1-(2-(methylthio)cyclohexyliden)-2-phenylhydrazin-*N,S*)rhenium(I) und Bromido-tricarbonyl(*N*-(2-aminocyclohex-2-enyliden)anilin-*N,N'*)rhenium(I) (68/69)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 46 mg MCPH (0.2 mmol) in ca. 8 mL trockenem Toluol gelöst und mit 81 mg $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ (0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 h bei 80 °C unter Rückflussbedingungen gerührt. Anschließend wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Ein Teil des entstandenen Feststoffs wird in wenig trockenem Dichlormethan aufgenommen und zur Kristallisation mit *n*-Pentan überschichtet. Es werden einige Kristalle der Verbindung 69 als Hauptprodukt erhalten (Vgl. Spez. Teil). Als Nebenprodukt ließ sich der gewünschte Komplex 68 identifizieren.



M ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{ReS}$) = 587,53 g/mol (68)

M ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{Re}$) = 539,52 g/mol (69)

Elementaranalyse: 4:1 Gemisch 69 : 68 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{ReS}$ (606,51)

ber.: C 32.99 H 3.08; N 4.87 S 4.46

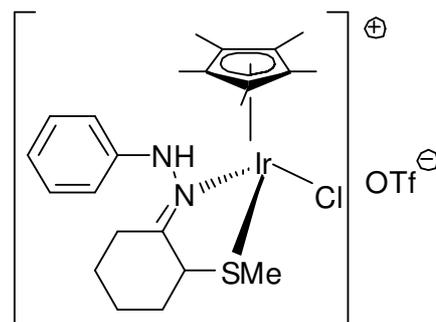
gef.: C 35.45 H 3.13 N 4.19 S 4.44

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3169 (w), 2929 (w), 2024 (vs), 1921 (vs), 1893 (vs), 1599 (w), 1494 (w), 1450 (m), 1412 (w), 1308 (m), 1242 (m), 1156 (w), 1026 (m), 970 (w), 751 (w), 730 (m), 694 (w), 640 (w), 621 (w), 586 (w).

NMR:	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270.166 MHz): δ [ppm] = 1.37-2.01 (m, 6H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 2.38 (s, 3H, H^{SMe}), 2.78 (m, 2H, $\text{H}_{\text{cyclohexyl}}$), 4.05 (m, 1H, $\text{H}^{\text{C-SMe}}$), 6.51 – 7.53 (m, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.74 (s, br, NH), 10.95 (s, br, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.525 MHz): δ [ppm] = 10.1 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 21.1 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 21.5 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 24.9 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 25.2 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 32.57 (C^{Me}), 34.6 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 35.6 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 36.1 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 58.6 ($\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$), 115.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.5, ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 138.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 144.7 ($\text{C}_{\text{arom. -NH}}$), 145.2 ($\text{C}_{\text{arom. -NH}}$), 164.9 ($\text{C}=\text{N}$).
MS (DEI)	m/z (%) = 584. ($\text{M}(\mathbf{68})\text{-3H}$, 6), 536 ($\text{M}(\mathbf{69})\text{-3H}$, 7), 505 ($\text{M}(\mathbf{68})\text{-3H-Br}$, 23), 457 ($\text{M}(\mathbf{69})\text{-3H-Br}$, 21), 256 ($\text{L}(\mathbf{68})$, 100), 187 ($\text{L}(\mathbf{69})$, 16).

3.2.2.47 Chlorido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(1-(2-(methylthio)cyclohexyliden)-2-phenyl-hydrazin-*N,S*)iridium(III)]trifluormethylsulfonat (76)

Darstellung: In einem trockenen Schlenkrohr werden 46 mg **MPEPH** (0.2 mmol) in ca. 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 80 mg $[(C_5Me_5)IrCl_2]_2$ (0.1 mmol) versetzt. Nach 24h Rühren bei RT werden zur roten Lösung 29 mg NH_4PF_6 (0.2 mmol) gegeben und wird weitere 24h gerührt. Die überstehende Lösung wird dann mittels Zentrifugation vom entstandenen Feststoff getrennt und in ein neues Schlenkrohr überführt. Anschließend wird zur Trockene eingengt und der Rückstand mit *n*-Hexan ausgerührt. Es wird ein orangener Feststoff erhalten.



76

Ausbeute: 119 mg (76%)

M ($C_{23}H_{33}ClF_6IrN_2PS$) = 746.33 g/mol

Elementaranalyse: $C_{23}H_{33}ClF_6IrN_2PS$ (746.33)

ber.: C 37.22 H 4.48 N 3.77 S 4.32

gef.: C 36.94 H 4.65 N 3.48 S 4.44

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3156 (w), 3049 (w), 2914 (s), 1600 (vs), 1496 (m), 1450 (m), 1378 (m), 1261 (w), 1225 (w), 1157 (w), 1079 (w), 1031 (m), 974 (w), 749 (m), 695 (w), 632 (w), 571 (w), 515 (w), 476 (w).

NMR: 1H -NMR ($CDCl_3$, 270.166 MHz):
 δ [ppm] = 1.33-1.59 (m, 6H, $H_{cyclohexyl}$), 1.66 (s, 15H, H^{MeCp^*}), 1.90 (s, 3H, H^{SMe}), 2.32 (m, 2H, $H_{cyclohexyl}$),

3.70 (m, 1H, HC-SMe), 6.74 - 7.33(m, 5H, H_{arom.}),
9.26 (s, br, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.525 MHz):

δ [ppm] = 9.8 (C^{Me}Cp*), 12.8 (C^{Cyclohexyl}), 21.2 (C^{Cyclohexyl}),
21.5 (C^{Cyclohexyl}), 25.8 (C^{Cyclohexyl}), 32.4 (C^{Me}),
51.2 (C^{Cyclohexyl}), 89.0((C^{arom.}Cp*), 113.7 (C^{arom.}),
120.1 (C^{arom.}), 129.5 (C^{arom.}), 146.2 (C^{arom.}-NH),
166.1 (C=N).

MS (FAB)

m/z (%) = 597 (M^{Kation}, 100), 549 (M-SMe, 25),
363 (Cp*IrCl, 95), 234 (L, 3), 187 (L-SMe, 39).

ZUSAMMENFASSUNG

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation behandelt im ersten und im kleineren Teil die Komplexchemie von Azaphospholen mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) und ZnCl_2 , im größeren zweiten Teil die Komplexchemie von funktionalisierten Hydrazonen mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $[(\eta^6\text{-Cum})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$), MCl_2 ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) und CuCl_2 , die sich aus einer Nebenreaktion eines Azaphosphols ergab. Die folgenden drei Abbildungen 4-1, 4-2 und 4-2 zeigen zusammenfassend die verwendeten Liganden bzw. Komplexe.

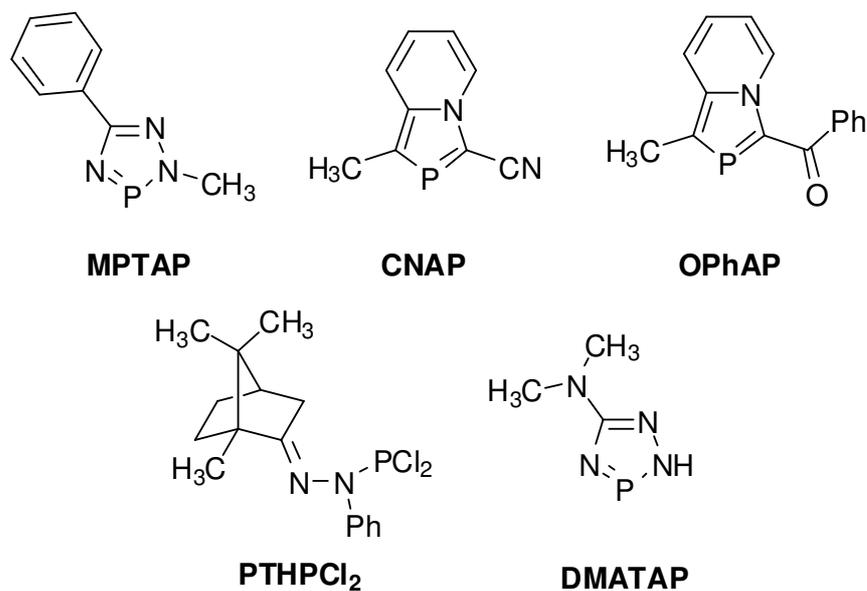


Abbildung 4-1: Verwendete Azaphosphol-Liganden

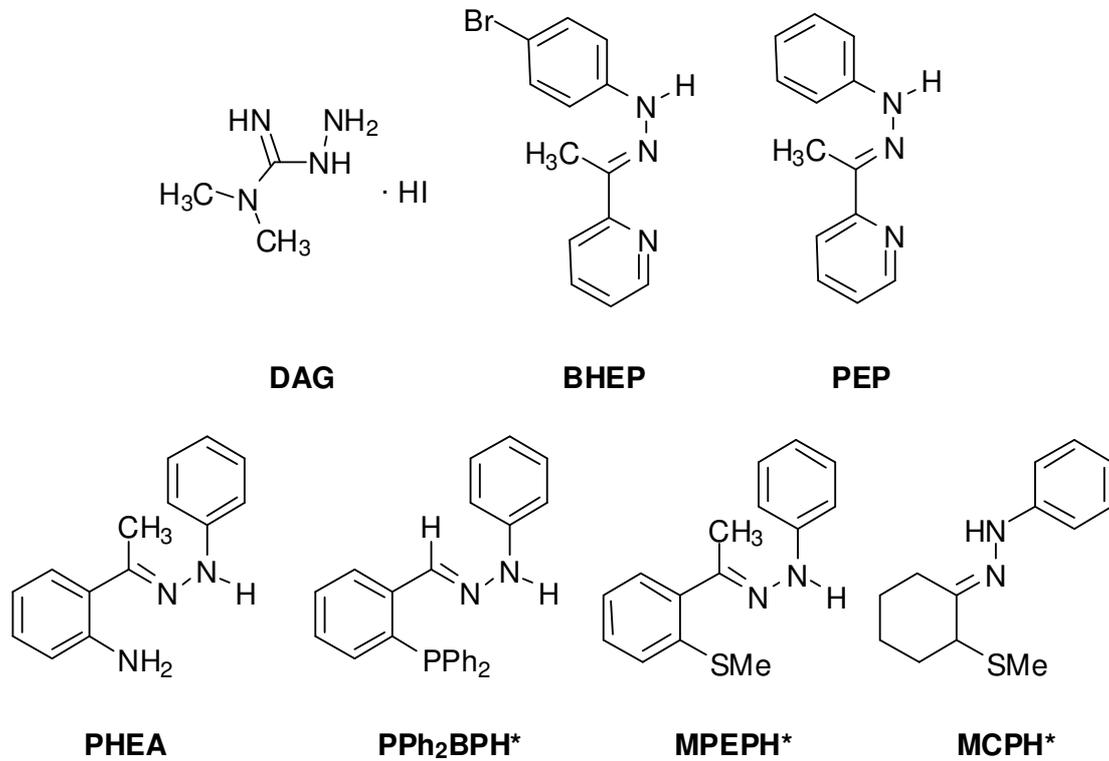


Abbildung 4-2: Verwendete Hydrazon-Liganden

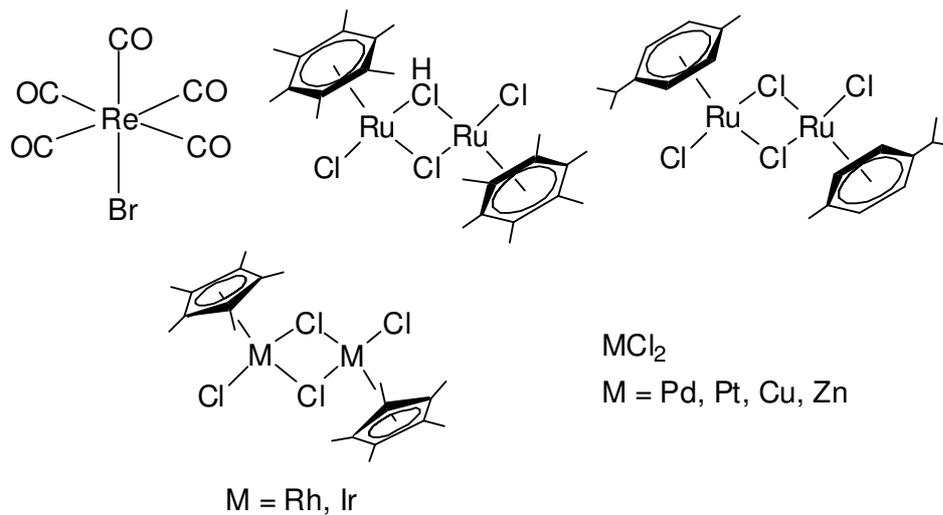
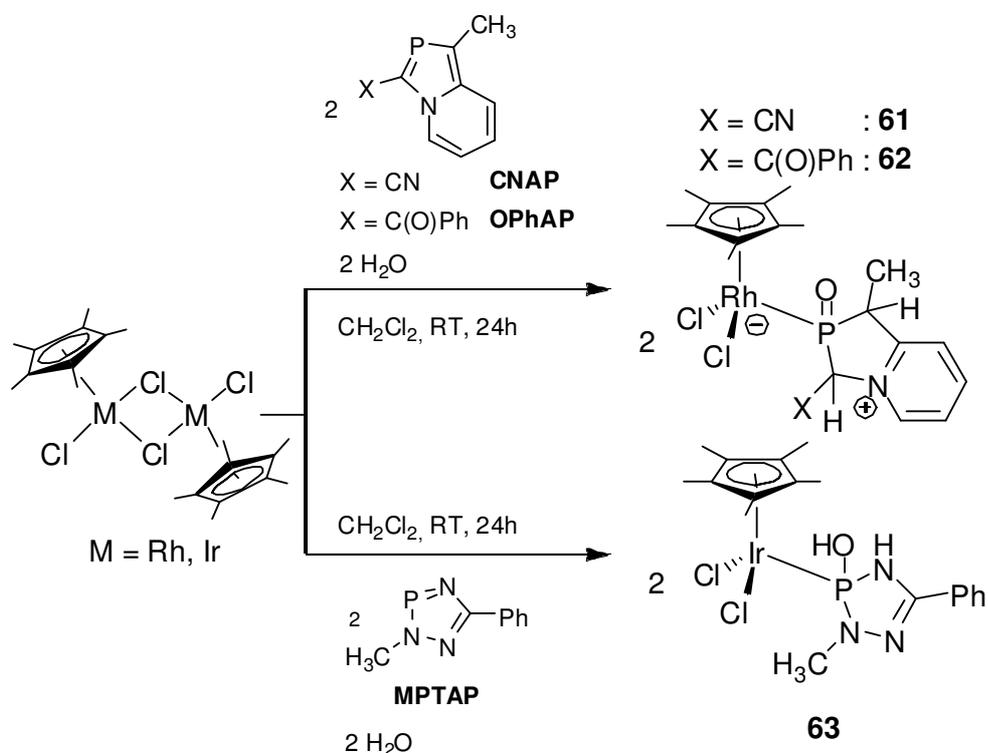


Abbildung 4-3: Verwendete Komplexverbindungen

4.1 Ergebnisse Azaphosphole

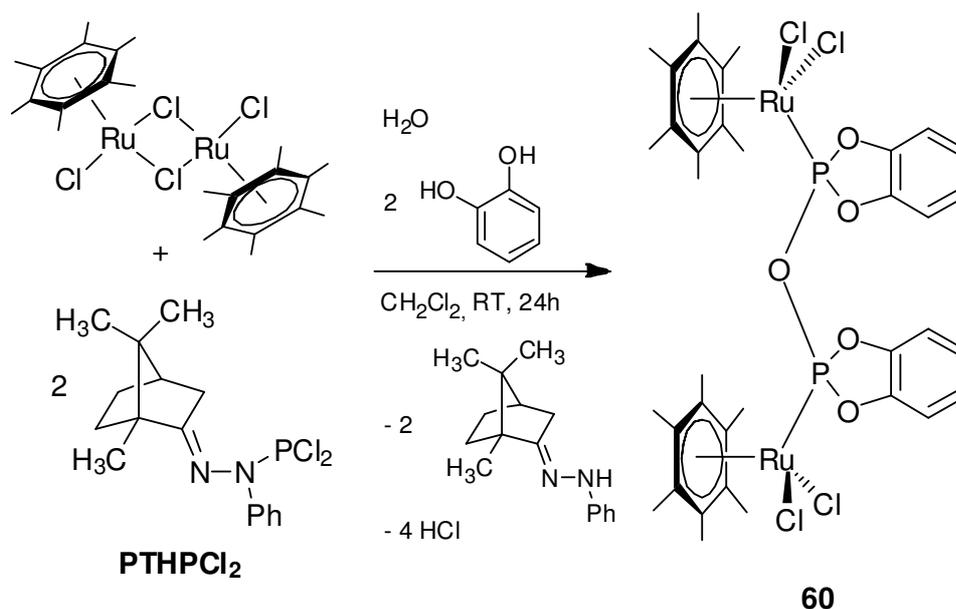
Diese Arbeit zeigt, dass die gezielte Koordination von Azaphospholen bei gleichzeitiger Zugabe von Nucleophilen sehr kompliziert ist. In den seltensten Fällen konnte in der Reaktionslösung nur ein Produkt im ^{31}P -NMR-Spektrum festgestellt werden. Versuche zur Trennung und Aufreinigung des entstandenen Produktgemisches waren in keinem Fall erfolgreich. Die einzige Möglichkeit, analysenreine Komplexe zu erhalten, war die selektive Kristallisation eines einzelnen Produktes. Die aufgrund ihrer Aromatizität eigentlich eher reaktionsträgen Azaphosphole scheinen in Gegenwart von Metallkomplexen deutlich an Reaktivität zu gewinnen und neigen zu unerwarteten Nebenreaktionen, meist zu Additionsreaktionen.

Die komplexchemischen Umsetzungen der Azaphosphole **CNAP**, **OPhAP** und **MPTAP** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) liefen ohne Ringspaltung ab und führten zu den nukleophiladdierten Koordinationsprodukten **61**, **62** und **63**.



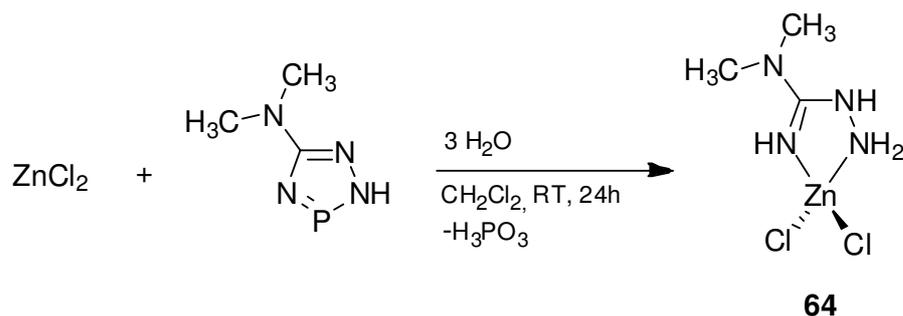
Schema 4-1: Reaktionsgleichung von **CNAP**, **OPhAP** und **MPTAP** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$)

Bei der Verwendung der Vorstufe eines Azaphosphols, des Dichlorphosphans **PTHPCl₂**, im Zusammenhang mit dem Diol-Reagenz Brenzkatechin als Nukleophil entstand aus **PTHPCl₂** und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ der zweikernige Rutheniumkomplex **60**, der zwar kein Ausgangshydrazon, sondern nur noch das Kondensationsprodukt der PCl₂-Gruppe mit Brenzkatechin enthält. Durch dieses überraschende Produkt ließ sich jedoch die Struktur der Ausgangsverbindung zwangsläufig ableiten.



Schema 4-2: Reaktionsgleichung von **PTHPCl₂** und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$

Das für diese Arbeit mit Azaphospholen wichtigste Ergebnis lieferte die Reaktion von **DMATAP** mit Zink(II)chlorid und Wasser. Dabei wurde das Phosphoratom aus der Azaphospholverbindung in Form von phosphoriger Säure eliminiert, ein zweizähliger Guanidinium-Ligand entstand, der die weitere Idee und die Grundlage für die folgenden komplexchemischen Umsetzungen mit Hydrazonliganden lieferte.



Schema 4-3: Reaktionsgleichung von **DMATAP** und ZnCl_2

Der potentiell zwei- bzw. dreizählige, jedoch instabile Azaphosphol-Ligand PCl_2AP konnte nicht erfolgreich koordiniert werden und kristallisierte zweimal nach H_3PO_3 -Abspaltung lediglich in ionischer Form als Iminiumsalz wie in Abbildung 4-4 dargestellt aus.

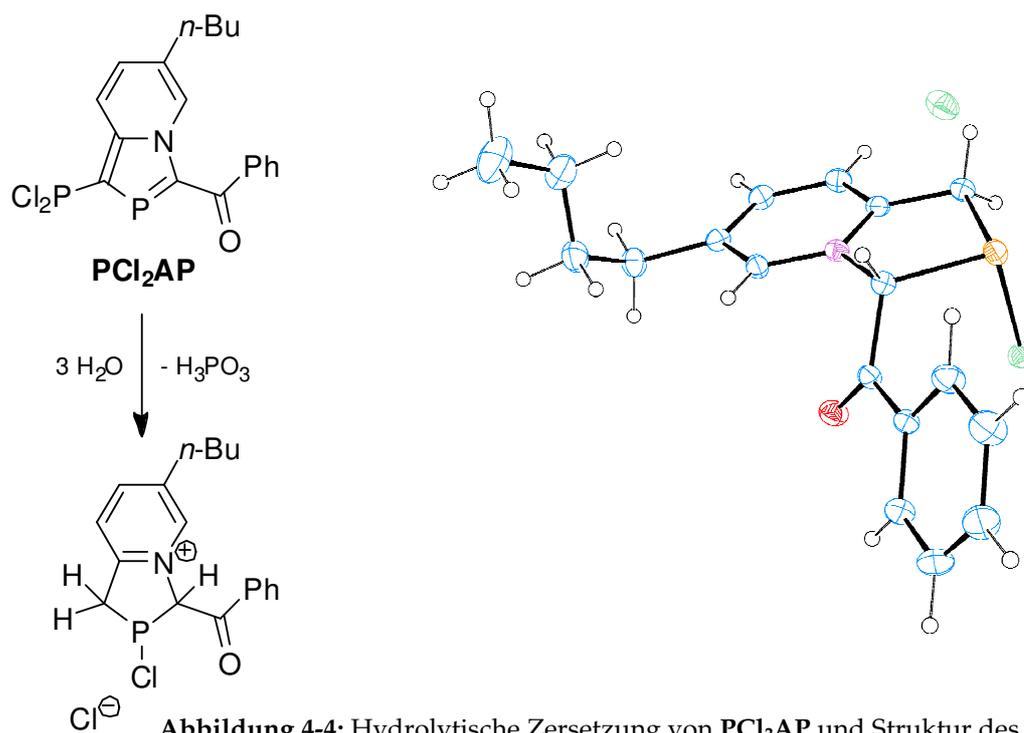


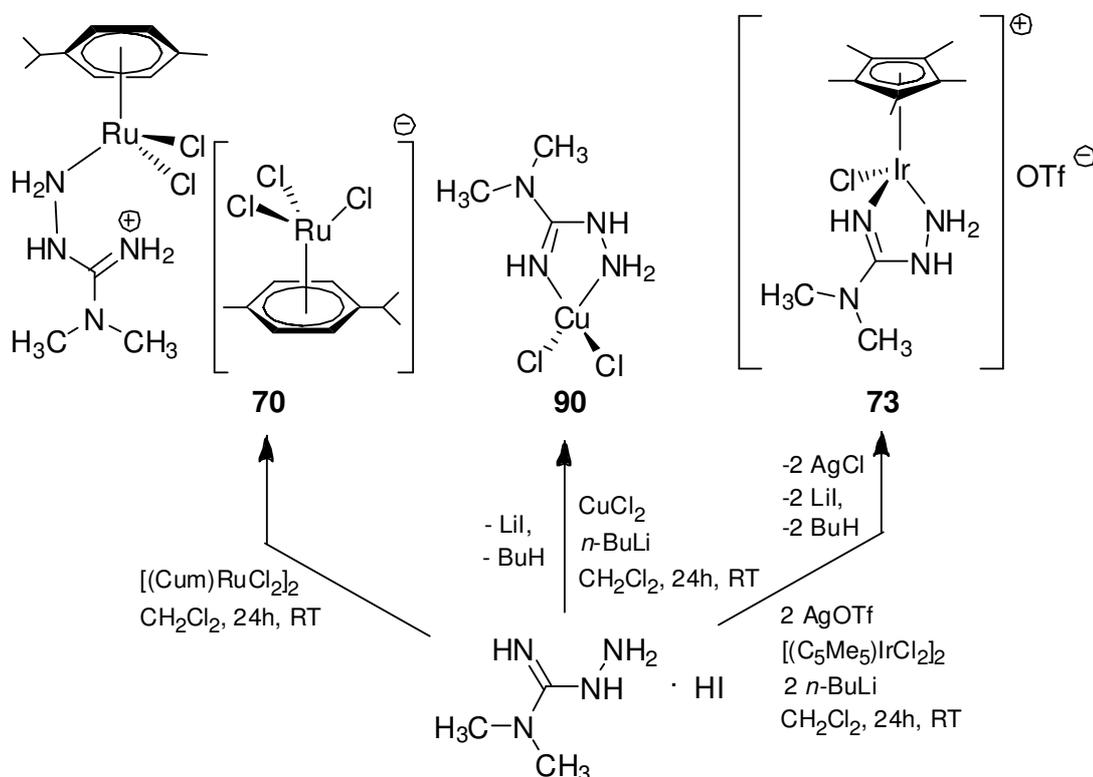
Abbildung 4-4: Hydrolytische Zersetzung von PCl_2AP und Struktur des Produktes 3-Benzoyl-6-butyl-2-chloro-2,3-dihydro-1H-[1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-4-ium-chlorid

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Koordinationschemie der Azaphosphole ohne Nucleophile praktisch nicht so einfach möglich ist (vgl.

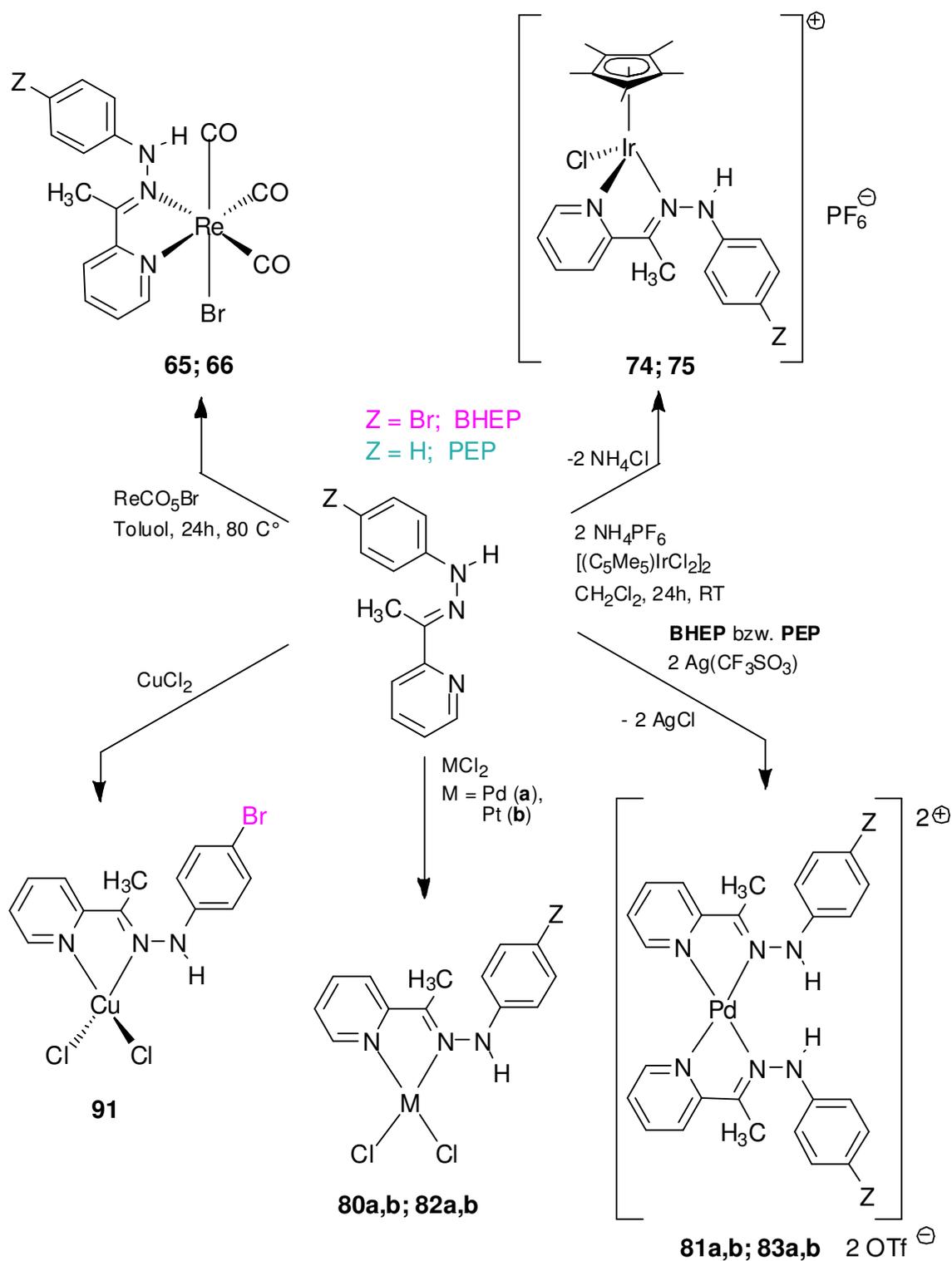
Einleitung), allerdings in Kombination mit Nukleophilen ein interessantes und sehr weites Feld öffnet. Um eventuelle Nebenreaktionen zu vermeiden, sollte evtl. bei tiefen Temperaturen unter Ausschluss von Licht gearbeitet werden. Außerdem muss unbedingt auf ein exaktes molares Verhältnis geachtet werden.

4.2 Ergebnisse Hydrazone

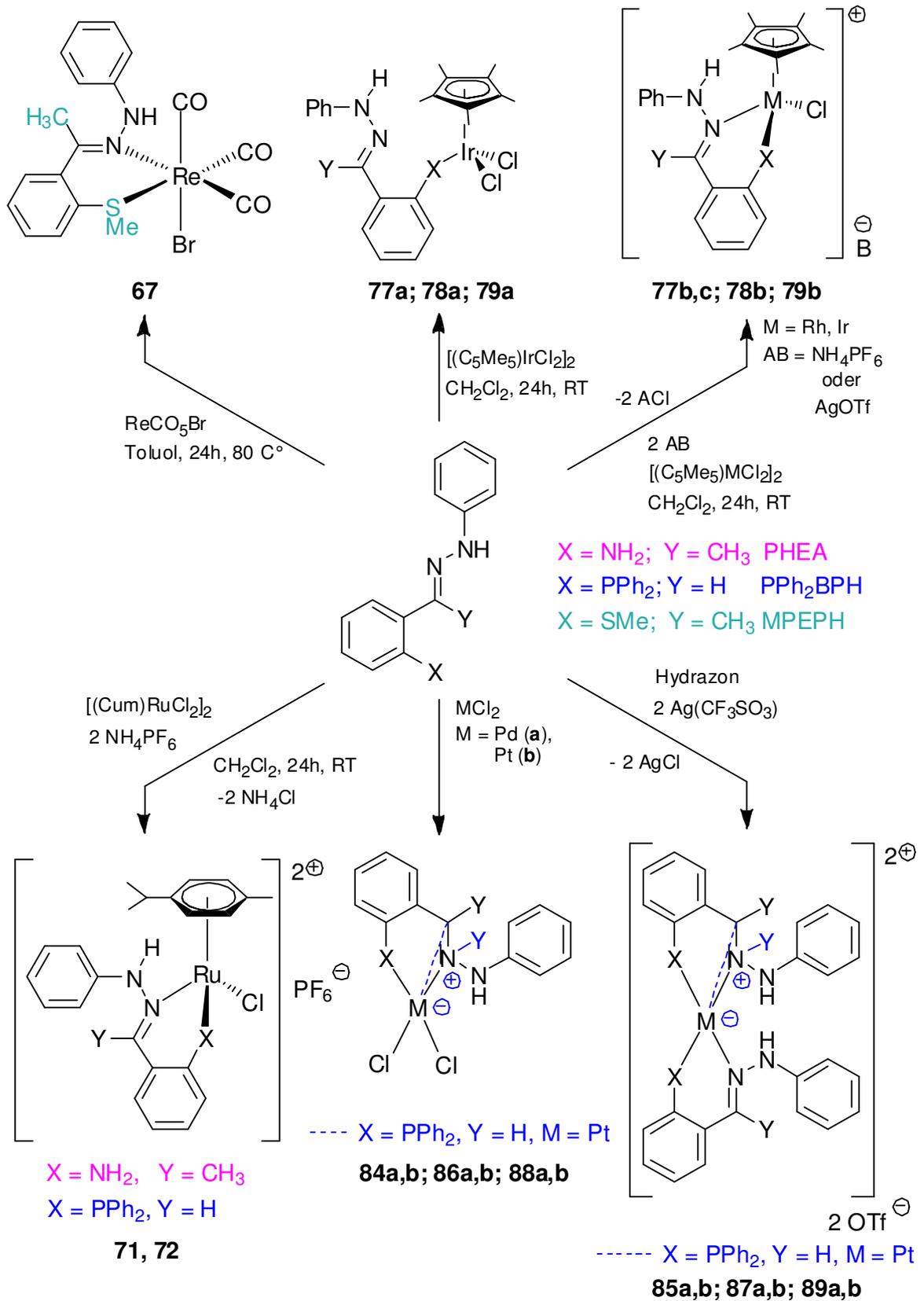
Aufgrund des entstandenen Produkts **64** aus der Reaktion von **DMATAP** und ZnCl_2 (Schema 4-3) wurde in dieser Arbeit das Hydroiodid von Dimethylaminoguanidin **DAG** hergestellt. Die anfängliche Verwendung des **DAG**-Salzes für die Synthese von Koordinationsprodukten lieferte mit $[(\eta^6\text{-Cum})\text{RuCl}_2]_2$ die ionische Verbindung **70**. Bei zusätzlichem Einsatz von *n*-BuLi als Base zur Eliminierung von HI (als LiI und BuH) aus der Ausgangsverbindung konnte bei Verwendung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ bzw. CuCl_2 tatsächlich eine zweizählige Koordination des **DAG**-Liganden erreicht werden. Die anfänglich verwendete Base Triethylamin erwies sich als unbrauchbar, da das entstandene Ammoniumiodid sich in Dichlormethan löste und somit vom entstandenen Produkt nicht abzutrennen war. Die synthetisierten Komplexe sind in Schema 4-4 dargestellt.



Schema 4-4: Komplexchemische Ergebnisse mit DAG



Schema 4-5: Komplexechemische Ergebnisse mit BPEP und PEP

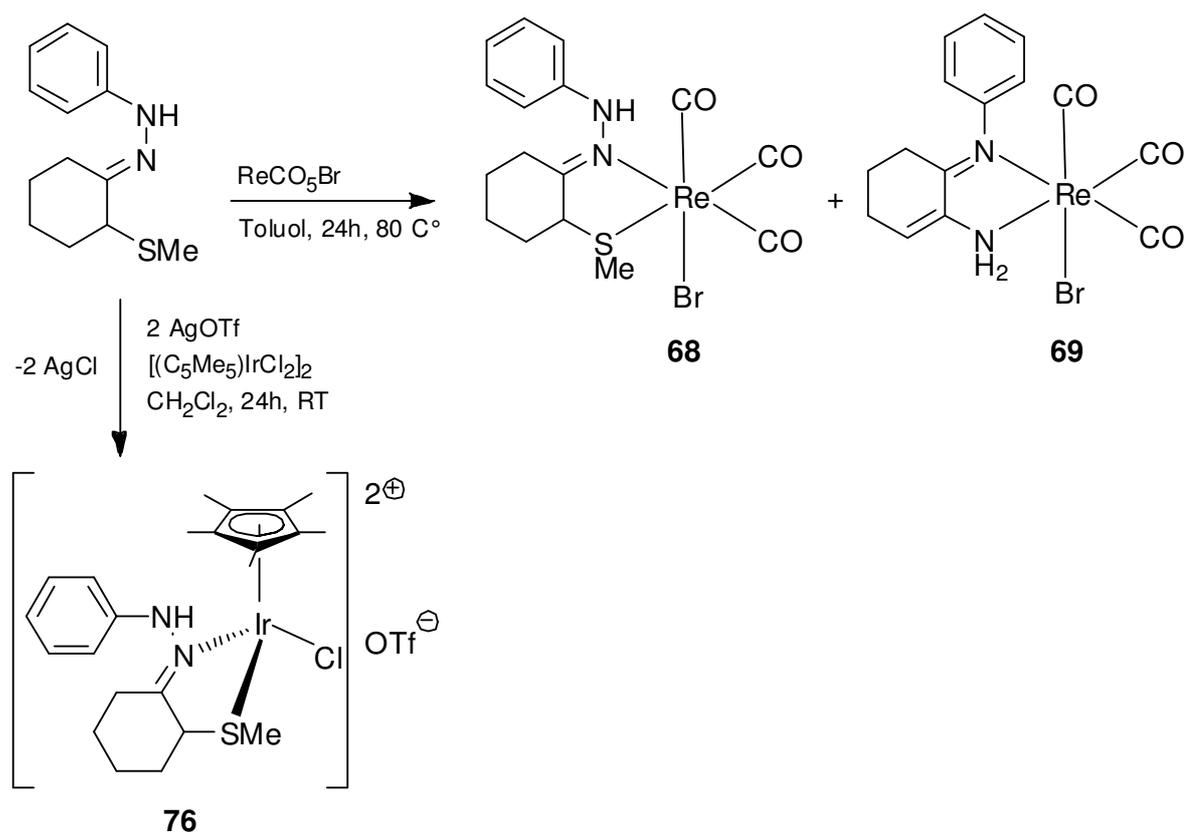


Schema 4-6: Komplexechemische Ergebnisse mit PHEA, PPh₂BPH und MPEPH

In den oben gezeigten zwei Schemata sind die komplexchemischen Ergebnisse der Pyridin-Phenylhydrazon-Liganden **BPEP** und **PEP** sowie der Phenylhydrazonliganden **PHEA**, **MPEPH** und **PPh₂BPH** wiedergegeben.

Sowohl die Phenylhydrazone **PHEA**, **PPh₂BPH** und **MPEPH** als auch die Pyridinphenylhydrazone **BEPH** und **PEP** konnten erfolgreich an die verwendeten mono- und dimeren Übergangsmetall-Halogenide unter Addition oder Substitution koordiniert werden. Im Falle von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ließen sich nur **BPEP**, **PEP** und **MPEPH** unter Bildung von **65**, **66** und **67** koordinieren. Dagegen reagierte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ mit allen Liganden unter Bildung der mono- bzw. bidentalen Komplexe **74** – **79**. Die einzählige Komplexierung von **BPEP** und **PEP** konnte nicht realisiert werden. Auch bei Verwendung von PdCl_2 bzw. PtCl_2 wurden in allen Fällen die entsprechenden Komplexe **80** – **88** isoliert. Die zweizählige Koordination von **PHEA** und **PPh₂BPH** in Komplexen des Typs $[(\text{Hydrazon})(\eta^6\text{-}p\text{-Cum})\text{RuCl}]$ (Hydrazon = **PHEA**, **PPh₂BPH**) **71** und **72** konnte ebenfalls realisiert werden.

Bei der Verwendung von **MCPH** wurden, wie in Schema 4-7 dargestellt, nur die beiden ein Koordinationsprodukte **68**, **76** mit dem intakten Liganden isoliert. Grund hierfür ist wahrscheinlich die Instabilität des Liganden, welche durch die Reaktion mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ festgestellt werden konnte. Unter Eliminierung von MeSH bildete sich ein neuer zweizähliger Anilin-Ligand, der im Hauptprodukt **69** identifiziert werden konnte.



Schema 4-7: Komplexchemische Ergebnisse mit MCPH

Zusätzlich wurden weitere Hydrazon-Derivate z. T. erstmals synthetisiert und anschließend als Liganden auf ihre Koordinationschemie hin untersucht.

- 1-(1-(2-Methoxyphenyl)ethyliden)-2-phenylhydrazin (**MOEPH**)
- 1-(1-(Furan-2-yl)ethyliden)-2-phenylhydrazin (**FEPH**)
- 2-(1-(2-Phenylhydrazono)ethyl)phenol (**PHEP**)

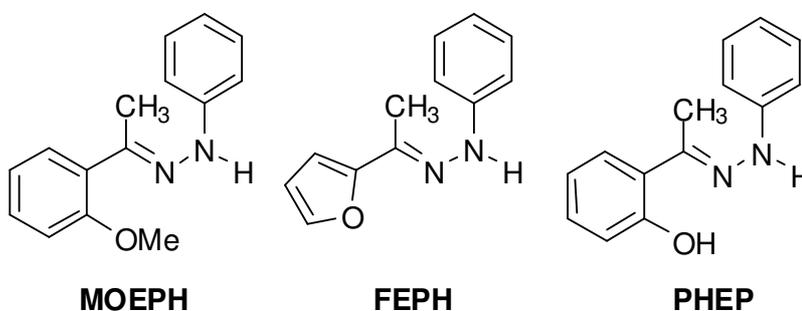


Abbildung 4-5: Zusätzlich verwendete Hydrazon-Liganden

Die versuchte Komplexierung aller drei in Abbildung 4-5 aufgeführten Liganden konnte nur im Falle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ als Reaktionspartner, nach Auswertung der massenspektrometrischen Untersuchung, erfolgreich realisiert werden. Bei allen übrigen komplexen Edukten zeigte die analytische Auswertung keine erfolgreichen Koordinationsprodukte. **FEPH** neigte außerdem dazu, an Luft und schon bei Raumtemperatur sich zu zersetzen. Das vermeintliche Koordinationsprodukt mit **PHEP** kristallisierte zwar erfolgreich, allerdings zeigte die strukturelle Charakterisierung, dass keine Koordination an Iridium stattgefunden hatte, sondern lediglich die beiden Reaktionspartner gemeinsam in einer Zelle auskristallisiert sind. Die resultierende Kristallstruktur von **92** ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

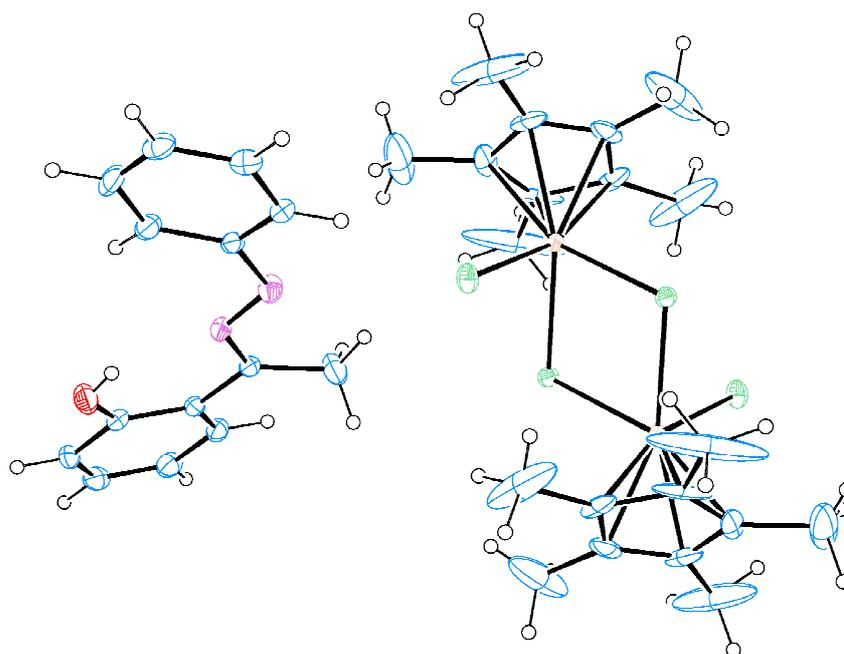


Abbildung 4-6: Kristallstruktur des Reaktionsproduktes **92** von **PEPH** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$

4.3 Ausblick

Die hier vorgestellten Hydrazonekomplexe sollten aufgrund vorausgegangener positiver Untersuchung der biologischen Aktivität von Hydrazonen und z.T. Hydrazonekomplexen (siehe Einleitung) ebenfalls auf ihre biologische Aktivität hin überprüft werden. Sie könnten ebenfalls Anwendung in der Krebstherapie finden.

Für weitere Untersuchungen ihrer Koordinationschemie sollten Hydrazone mit weiteren einfachen Metallsalzen (als $MCl_2 = Pd, Pt$) oder M^0 -Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Ein Anfang wurde durch die Umsetzung von **DAG** und **BHEP** mit Kupfer(II)chlorid bereits gemacht.

Einen weiteren ebenfalls interessanten Aspekt könnte die Darstellung von potentiell dreizähligen Hydrazone-Liganden bieten. Dazu muss für die Synthese lediglich ein entsprechend *ortho*-substituiertes Phenylhydrazon verwendet werden.

Weiterhin könnten die synthetisierten Komplexe auf ihre katalytische Aktivität hin überprüft werden.

ANHANG

5 RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN

Tabelle 5-1: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 60 und 61

Verbindung	60	61
Empirical formula	C ₄ H ₅₂ Cl ₁₂ O ₅ P ₂ Ru ₂	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₄ N ₂ OPRh
Formula weight [gmol ⁻¹]	1302.36	586.123
Temperature [K]	200(2)	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	P43212	P21/c
a [Å]	11.0917(2)	15.2397(3)
b [Å]	11.0917(2)	16.8956(3)
c [Å]	41.8683(7)	9.6737(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	96.5600(8)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	5150.88(5)	2474.51(5)
Z	4	4
Density (calculated) [mg/m ³]	1.67944(5)	1.57331(5)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.312	1.201
F(000)	2616	1184
Crystal size [mm ³]	0.15 x 0.08 x 0.07	0.17 x 0.09 x 0.06
Reflections collected	9500	9500
Independent reflections	5046 [R(int) = 0.0292]	4840 [R(int) = 0.0339]
Compl. to θ = 27.47°	99.0	99.8
Data/restraints/parameters	5046/0/282	5682/1/369
Goodness-of-fit on F ²	1.048	0.986
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0368	R1 = 0.0403
	wR2 = 0.0816	wR2 = 0.1020
R indices (all data)	R1 = 0.0470	R1 = 0.0552
	wR2 = 0.0859	wR2 = 0.1079
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	0.609 and -0.540	0.834 and -0.892

Tabelle 5-2: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **62** und **63**

Verbindung	62	63
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₅ Cl ₆ NO ₃ PRh	C ₁₉ H ₂₇ C ₁₄ IrN ₃ O
Formula weight [gmol ⁻¹]	768.167	678.439
Temperature [K]	200(2)	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorombic	Triclinic
Space group	Aba2	P-1
a [Å]	18.215(4)	9.5340(2)
b [Å]	26.795(5)	11.6880(2)
c [Å]	13.898(3)	11.9552(2)
α [°]	90	76.2240(10)
β [°]	90	85.6880(10)
γ [°]	90	72.4740(10)
Volume [Å ³]	6783(2)	1233.82(4)
Z	8	2
Density (calculated) [mg/m ³]	1.5045(4)	1.8262(6)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.052	5.924
F(000)	3120	660
Crystal size [mm ³]	0.33 x 0.25 x 0.20	0.18 x 0.07 x 0.06
Reflections collected	20779	10211
Independent reflections	5682 [R(int) = 0.0321]	5360 [R(int) = 0.0321]
Compl. to θ = 27.47°	99.3	99.6
Data/restraints/parameters	5682/1/369	5360/0/268
Goodness-of-fit on F ²	1.047	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435	R1 = 0.0289
	wR2 = 0.1136	wR2 = 0.0697
R indices (all data)	R1 = 0.0545	R1 = 0.0321
	wR2 = 0.1214	wR2 = 0.0712
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	0.565 and -0.543	2.102 and -1.491
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-3: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **64** und **67**

Verbindung	64	67
Empirical formula	C ₃ H ₁₀ C ₁₂ N ₄ Zn	C ₄₃ H ₄₀ Br ₂ N ₄ O ₆ Re ₂ S ₂
Formula weight [gmol ⁻¹]	238.43	1305.155
Temperature [K]	200(2)	195(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	Pbca	P-1
a [Å]	12.3246(3)	9.4733(5)
b [Å]	8.1337(2)	15.6679(7)
c [Å]	17.2852(5)	15.7746(9)
α [°]	90	95.092(4)
β [°]	90	98.564(5)
γ [°]	90	95.201(4)
Volume [Å ³]	1732.75(8)	5033.2(17)
Z	8	2
Density (calculated) [mg/m ³]	1.82800(8)	1.89011(16)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	3.387	7.156
F(000)	960	1252
Crystal size [mm ³]	0.11 × 0.09 × 0.08	0.21 × 0.19 × 0.13
Reflections collected	3501	11564
Independent reflections	1889 [R(int) = 0.0237]	8245 [R(int) = 0.0249]
Compl. to θ = 27.47°	99.8	98.6
Data/restraints/parameters	1889/0/106	8245/0/502
Goodness-of-fit on F ²	1.079	0.949
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0315	R1 = 0.0436
	wR2 = 0.0715	wR2 = 0.1128
R indices (all data)	R1 = 0.0492	R1 = 0.0720
	wR2 = 0.0772	wR2 = 0.1189
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	0.508 and -0.493	1.504 and -1.995
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-4: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **69** und **DAG**

Verbindung	69	DAG
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ Br ₂ N ₄ O ₆ Re ₂	C ₃ H ₁₁ IN ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	1162.911	230.051
Temperature [K]	200(2)	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P21/n	Cmca
a [Å]	12.7662(16)	6.7746(14)
b [Å]	17.624(4)	16.724(3)
c [Å]	18.301(4)	13.742(3)
α [°]	90	90
β [°]	106.75(3)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	3942.9(15)	1557.0(5)
Z	4	8
Density (calculated) [mg/m ³]	1.9591(6)	1.9629(6)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	8.209	4.034
F(000)	2208	880
Crystal size [mm ³]	0.25 x 0.09 x 0.08	0.24 x 0.15 x 0.10
Reflections collected	12291	1817
Independent reflections	7292 [R(int) = 0.0383]	959 [R(int) = 0.0133]
Compl. to θ = 27.47°	99.2	99.0
Data/restraints/parameters	7292/3/469	959/0/54
Goodness-of-fit on F ²	0.823	1.132
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482	R1 = 0.0337
	wR2 = 0.1051	wR2 = 0.0852
R indices (all data)	R1 = 0.0995	R1 = 0.0390
	wR2 = 0.1134	wR2 = 0.0879
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	2.600 and -1.627	1.091 and -1.202
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-5: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **70** und **77a**

Verbindung	70	77a
Empirical formula	C ₅₁ H ₉₀ Cl ₁₀ N ₈ Ru ₄	C ₄₉ H ₆₂ Cl ₆ Ir ₂ N ₆
Formula weight [g·mol ⁻¹]	1574.12	1332.207
Temperature [K]	200(2)	195(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	Pna21
a [Å]	9.751(2)	16.466(3)
b [Å]	12.310(3)	8.3766(17)
c [Å]	13.791(3)	36.491(7)
α [°]	88.73(3)	90
β [°]	78.85(3)	90
γ [°]	83.83(3)	90
Volume [Å ³]	1614.7(7)	5033.2(17)
Z	1	4
Density (calculated) [mg/m ³]	1.6187(6)	1.7581(6)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.371	5.642
F(000)	798	2616
Crystal size [mm ³]	0.06 x 0.06 x 0.04	0.22 x 0.11 x 0.10
Reflections collected	13427	17611
Independent reflections	7043[R(int) = 0.0304]	7458 [R(int) = 0.0402]
Compl. to θ = 27.47°	99.8	99.2
Data/restraints/parameters	7043/0/347	7458/1/592
Goodness-of-fit on F ²	1.040	0.903
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375	R1 = 0.0265
	wR2 = 0.835	wR2 = 0.355
R indices (all data)	R1 = 0.0582	R1 = 0.0466
	wR2 = 0.0923	wR2 = 0.0400
Largest diff. Peak/hole [e·Å ⁻³]	1.261 and -0.694	1.637 and -0.612
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-6: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **77b** und **79b**

Verbindung	77b	79b
Empirical formula	C ₉₉ H ₁₂₆ Cl ₁₀ F ₂₄ Ir ₄ N ₁₂ P ₄	C ₂₅ H ₃₁ ClF ₆ IrN ₂ PS
Formula weight [g·mol ⁻¹]	3187.392	764.227
Temperature [K]	195(2)	195(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
a [Å]	10.525(2)	8.3752(17)
b [Å]	14.245(3)	12.127(2)
c [Å]	20.817(4)	13.344(3)
α [°]	81.39(3)	98.81(3)
β [°]	85.31(3)	90.94(3)
γ [°]	75.44(3)	101.40(3)
Volume [Å ³]	2983.6(11)	1311.4(5)
Z	1	2
Density (calculated) [mg/m ³]	1.7738(6)	1.9354(7)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.809	5.395
F(000)	1558	748
Crystal size [mm ³]	0.32 × 0.24 × 0.07	0.15 × 0.10 × 0.07
Reflections collected	16261	17674
Independent reflections	11017 [R(int) = 0.0346]	4192 [R(int) = 0.0442]
Compl. to θ = 27.47°	99.2	81.2
Data/restraints/parameters	11017/12/707	4192/0/327
Goodness-of-fit on F ²	0.828	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320	R1 = 0.0347
	wR2 = 0.529	wR2 = 0.712
R indices (all data)	R1 = 0.0662	R1 = 0.0423
	wR2 = 0.0578	wR2 = 0.8458
Largest diff. Peak/hole [e·Å ⁻³]	1.858 and -0.775	0.910 and -0.908
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-7: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **80a** und **86a**

Verbindung	80a	86a
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ N ₃ Pt	C ₂₅ H ₂₁ Cl ₂ N ₂ PPd
Formula weight [g·mol ⁻¹]	556.142	557.75
Temperature [K]	195(2)	195(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/c	P21/n
a [Å]	19.173(4)	9.988(2)
b [Å]	9.1002(18)	10.771(2)
c [Å]	21.378(17)	21.378(4)
α [°]	90	90
β [°]	102.01(3)	94.73(3)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	1483.2(5)	2292.0(8)
Z	4	4
Density (calculated) [mg/m ³]	2.4906(8)	1.6164(6)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	12.506	1.128
F(000)	1032	1120
Crystal size [mm ³]	0.07 × 0.05 × 0.02	0.16 × 0.15 × 0.07
Reflections collected	5908	7466
Independent reflections	3218 [R(int) = 0.0246]	4480 [R(int) = 0.0385]
Compl. to θ = 27.47°	99.7	99.6
Data/restraints/parameters	3218/0/186	4480/0/284
Goodness-of-fit on F ²	1.068	0.675
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341	R1 = 0.0301
	wR2 = 0.0835	wR2 = 0.0402
R indices (all data)	R1 = 0.0408	R1 = 0.0440
	wR2 = 0.0864	wR2 = 0.0709
Largest diff. Peak/hole [e·Å ⁻³]	1.352 and -1.865	0.669 and -0.346
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-8: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **86b** und **88a**

Verbindung	86b	88a
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₁ C ₁₂ N ₂ PPt	C ₁₅ H ₁₆ C ₁₂ N ₂ PdS
Formula weight [g·mol ⁻¹]	646.405	433.69
Temperature [K]	200(2)	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P21/n	Pbca
a [Å]	12.445(3)	13.552(5)
b [Å]	10.792(2)	17.341(7)
c [Å]	17.677(4)	13.724(3)
α [°]	90	90
β [°]	103.83(3)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	2305.3(9)	3225.1(19)
Z	4	8
Density (calculated) [mg/m ³]	1.8624(6)	1.7864(11)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	6.403	1.605
F(000)	1248	1728
Crystal size [mm ³]	0.20 × 0.10 × 0.10	0.24 × 0.17 × 0.09
Reflections collected	9136	5509
Independent reflections	5013 [R(int) = 0.0342]	3152 [R(int) = 0.0247]
Compl. to θ = 27.47°	99.7	99.6
Data/restraints/parameters	5013/0/287	5152/0/197
Goodness-of-fit on F ²	1.002	0.820
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345	R1 = 0.0302
	wR2 = 0.0852	wR2 = 0.0529
R indices (all data)	R1 = 0.0424	R1 = 0.0600
	wR2 = 0.0885	wR2 = 0.0590
Largest diff. Peak/hole [e·Å ⁻³]	1.510 and -1.723	0.620 and -0.582
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-9: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **87a** und **87b**

Verbindung	87a	87b
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₂ F ₆ N ₄ O ₆ P ₂ PdS ₂	C ₅₂ H ₄₂ F ₆ N ₄ O ₆ P ₂ PtS ₂
Formula weight [g mol ⁻¹]	1165.40	1254.061
Temperature [K]	200(2)	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	C2/c	Pca21
a [Å]	14.5432(7)	29.5162(7)
b [Å]	16.4094(2)	11.6670(2)
c [Å]	21.2199(3)	14.8855(3)
α [°]	90	90
β [°]	96.9431(10)	90
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	5026.89(12)	5126.05(18)
Z	4	4
Density (calculated) [mg/m ³]	1.5399(4)	1.6249(6)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.593	2.957
F(000)	2368	2496
Crystal size [mm ³]	0.15 × 0.12 × 0.12	0.28 × 0.19 × 0.14
Reflections collected	10738	18716
Independent reflections	5468 [R(int) = 0.0196]	6940 [R(int) = 0.0484]
Compl. to θ = 27.47°	99.8	99.6
Data/restraints/parameters	5468/0/334	6940/1/671
Goodness-of-fit on F ²	1.062	0.875
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0323	R1 = 0.0321
	wR2 = 0.0775	wR2 = 0.0561
R indices (all data)	R1 = 0.0420	R1 = 0.0581
	wR2 = 0.0806	wR2 = 0.0598
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	0.555 and -0.607	1.988 and -0.598
CCDC-Nummer		

Tabelle 5-10: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von **89a**

Verbindung	89a
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ F ₆ N ₄ O ₆ PtS ₄
Formula weight [g mol ⁻¹]	1005.952
Temperature [K]	200(2)
Wavelength [Å]	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a [Å]	7.6674(14)
b [Å]	13.084(4)
c [Å]	19.657(11)
α [°]	101.77(4)
β [°]	99.23(3)
γ [°]	103.10(2)
Volume [Å ³]	1835.6(13)
Z	2
Density (calculated) [mg/m ³]	1.8201(12)
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.129
F(000)	992
Crystal size [mm ³]	0.27 × 0.13 × 0.06
Reflections collected	11479
Independent reflections	7183 [R(int) = 0.0407]
Compl. to θ = 27.47°	99.3
Data/restraints/parameters	7138/4/472
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0489 wR2 = 0.1177
R indices (all data)	R1 = 0.0723 wR2 = 0.1230
Largest diff. Peak/hole [e.Å ⁻³]	1.581 and -1.659
CCDC-Nummer	

6 VERZEICHNISSE

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Hydrazone mit antikonvulsiver (krampflösende) Aktivität.....	- 16 -
Abbildung 1-2: Hydrazone mit antidepressiver Aktivität.....	- 17 -
Abbildung 1-3: Hydrazone mit antimalarischer Aktivität.....	- 17 -
Abbildung 1-4: Hydrazone mit antimikrobischer Aktivität.....	- 18 -
Abbildung 1-5: Hydrazone mit antimykotische Aktivität.....	- 19 -
Abbildung 1-6: Hydrazone mit Antitumor-Aktivität.....	- 19 -
Abbildung 1-7: Hydrazone mit vasodilativer Aktivität.....	- 20 -
Abbildung 1-8: Komplex von Mangan(II) mit 3-zähnigem Hydrazon.....	- 21 -
Abbildung 1-9: Komplex von Rhenium(I) mit dem Hydrazon dpknph	- 21 -
Abbildung 1-10: Komplex von Nickel(II) mit dem Hydrazon H ₄ dapm bzw. H ₂ dapm ²⁻	- 22 -
Abbildung 1-11: Hydrazon-Komplex von Eisen(III).....	- 22 -
Abbildung 1-12: Komplex von Cobalt(III) mit 3-zähnigem Hydrazon.....	- 23 -
Abbildung 1-13: Komplexe von Nickel(II) mit Hydrazonen.....	- 23 -
Abbildung 1-14: Komplex von Palladium(II) und Platin(II) mit Hydrazonen....	- 24 -
Abbildung 1-15: Hydrazon-Komplexe von Zink(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II).....	- 25 -
Abbildung 1-16: Übersicht der verwendeten Liganden auf Azaphosphol- bzw. Hydrazonbasis.....	- 26 -
Abbildung 2-1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 60	- 31 -
Abbildung 2-2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 61	- 34 -
Abbildung 2-3: : ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 62	- 35 -
Abbildung 2-4: Elementarzelle von 61	- 38 -
Abbildung 2-5: Elementarzelle von 62	- 38 -
Abbildung 2-6: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 63	- 40 -

Abbildung 2-7: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 64	- 43 -
Abbildung 2-8: Elementarzelle von 64	- 45 -
Abbildung 2-9: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 67	- 51 -
Abbildung 2-10: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 69	- 53 -
Abbildung 2-11: Elementarzelle von 69	- 55 -
Abbildung 2-12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von DAG	- 59 -
Abbildung 2-13: Elementarzelle von DAG	- 61 -
Abbildung 2-14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 70	- 61 -
Abbildung 2-15: Elementarzelle von 70	- 63 -
Abbildung 2-16: ¹ H-NMR-Spektrum von 79b im Bereich von 6.73 – 9.10 ppm	- 67 -
Abbildung 2-17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 77a	- 69 -
Abbildung 2-18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 77b	- 71 -
Abbildung 2-19: Elementarzelle von 77b	- 74 -
Abbildung 2-20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 79	- 74 -
Abbildung 2-21: Elementarzelle von 79	- 76 -
Abbildung 2-22: ³¹ P-NMR-Spektrum von 87b	- 81 -
Abbildung 2-23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 80a	- 83 -
Abbildung 2-24: Elementarzelle von 80a	- 85 -
Abbildung 2-25: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 86a	- 85 -
Abbildung 2-26: Elementarzelle von 86a	- 88 -
Abbildung 2-27: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 86b	- 88 -
Abbildung 2-28: Elementarzelle von 86b	- 91 -
Abbildung 2-29: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 88a	- 92 -
Abbildung 2-30: Elementarzelle von 88a	- 94 -
Abbildung 2-31: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 87a	- 95 -
Abbildung 2-32: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 87b	- 97 -
Abbildung 2-33: Elementarzelle von 87b	- 100 -
Abbildung 2-34: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 89b	- 100 -

Abbildung 4-1: Verwendete Azaphosphol-Liganden	215 -
Abbildung 4-2: Verwendete Hydrazon-Liganden	216 -
Abbildung 4-3: Verwendete Komplexverbindungen	216 -
Abbildung 4-4: Hydrolytische Zersetzung von PCl_2AP und Struktur des Produktes 3-Benzoyl-6-butyl-2-chloro-2,3-dihydro-1H- [1,3]azaphospholo[1,5-a]pyridin-4-ium-chlorid.....	219 -
Abbildung 4-5: Zusätzlich verwendete Hydrazon-Liganden	225 -
Abbildung 4-6: Kristallstruktur des Reaktionsproduktes 92 von PEPH mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$	226 -

6.2 Schemataverzeichnis

Schema 1-1: Isoelektronische bzw. isolobale Strukturelemente bei Azaphospholen.....	1 -
Schema 1-2: Darstellung von Triazaphospholen durch [3+2] Cycloadditionen....	2 -
Schema 1-3: Darstellung von Triazaphospholen durch [4+1] Cycloadditionen....	3 -
Schema 1-4: Synthese anellierter Azaphosphole durch [4+1] Cycloaddition	4 -
Schema 1-5: Reaktive Zentren anellierter Azaphosphole	5 -
Schema 1-6: Beispiel für elektrophile Substitution an Azaphospholen	5 -
Schema 1-7: Beispiel für N-Alkylierung an Azaphospholen	6 -
Schema 1-8: : Beispiel für 1,2 Addition an Azaphospholen.....	6 -
Schema 1-9: Beispiel für N-Alkylierung an Azaphospholen	6 -
Schema 1-10: Koordinations-Möglichkeiten von Azaphospholen	7 -
Schema 1-11: Umsetzung von Azaphospholen mit Pt(II) - bzw. Pd(II) - Komplexen ^[34, 35]	8 -
Schema 1-12: Umsetzung von Pt(II)-Azaphosphol-Komplexen mit Methanol ^[36]	9 -
Schema 1-13: Bekannte Gold(II)-Azaphosphol-Komplexe ^[37]	10 -
Schema 1-14: Ergebnisse von Cavell <i>et al.</i> ^[38]	10 -

Schema 1-15: Komplexierung von Azaphospholen mit Metall-	
Carbonylen ^[39]	- 11 -
Schema 1-16: Allgemeine Hydrazonstruktur.....	- 12 -
Schema 1-17: Kondensationsreaktion zur Darstellung von Hydrazonen	- 12 -
Schema 1-18: Darstellung von Hydrazonen durch Kupplung von	
Methylenquellen mit Diazoniumsalzen.....	- 13 -
Schema 1-19: Übersicht über elektrophile Angriffe an Hydrazonen	- 14 -
Schema 1-20: Übersicht über nukleophile Angriffe an Hydrazonen	- 15 -
Schema 2-1: Darstellung des Dioxaphosphol-Ruthenium(II)-Komplexes 60	- 30 -
Schema 2-2: Darstellung der [1,3]Azaphospholo[1,5-a]pyridin-	
Rhodium(III)komplexe 61 und 62	- 33 -
Schema 2-3: Mechanismus H ₂ O Addition an 61 bzw. 62	- 37 -
Schema 2-4: Darstellung des 2-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-	
1 <i>H</i> -1,3,4,2-triazaphospholiridiumkomplexes 63	- 39 -
Schema 2-5: Darstellung des Dimethylaminoguanidin-Zinkkomplexes 64	- 42 -
Schema 2-6: Resonanzstrukturen des DAG -Liganden in 64	- 44 -
Schema 2-7: In γ - bzw. β -Position funktionalisierte Hydrazone	- 46 -
Schema 2-8: Darstellung der verwendeten Hydrazonliganden.....	- 47 -
Schema 2-9a: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Rhenium(I) 65 – 66	- 48 -
Schema 2-9b: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Rhenium(I) 67 – 69	- 49-
Schema 2-10: Umlagerung von MCPH durch Re(CO) ₅ Br unter	
Bildung von 69	- 56 -
Schema 2-11: Darstellung der Hydrazon-Ruthenium(II)-Komplexe 70 – 72	- 57 -
Schema 2-12a: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Iridium(III) bzw.	
Rhodium(III) 73 – 76	- 64 -
Schema 2-12b: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Iridium(III) bzw.	
Rhodium(III) 77 – 79	- 65 -
Schema 2-13a: Darstellung der Hydrazonkomplexe von Palladium(II) und	
Platin(II) 80 – 83	- 77 -

Schema 2-13b: Darstellung der Hydrazonekomplexe von Palladium(II) und Platin(II) 86 – 89	- 78 -
Schema 2-14: 1,2 H-shift Reaktion von PPh₂BPH	- 90 -
Schema 2-15: Darstellung der Hydrazone-Kupfer(II)-Komplexe 90 und 91	- 103 -
Schema 4-1: Reaktionsgleichung von CNAP , OPhAP und MPTAP mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_2]_2$ (M = Ir, Rh)	- 217 -
Schema 4-2: Reaktionsgleichung von PTHPCl₂ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$	- 218 -
Schema 4-3: Reaktionsgleichung von DMATAP und ZnCl₂	- 219 -
Schema 4-4: Komplexchemische Ergebnisse mit DAG	- 221 -
Schema 4-5: Komplexchemische Ergebnisse mit BPEP und PEP	- 222 -
Schema 4-6: Komplexchemische Ergebnisse mit PHEA , PPh₂BPH und MPEPH	- 223 -
Schema 4-7: Komplexchemische Ergebnisse mit MCPH	- 225 -

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: ³¹ P-NMR-Verschiebungen der Reaktionslösungen von 61 und 62	- 33 -
Tabelle 2-2: Ausgewählte IR-Daten [cm ⁻¹] von 65 – 69	- 50 -
Tabelle 2-3: Ausgewählte ¹ H- und ¹³ C-NMR Daten der Verbindungen 65 – 69	- 50 -
Tabelle 2-4: Ausgewählte ¹ H- und ¹³ C-NMR Daten der Verbindungen 71 und 72	- 58 -
Tabelle 2-5: Ausgewählte ¹ H- und ¹³ C-NMR Daten der Verbindungen 73 – 79b	- 66 -
Tabelle 2-6: IR Daten [cm ⁻¹] der (NH)- und (CH ₃)-Valenz- schwingungen in 73 – 79b	- 68 -
Tabelle 2-7: IR Daten [cm ⁻¹] der Streck- und Deformations- schwingungen von CF ₃ SO ₃ 73 – 79b	- 68 -

Tabelle 2-8: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen 80a/b – 89a/b	- 79 -
Tabelle 2-9: IR Daten [cm^{-1}] der (NH)- und (CH ₃)-Valenzschwingungen in 80 – 89	- 81 -
Tabelle 2-10: IR Daten [cm^{-1}] der Streck- und Deformationsschwingungen von CF_3SO_3 80 – 89	- 82 -
Tabelle 2-11: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen 90 und 91	- 104 -
Tabelle 5-1: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 60 und 61	- 230 -
Tabelle 5-2: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 62 und 63	- 231 -
Tabelle 5-3: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 64 und 67	- 232 -
Tabelle 5-4: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 69 und DAG	- 233 -
Tabelle 5-5: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 70 und 77a	- 234 -
Tabelle 5-6: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 77b und 79b	- 235 -
Tabelle 5-7: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 80a und 86a	- 236 -
Tabelle 5-8: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 86b und 88a	- 237 -
Tabelle 5-9: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 87a und 87b	- 238 -
Tabelle 5-10: Tabellarische Zusammenfassung der Strukturbestimmung von 89a	- 239 -

6.4 Literaturverzeichnis

- 1 W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3247.
- 2 M. Hermesdorf, M. Birkel, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 46, 31.
- 3 J. Kerth, U. Werz, G. Maas, *Tetrahedron* **2000**, 56, 35.
- 4 K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat.* **1988**, 36, 217.
- 5 T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- 6 W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 900.
- 7 W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 39.
- 8 W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 785.
- 9 M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484.
- 10 A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305.
- 11 G. Märkl, I. Troetsch-Schaller, W. Hölzl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 785.
- 12 C. Grandin, E. About-Jaudet, N. Collingnon, J. M. Denis, P. Savignac, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 337.
- 13 Y. Y. C Yeung Lam Ko, R. Carrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640.
- 14 A. Baceiredo, M. Nieger, E. Niecke, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 757.
- 15 R. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch., B* **1985**, 40, 1077.
- 16 J.-P. Majoral, *Synthesis* **1978**, 557.
- 17 Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron* **1976**, 32, 2039.
- 18 L. Lopez, J.-P. Majoral, A. Meriem, T. N'Gando M'Pondo, J. Navech, J. Barrans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 183.
- 19 A. Schmidpeter, H. Tautz, *Z. Naturforsch., B* **1980**, 35, 1222.
- 20 A. Schmidpeter, J. Lubber, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 546.

-
- 21 R. K. Bansal, J. Heinicke, *Chem Rev.* **2001**, *101*, 3549.
- 22 R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7675.
- 23 R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, N. Ghandi, A. Schmidpeter, *Synthesis* **1995**, 361.
- 24 R. K. Bansal, R. Mahnot, G. Pandey, N. Gupta, *J. Indian Chem. Soc.* **1994**, *71*, 415.
- 25 M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *27*, 1484.
- 26 M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 91.
- 27 M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorous Chemistry*, M. Regitz, O. J. Scherer, Eds, Thieme: Stuttgart, **1990**, 85.
- 28 R. K. Bansal, N. Gupta, S. K. Kumawat, *Current Org. Chem.* **2007**, *11*, 33.
- 29 M. Scholz, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 734.
- 30 K. Bansal, N. Gupta, V. Kabra, C. Spindler, K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1992**, *3*, 359.
- 31 A. Schmidpeter, R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, F. Steinmüller, C. Spindler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat.* **1990**, *49/50*, 349.
- 32 R. K. Bansal, G. Pendey, R. Gupta, K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Synthesis* **1995**, 173.
- 33 K. Bansal, N. Gupta, *Heteroatom. Chem.* **2004**, *15*, 271.
- 34 J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G.v. Koten, A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1612.
- 35 A. Schmidpeter, H. Tautz, F. Steinmüller, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *118*, 129.
- 36 J. G. Kraaijkamp, D. M. Grove, G.v. Koten, J. Meine Ernsting, A. Schmidpeter, K Goubitz, C.H. Stam, H. Schenk, *Inorg. Chim Acta* **1997**, *256*, 47.
- 37 K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, *Inorg. Chim Acta* **1980**, *41*, 167.
- 38 M. D. Mikoluk, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organomet.* **1999**, *18*, 3306.
- 39 J. H. Weinmaier, A. Schmidpeter, H. Tautz, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 53.

-
- 40 P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag: Berlin and New York, **1983**; 108.
- 41 R. Bradbury, *Dyes for dye diffusion thermal transfer (D2T2) Printing*, in A. T. Peters, H. S. Freeman, Eds., *Advance in Colour Chemistry Series Vol. 3 Modern Colorants – Synthesis and Structure*, Blackie, Academic: London, **1995**.
- 42 K. Hunger, Ed. *Industrial Dyes: Chemistry Properties, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co-KGaA: Weinheim, **2003**.
- 43 T. Severin, H. Poehlmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 491.
- 44 M. Huisman, R. Have, A. M. van Leusen, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 945.
- 45 A. Alexakis, N. Lensen, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1171.
- 46 M. Katcka, *Rocz. Chem.* **1977**, *51*, 1455.
- 47 A. Reliquent, R. Besbes, F. Reliquent, J. C. Meslin, *Synthesis* **1991**, *7*, 543.
- 48 H. Lerche, H. Fischer, T. Severin, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3011.
- 49 S. F. Nelsen, M. R. Willi, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2081.
- 50 A. Kumar, P. Sharma, R. Sharma, *Indian J. Chem. Sect.* **2003**, *42B*, 363.
- 51 B. Kalluraya, A. M. Rahiman, D. Banji, *Arch. Pharm.* **2001**, *334*, 263.
- 52 P. Sharma, S. Pritmani, *Indian J. Chem. Sect.* **1999**, *38B*, 1139.
- 53 P. V. Ramana, L. K. Ravindranath, *J. Indian Chem. Soc.* **1999**, *76*, 112.
- 54 M. Amir, R. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.* **1997**, *74*, 154.
- 55 R. J. Turel, S. V. Manerikar, A. B. Kulkarni, *Indian J. Chem. Sect.* **1980**, *19B*, 676.
- 56 G. Garg, P.P. Singh, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 1104.
- 57 F. Sparatore, R. Pagani, *Ann. Chim. (Rome)* **1962**, *52*, 248.
- 58 P. Karrer, E. B. Hershberg, *Helv. Chim. Acta* **1943**, *17*, 1019.
- 59 K. H. Meyer, S. J. Lenhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *398*, 69.
- 60 C. Buelow, W. Hoepfner, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 81.
- 61 E. Wedekind, *Chem. Ber.* **1899**, *32*, 1919.
- 62 C. Buelow, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 3123.
- 63 C. Kjellin, *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1968.

-
- 64 V. V. Richter, H. Muenzer, *Chem. Ber.* **1884**, 17, 1926.
- 65 E. Bamberger, *Chem. Ber.* **1884**, 17, 2421.
- 66 A. Haller, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1888**, 106, 1171.
- 67 F. Krueckeberg, *J. Prakt. Chem.* **1894**, 49, 323.
- 68 A. Haller, E. Brancovici, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1893**, 116, 715.
- 69 P. W. Uhlmann, *J. Prakt. Chem.* **1895**, 51, 218.
- 70 E.V. Meyer, B. Marquardi, *J. Prakt. Chem.* **1895**, 52, 167.
- 71 G. Favrel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1902**, 27, 201.
- 72 W. Lax, *J. Prakt. Chem.* **1901**, 63, 11.
- 73 H. Weissbach, *J. Prakt. Chem.* **1903**, 67, 402.
- 74 L. Panizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1947**, 77, 206.
- 75 N.J. Leonard, S.N. Boyd, H. F. Herbrandson, *J. Org. Chem.* **1947**, 12, 47.
- 76 H. J. Barber, K. Washboren, R. Wragg, E. Lunt, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2828.
- 77 A. Haller, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1889**, 108, 1117.
- 78 A. S. Shawali, A. Osman, *Tetrahedron* **1971**, 27, 2517.
- 79 A.S. Shawali, M. Abd EL-Galil, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4305.
- 80 V. E. Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1895**, 52, 110.
- 81 K. Gewalt, U. Hain, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 329.
- 82 Du Pont de Nemours; *US3179651*, **1963**; *Chem.Abstr.* **1965**, 63, 1734d.
- 83 A.-Z. A. Elassar, H. H. Dib, N. A. Al-Awadi, M. H. Elnagdi, *Arkivoc* **2007**, 2, 272.
- 84 J. R. Dimmock, S. C. Vashishtha, J. P. Stables, J.P., *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35, 241.
- 85 B. Çakır, Ö. Dağ, E. Yıldırım, K. Erol, M. F.Şahin, *J. Fac. Pharm. Gazi.* **2001**, 18, 99.
- 86 J. Ragavendran, D. Sriram, S. Patel, L. Reddy, N. Bharathwajan, J. Stables, P. Yogeewari, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 146.
- 87 N. Ergenç, N. S. Günay, *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, 33, 143.
- 88 A. Walcourt, M. Loyevsky, D. B. Lovejoy, V. R. Gordeuk, D. R. Richardson, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2004**, 36, 401.

-
- ⁸⁹ S. Gemma, G. Kukreja, C. Fattorusso, M. Persico, M. Romano, M. Altarelli, L. Savini, G. Campiani, E. Fattorusso, N. Basilico, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 5384.
- ⁹⁰ A. Bernardino, A. Gomes, K. Charret, A. Freitas, G. Machado, M. Canto-Cavalheiro, L. Leon, V. Amaral, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 80.
- ⁹¹ N. Ulusoy, G. Çapan, G. Ötük, M. Kiraz, *Boll. Chim. Farm.* **2000**, *139*, 167.
- ⁹² G. Turan-Zitouni, Y. Blache, K. Güven, *Boll. Chim. Farm.* **2001**, *140*, 397.
- ⁹³ S. G. Küçükgülzel, A. Mazi, F. Şahin, S. Öztürk, J. P. Stables, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 1005.
- ⁹⁴ L. Bukowski, M. Janowiec, *Pharmazie* **1996**, *51*, 27.
- ⁹⁵ L. Savini, L. Chiasserini, A. Gaeta, C. Pellerano, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 2193.
- ⁹⁶ A. V. Shindikar, C. L. Viswanathan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, *15*, 1803.
- ⁹⁷ N. Terzioğlu, A. Gürsoy, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 781.
- ⁹⁸ N. Demirbas, S. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 793.
- ⁹⁹ P. Vicini, M. Incerti, L. Doytchinova, P. La Colla, B. Busonera, R. Loddo, *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 624.
- ¹⁰⁰ A. G. Silva, G. Zapata-Suto, A. E. Kummerle, C. A. M. Fraga, E. J. Barreiro, R. T. Sudo, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3431.
- ¹⁰¹ W. Liufang, P. Zhouren, W. Xin, Y. Shuyan, L. Qinhui, W. Qi, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1505.
- ¹⁰² M. Bakir, A. R. Kamaluddin, *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 384.
- ¹⁰³ A. Bonardi, S. Ianelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, C. Solinas, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 211.
- ¹⁰⁴ D. R. Richardson, P. V. Bernhardt, *J. Bio. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 266.
- ¹⁰⁵ L. S. Vojinović, V. M. Leovac, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, J. J. Csanađi, V. I. Cesljevic, *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 1264.

-
- 106 R. B. N. Bessy , K. M. R. Prathapachandra , E. Suresh, *Struct Chem* **2006** , 17, 201.
- 107 M. V. Plutenko, Y. S. Moroz, T. Yu. Sliva, M. Haukkab, I. O. Fritsky, *Acta Cryst. C* **2008**, C64, 137.
- 108 T. Mino, Y. Shirae, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2191.
- 109 G. Visbal, E. Marchan, A. Maldonado, Z. Simoni, M. Navarro, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 547.
- 110 M. S. Refat, A. A. Ibrahim, *Spectrochim. Acta A* **2008**, 70, 234.
- 111 A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101 Aufl.; Walter de Gruyter; Berlin; New York **1995**, Anhang V.
- 112 H. Kühmstedt, L. Heinisch, I. Wunderlich, A. Hagen, *Pharmazie*, **1987**, 42, 816.
- 113 H. Emilsson, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1989**, 26, 1077.
- 114 R. N. Butler, S. M. Johnston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, 2109.
- 115 A. M. Asiri, A. A. Bahajaj, I. M.I. Ismail, N.A. Fatani, *Dyes and Pigments* **2006**, 71, 103.
- 116 J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, D. A. Wroblewski, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 175.
- 117 P. K. Sazonova, G. A. Artamkina, V. N. Khrustalev, M. Yu. Antipin, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 59.
- 118 D. C. Ware, B. G. Siim, K. G. Robinson, W. A. Denny, P. J. Brothers, G. R. Clark, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3750.
- 119 R. Wilberger, Dissertation, LMU München, 2002.
- 120 H. El Khadem, In *Advances in Carbohydrate Chemistry*; Eds.; M. L. Wolfrom, R. S. Tipson, Academic Press; New York and London, **1965**, Vol. 20, 139.
- 121 H. S. EL Khadem, A. J. Fatiadi, In *Advances in Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*; Ed.; Horton, D.; Academic Press; New York, **2000**, Vol 55, 175.

-
- 122 L. Mester, H. S. El Khadem, In *The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*, W. Pigmon, D. Horton, Eds.; Academic Press; New York, **1980** 2nd edn, Vol. 1B, 929.
- 123 E. S. H. El Ashry, In *Advances in Chemistry Series*; A. P. Seib, B. M. Tolbert, *American Chemical Society*; Washington DC., **1982**, Vol. 200, pp. 179.
- 124 E. S. H. El Ashry, A. Mousaad, N. Rashed, In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; A. R. Katritzky, Ed.; Academic Press; New York, **1992**, Vol. 53, pp. 233.
- 125 E. S. H. El Ashry, N. Rashed, *Current Organic Chemistry* **2000**, 4, 609.
- 126 H. S. El Khadem, A. J. Fatiadi, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* **2000**, 55, 175.
- 127 F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cerquetella, C. Di Nicola, A. Macchioni, D. Zuccaccia, M. Monari, F. Piccinelli, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11593.
- 128 J. A. Cabeza¹, I. Silva¹, I. del Río¹ and S. García-Granda, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**; 19, 209.
- 129 C. A. Vock, C. Scolaro, A. D. Phillips, R. Scopelliti, G. Sava, and P. J. Dyson, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 5552.
- 130 C. A. Vock and P. J. Dyson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 640.
- 131 J. N. Roedel, Diplomarbeit, LMU München, 2006.
- 132 P. S Pregosin, R. W. Kunz, In *NMR: Basic Principles and Progress*; P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds., Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, **1978**, Vol. 16.
- 133 P. D. Pidcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2038.
- 134 D. W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2310.
- 135 C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- 136 L. Busetto, V. Zanotti, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5430.

-
- 137 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- 138 A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- 139 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- 140 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.
- 141 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, **1981**, 1951.
- 142 M. A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- 143 C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.
- 144 W. Betzel, Masterarbeit 2007, LMU München.
- 145 A. Schmidpeter, F. Steinmüller, K. Karaghiosoff, *Hereroatom Chemistry* **1994**, 5, 385.
- 146 H. Tautz, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 b, 1222.
- 147 H. Kühmstedt, L. Heinisch, I. Wunderlich, A. Hagen, *Pharmazie* **1987**, 42, 816.
- 148 H. Emilsson, *J. Heterocyc. Chem.* **1989**, 26, 1077.
- 149 R. N. Butler, S. M. Johnston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 2109.
- 150 H. Z. Alkathlan, M. A. Al-Saad, H. M. Al-Hazimi, K. A. Al-Farhan, A. A. Mousa, *J. Chem. Research (S)* **2002**, 12, 1201.
- 151 J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, D. A. Wroblewski, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 175.
- 152 T. A. Wark, D.W. Stephan, *Oganometallics* **1989**, 8, 2836.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Brigitte Köhler M.Sc.
Geb. am 27. Dezember 1981 in Wolfratshausen
Deutsche Staatsangehörigkeit, ledig, keine Kinder

AUSLBILDUNG

- 12/2006 – 05/2009 Anfertigung der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. I.-P. Lorenz an der LMU München:
„Von der Koordinationschemie der Azaphosphole zu der Koordinationschemie funktionalisierter Hydrazone – Zufall oder logische Konsequenz?“
- 11/2004 – 09/2006 Hauptstudium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit Abschluss als Master of Science (M.Sc.) (Note: 1,35)
Masterarbeit:
„Di- und Triazaphosphole als neue P, N – Liganden für ausgewählte Übergangsmetalle“ (Note: 1,0)
- 10/2001 – 11/2004 Basisstudium der Chemie und Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit Abschluss als Bachelor of Science (B. Sc.) (Note: 2,26)
Bachelorarbeit:
„Trityldichlorphosphan TrtPCl_2 : Ein Synthon für Dichlorphosphan HPCl_2 “ (Note: 1,0)
- 09/1992 – 07/2001 Naturwissenschaftliches Gymnasium in Geretsried;
Allgemeine Hochschulreife (Note 2,5)

KONFERENZEN

- 03/2007 Teilnahme am „4th Workshop on Phosphorus Chemistry“ in Zaandvort/Niederlande mit Vortrag
- 09/2007 Teilnahme an der „XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (COMC-17)“ in Sofia/Bulgarien mit Posterpräsentation
- 10/2008 Teilnahme an der 14. „Wöhler Tagung“ in München/Garching mit Posterpräsentation

BERUFSTÄTIGKEIT

1998 – 2002	Teilzeitkraft im Bauingenieurbüro Klaus Köhler in Geretsried
04/2005 – 09/2006	Studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Seit 12/2006	Teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche Mitarbeiterin (TV-L 12) am Department Chemie der LMU

KENNTNISSE UND ERFAHRUNGEN

Erfahrungen in der anorganischen Molekülchemie, der metallorganischen Chemie und in organischen Synthesen;

Arbeiten unter Schutzgas, Vakuumtechnik, Chromatographische Techniken;

analytische Kenntnisse in Multikern NMR-Spektroskopie, MS Spektrometrie und IR Spektroskopie, Röntgenkristallstrukturanalytik;

Grundkurs „Projektmanagement“ (Dozent: Dr. v. Hippel, Allessa Chemie);

Sehr gute Englisch-Kenntnisse in Wort und Schrift

MS Office, Corel Draw

München, 27. Juni 2009



Brigitte Köhler

PUBLIKATIONSLISTE

Zuschriften

- „Synthesis and Structures of Palladium(II) and Platinum(II) complexes with functionalized hydrazones“, B. Köhler, S. Kammerer, L. Kovacevic, B. Neumann and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Synthesis and Structures of Iridium(III) complexes with functionalized hydrazones“, B. Köhler, S. Kammerer, B. Neumann, K. D. Umland and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Iridium(III) and Ruthenium(II) complexes with Di- and Triazaphospholes“, B. Köhler, S. Kammerer, B. Neumann and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „(2-Methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3-triazaphosphol-3(4*H*)-ol)-(2-methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3-triazaphosphol-3-oxid)- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III)-chloride“, B. Köhler, S. Kammerer, K. Karaghiosoff and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Dichlorido-(1-methyl-1,3*H*-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridin-2-oxo-3-yl)(phenyl)methanone- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III) (1) and Dichlorido-(1-methyl-1,3*H*-[1,3]azaphospholo[1,5-*a*]pyridine-2-oxo-3-carbonitrile- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III) (2)“, B. Köhler, S. Kammerer, K. Karaghiosoff and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Synthesis and coordination chemistry of mono- and bidentate 7-(diphenylphosphine)- and 7-(diphenylarsine)indoline ligands towards some d6- and d8-transition metals“, S. Kammerer, B. Neumann, B. Köhler, V. Welzmilller, S. Illi, I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Synthesis of the novel *N,Te*-bidentate ligand 8-(phenyltellanyl)-quinoline and its coordination behaviour to Rhenium(I), Rhodium(III), Ruthenium(II) and Palladium(II)“, S. Kammerer, B. Köhler, I. Schwab, I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Rhodium(III), Palladium(II) and Rhenium(I) complexes with 7-(diphenylphosphine)-indole“, S. Kammerer, B. Neumann, B. Köhler, I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „Synthesis and coordination chemistry of bidentate and tridentate tellurium and arsenic hybrid ligands towards some d6- and d8-transition metals“, S. Kammerer, B. Köhler, I.-P. Lorenz, *to be submitted*.

