



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

LIGANDENFUNKTIONEN  
NEUER ARSEN- UND TELLURHALTIGER  
CHELATLIGANDEN

SUSANNE KAMMERER  
aus  
Weiden i. d. OPf.

2009

## **Erklärung**

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

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 18. Mai 2009

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Kunze', written in a cursive style.

(Unterschrift)

Dissertation eingereicht am 18. 05. 2009

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Ingo-P. LORENZ

2. Berichterstatter: Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE

Mündliche Prüfung am 30. 06. 2009

Gesetzt in DIN A5 aus der 9 pt ADOBE Utopia mit pdfTeX

Für Christian, Matty, meinen Vater und meinen „Drillmaster“  
Ingo

Don't waste your time on  
jealousy – sometimes you're  
ahead, sometimes you're  
behind. The race is long and  
in the end, it's only with  
yourself.

---

*(Mary Schmich)*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis März 2009 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Prof. Dr. Ingo-P. LORENZ

angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater, Herrn Prof. rer. nat. I.-P. LORENZ für das Interesse an dieser Arbeit, die mir gewährte Forschungsfreiheit, das dabei entgegengebrachte Vertrauen und die stets offene Tür seines Büros.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. rer. nat. T. M. KLAPÖTKE danke ich für die Übernahme der Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation und für sein Engagement bei meiner Suche nach einer Postdoc-Stelle.

Ganz besonderer Dank gebührt an dieser Stelle BRIGITTE KÖHLER für ungezählten anregenden und lustigen *flim-flam*, für ihre liebevollen Rezepte aus der Gerüchteküche und für eine äußerst verschworene Labor- und Seelengemeinschaft.

BERND NEUMANN danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen bei den Kristallstrukturberechnungen, dem damit verbundenen Ausmerzen der „Susi-Raumgruppen“, für „lange“ Gespräche und für die lustigen (wenn auch oft verwirrenden) Emails.

SOPHIE PUTZIEN und MARTIN STAPEL (unsere letzten Diplomis) verdanke ich viele erheiternde Momente in der MPI-Mensa und TextExpress.

GABRIELE SCHMEISSER möchte ich danken für ihr stets offenes Ohr und der reibungslosen Organisation unseres „chaotischen“ Arbeitskreises.

I want to thank NADERA HAQUE for her distinctive humor and impressions of a foreign culture.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises und der analytischen Abteilung bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit anzufertigen. Besonders seien hier Frau KARAGHIOSOFF, CHRISTINE NEUMANN, PETER MAYER („NMR-Mayer“), Dr. PETER MAYER („Kristall-Mayer“) und Prof. K. KARAGHIOSOFF genannt.

Unvergessen werden mir meine F-Praktikanten VERONIKA WELZMILLER, SARAH ILLI und ANI IVANOVA sein, die sich als äußerst fähig erwiesen haben.

FLORIAN PUCHER („Flopu“) danke ich für die vielen Ratschläge in Sachen Aquaristik.

Ganz besonders möchte ich meinem Freund INGO SCHWAB danken, der die quantenmechanischen Berechnungen dieser Arbeit übernommen hat, für die unschätzbare und kostbare Unterstützung und das geduldige Zuhören bei den neuesten „Ereignissen“ in und um AK Lorenz.

Zum Schluss möchte ich meinen VATER danken der mir chemisches „Talent“ in die Wiege gelegt und mich sowohl moralisch als auch finanziell unterstützt hat. Es gebührt weiterhin Dank meiner Tante Ingrid und meinem Onkel Robert für das Asyl in den ersten drei Monaten meines Studiums. Meine beiden

Brüder haben zwar keine Ahnung von Chemie, oder vom Inhalt dieser Arbeit, waren aber immer für mich da.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
1. Historischer Kontext	3
2. Aufgabenstellung	7
<b>II. Allgemeiner Teil</b>	<b>9</b>
<b>3. Anilinbasierende <i>N,As</i>- und <i>N,Te</i>-Liganden</b>	<b>11</b>
3.1. Frühere Untersuchungen . . . . .	11
3.2. Ligandensynthese (PAsMA und PTEMA) . . . . .	11
3.3. Übergangsmetallkomplexe von PAsMA . . . . .	13
3.3.1. Rhenium(I) ( <b>1</b> ) . . . . .	13
3.3.2. Ruthenium(II) ( <b>2</b> ) . . . . .	16
3.3.3. Rhodium(III) ( <b>3</b> ) und Iridium(III) ( <b>4, 5</b> ) . . . . .	18
3.3.4. Palladium(II) ( <b>6, 9</b> ) und Platin(II) ( <b>7, 8</b> ) . . . . .	21
3.4. Übergangsmetallkomplexe von PTEMA . . . . .	24
3.4.1. Rhenium(I) ( <b>10</b> ) . . . . .	24
3.4.2. Ruthenium(II) ( <b>11</b> ) . . . . .	25
3.4.3. Rhodium(III) ( <b>12</b> ) und Iridium(III) ( <b>13, 14</b> ) . . . . .	27
3.4.4. Palladium(II) ( <b>15</b> ) und Platin(II) ( <b>16</b> ) . . . . .	30
<b>4. Indolinbasierende <i>N,As</i>- und <i>N,Te</i>-Liganden</b>	<b>33</b>
4.1. Frühere Untersuchungen . . . . .	33
4.2. Ligandensynthese (HASININ und HTEININ) . . . . .	34
4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ . . . . .	36
4.3.1. Rhenium(I) ( <b>17, 18</b> ) . . . . .	36
4.3.2. Ruthenium(II) ( <b>19</b> ) . . . . .	40
4.3.3. Rhodium(III) ( <b>20</b> ) und Iridium(III) ( <b>21, 22</b> ) . . . . .	41
4.3.4. Palladium(II) ( <b>23, 24</b> ) und Platin(II) ( <b>25, 26</b> ) . . . . .	43

4.4. Übergangsmetallkomplexe von HTEININ . . . . .	49
4.4.1. Rhenium(I) (27) . . . . .	49
4.4.2. Ruthenium(II) (28) . . . . .	50
4.4.3. Rhodium(III) (29) und Iridium(III) (30) . . . . .	51
4.4.4. Palladium(II) und Platin(II) . . . . .	53
<b>5. Chinolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden</b>	<b>55</b>
5.1. Frühere Untersuchungen . . . . .	55
5.2. Ligandensynthese (PASCH und PTECH) . . . . .	56
5.3. Übergangsmetallkomplexe von PASCH . . . . .	58
5.3.1. Rhenium(I) (31) . . . . .	58
5.3.2. Ruthenium(II) (32, 33) . . . . .	60
5.3.3. Rhodium(III) (34) und Iridium(III) (35) . . . . .	61
5.3.4. Palladium(II) (36, 38) und Platin(II) (37, 39) . . . . .	64
5.4. Übergangsmetallkomplexe von PTECH . . . . .	67
5.4.1. Rhenium(I) (40) . . . . .	67
5.4.2. Ruthenium(II) (41) . . . . .	69
5.4.3. Rhodium(III) (42) und Iridium(III) (43) . . . . .	71
5.4.4. Palladium(II) (44, 46) und Platin(II) (45, 47) . . . . .	74
<b>6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden</b>	<b>79</b>
6.1. Frühere Untersuchungen . . . . .	79
6.2. Ligandensynthese (AS <sub>TEB</sub> und AS <sub>TEASB</sub> ) . . . . .	79
6.3. Übergangsmetallkomplexe von AS <sub>TEB</sub> und AS <sub>TEASB</sub> . . . . .	82
6.3.1. Rhenium(I) (48), (49) . . . . .	82
6.3.2. Ruthenium(II) (50), (51) . . . . .	85
6.3.3. Rhodium(III) (52), (55, 56) und Iridium(III) (53), (54) . . . . .	87
6.3.4. Palladium(II) (57, 59, 60), (61, 63) und Platin(II) (58), (62, 64) . . . . .	93
<b>7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase</b>	<b>109</b>
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>III. Experimenteller Teil</b>	<b>133</b>
<b>9. Allgemeines</b>	<b>135</b>
9.1. Apparatives . . . . .	135
9.2. Chemikalien . . . . .	135
9.3. Analytik . . . . .	136
9.4. Vorsichtsmaßnahmen . . . . .	136

<b>10. Versuchsbeschreibungen</b>	<b>139</b>
10.1. Zahlenpräfixes der Liganden . . . . .	139
10.2. Komplexe mit 2-(Diphenylarsanyl)- <i>N,N</i> -dimethylanilin (PAsMA) .	139
10.2.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	139
10.2.2. Bromo-tricarbonyl(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )rhenium(I) ( <b>1</b> ) . . . . .	140
10.2.3. [Chloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]-chlorid ( <b>2</b> ) . . . . .	141
10.2.4. [Chloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>3</b> ) . . . . .	142
10.2.5. Dichloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) ( <b>4</b> ) . . . . .	142
10.2.6. [Chloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>5</b> ) . . . . .	143
10.2.7. Dichloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )palladium(II) ( <b>6</b> ) . . . . .	144
10.2.8. [Chloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>As</i> )(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )palladium(II)]-trifluormethansulfonat ( <b>9</b> ) . . . . .	144
10.2.9. Dichloro(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )platin(II) ( <b>7</b> ) . . . . .	145
10.2.10. [Bis(2-diphenylarsanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,As</i> )platin(II)]-bis(trifluormethansulfonat) ( <b>8</b> ) . . . . .	145
10.3. Komplexe mit 2-(Phenyltellanyl)- <i>N,N</i> -dimethylanilin (PTeMA) . .	146
10.3.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	146
10.3.2. Bromo-tricarbonyl(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )rhenium(I) ( <b>10</b> ) . . . . .	147
10.3.3. [Chloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat ( <b>11</b> ) . . . . .	147
10.3.4. [Chloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>12</b> )	148
10.3.5. Dichloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) ( <b>13</b> ) . . . . .	148
10.3.6. [Chloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>14</b> )	149
10.3.7. [Chloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>Te</i> )(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )palladium(II)]-hexafluorophosphat ( <b>15</b> ) . . . . .	150

10.3.8. [Chloro(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>Te</i> )(2-phenyltellanyl- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>N,Te</i> )platin(II)]-hexafluorophosphat ( <b>16</b> ) . . . . .	150
10.4. Komplexe mit 7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ) . . . . .	151
10.4.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	151
10.4.2. Bromo-tricarbonyl(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )rhenium(I) ( <b>17</b> ) . . . . .	153
10.4.3. Bromo-tricarbonyl(di(triphenylarsanyl- <i>As</i> ))rhenium(I) ( <b>18</b> ) . . . . .	153
10.4.4. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat ( <b>19</b> ) . . . . .	154
10.4.5. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-chlorid ( <b>20</b> ) . . . . .	155
10.4.6. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) ( <b>21</b> ) . . . . .	155
10.4.7. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>22</b> ) . . . . .	156
10.4.8. Dichlorobis(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>As</i> )palladium(II) ( <b>23</b> ) . . . . .	156
10.4.9. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )palladium(II) ( <b>24</b> ) . . . . .	157
10.4.10. Dichlorobis(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>As</i> )platin(II) ( <b>25</b> ) . . . . .	157
10.4.11. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin- <i>N,As</i> )platin(II) ( <b>26</b> ) . . . . .	158
10.5. Komplexe mit 7-(Phenyltellanyl)-indolin (HTEININ) . . . . .	158
10.5.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	158
10.5.2. Bromo-tricarbonyl(7-phenyltellanyl-indolin- <i>N,Te</i> )rhenium(I) ( <b>27</b> ) . . . . .	159
10.5.3. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat ( <b>28</b> ) . . . . .	160
10.5.4. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-chlorid ( <b>29</b> ) . . . . .	161
10.5.5. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-chlorid ( <b>30</b> ) . . . . .	162
10.6. Komplexe mit 8-(Diphenylarsanyl)-chinolin (PASCH) . . . . .	162
10.6.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	162
10.6.2. Bromo-tricarbonyl(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )rhenium(I) ( <b>31</b> ) . . . . .	163
10.6.3. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat ( <b>32</b> ) . . . . .	164
10.6.4. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>34</b> ) . . . . .	165
10.6.5. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat ( <b>35</b> ) . . . . .	165

10.6.6. Dichloro(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )palladium(II) (36)	166
10.6.7. [Bis(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )palladium(II)]-bis(tri- fluormethansulfonat) (38)	166
10.6.8. Dichloro(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )platin(II) (37)	167
10.6.9. [Bis(8-diphenylarsanyl-chinolin- <i>N,As</i> )platin(II)]-bis(trifluorme- thansulfonat) (39)	167
10.7. Komplexe mit 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTech) . . . . .	168
10.7.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	168
10.7.2. Bromo-tricarbonyl(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )rhenium(I) (40)	169
10.7.3. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)rutheni- um(II)]-hexafluorophosphat (41)	169
10.7.4. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclo- pentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (42)	170
10.7.5. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclo- pentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (43)	171
10.7.6. Dichloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )palladium(II) (44)	172
10.7.7. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>Te</i> )(8-Phenyltellanyl-chino- lin- <i>N,Te</i> )palladium(II)]-hexafluorophosphat (46)	172
10.7.8. Dichloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>N,Te</i> )platin(II) (45)	173
10.7.9. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin- <i>Te</i> )(8-phenyltellanyl-chino- lin- <i>N,Te</i> )platin(II)]-hexafluorophosphat (47)	173
10.8. Komplexe mit Phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan (AsTEB)	174
10.8.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	174
10.8.2. Bromo-tricarbonyl(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- <i>As,Te</i> )rhenium(I) (48)	175
10.8.3. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- <i>As,Te</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> - cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (50)	176
10.8.4. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- <i>As,Te</i> )( $\eta^5$ - pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophos- phat (52)	176
10.8.5. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- <i>As,Te</i> )( $\eta^5$ - pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophos- phat (53)	177
10.8.6. Dichloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- <i>As,Te</i> )palla- dium(II) (57)	178
10.8.7. Octacyclo-[hexa(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan- ( <i>As,Te</i> ) <sub>4c</sub> ,( <i>As,Te</i> ) <sub>2e</sub> )tetrasilber(I)]-tetra(trifluormethansulfo- nat) (59-Ag)	178

10.8.8. [Bis(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyl)tellan- <i>As, Te</i> silber(I)]-trifluormethansulfonat (60-Ag) . . . . .	178
10.8.9. Dichloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyl)tellan- <i>As, Te</i> platin(II) (58) . . . . .	179
10.9. Komplexe mit Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan ( <i>AsTeASB</i> ) . .	179
10.9.1. Ligandensynthese und Charakterisierung . . . . .	179
10.9.2. Bromo-tricarbonyl(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )rhenium(I) (49) . . . . .	180
10.9.3. [Chloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (51) . . . . .	181
10.9.4. [Chloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (55)	181
10.9.5. [(Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, As, Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-dihexafluorophosphat (56)	182
10.9.6. [(Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, As, Te</i> )( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-dichlorid (54) . . . . .	183
10.9.7. Dichloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )palladium(II) (61) . . . . .	183
10.9.8. [Bis(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )palladium(II)]-bis(trifluormethansulfonat) (63) . . . . .	184
10.9.9. Dichloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )platin(II) (62) . . . . .	184
10.9.10. [Bis(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan- <i>As, Te</i> )platin(II)]-bis(trifluormethansulfonat) (64) . . . . .	185
<b>A. Quantenchemische Berechnungen</b>	<b>189</b>
<b>B. Kristallstrukturanalysen</b>	<b>191</b>
<b>C. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>D. Literaturverzeichnis</b>	<b>207</b>

## Abbildungsverzeichnis

1.1.	<i>N,As</i> -Hybridliganden . . . . .	4
1.2.	<i>N,Te</i> -Hybridliganden . . . . .	5
3.1.	Synthese von PAsMA (a) und PTEMA (b) . . . . .	12
3.2.	ORTEP-Darstellung von PAsMA . . . . .	13
3.3.	ORTEP-Darstellung von $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-PAsMA})$ ( <b>1</b> ) . . . . .	14
3.4.	ORTEP-Darstellung von <b>2</b> . . . . .	17
3.5.	ORTEP-Darstellung von <b>4</b> (links) und <b>5</b> (rechts) . . . . .	19
3.6.	ORTEP-Darstellung von <b>6</b> und <b>7</b> . . . . .	21
3.7.	ORTEP-Darstellung von <b>8</b> und <b>9</b> . . . . .	23
3.8.	ORTEP-Darstellung von <b>11</b> . . . . .	26
3.9.	ORTEP-Darstellung von <b>13</b> . . . . .	28
3.10.	$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in <b>13</b> . . . . .	29
3.11.	ORTEP-Darstellung von <b>15</b> und <b>16</b> . . . . .	31
4.1.	Synthese von HASININ und HTEININ . . . . .	35
4.2.	ORTEP-Darstellung von BOC-HTEININ . . . . .	36
4.3.	ORTEP-Darstellung von <b>17</b> . . . . .	37
4.4.	Dimere Einheiten von <b>17</b> im Kristall . . . . .	38
4.5.	ORTEP-Darstellung von <b>18</b> . . . . .	39
4.6.	ORTEP-Darstellung von <b>19</b> . . . . .	41
4.7.	ORTEP-Darstellung von <b>20</b> . . . . .	43
4.8.	ORTEP-Darstellung von <b>21</b> und <b>22</b> . . . . .	44
4.9.	ORTEP-Darstellung von <b>23</b> . . . . .	45
4.10.	Struktur von $\text{PdCl}_2(\text{P-HPININ})_2$ . . . . .	45
4.11.	ORTEP-Darstellung von <b>24</b> . . . . .	48
4.12.	ORTEP-Darstellung von <b>27</b> . . . . .	50
4.13.	ORTEP-Darstellung von <b>29</b> . . . . .	52
4.14.	ORTEP-Darstellung von <b>30</b> . . . . .	53
5.1.	Synthese von PASCH und PTECH . . . . .	56
5.2.	ORTEP-Darstellung von PTECH . . . . .	57
5.3.	Intermolekulare $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung im Kristall von PTECH . . . . .	57
5.4.	ORTEP-Darstellung von <b>31</b> . . . . .	59

## Abbildungsverzeichnis

5.5. ORTEP-Darstellung von <b>32</b> . . . . .	61
5.6. ORTEP-Darstellung von <b>34</b> und <b>35</b> . . . . .	62
5.7. $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in <b>34</b> . . . . .	63
5.8. ORTEP-Darstellung von <b>36</b> und <b>37</b> . . . . .	65
5.9. $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in <b>36</b> . . . . .	65
5.10. ORTEP-Darstellung von <b>40</b> . . . . .	68
5.11. $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in <b>40</b> . . . . .	68
5.12. Stereochemie von <b>41</b> . . . . .	70
5.13. $^1\text{H}$ (unten) und $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum (oben) von <b>41</b> . . . . .	71
5.14. $^1\text{H}$ und $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von <b>42</b> . . . . .	72
5.15. ORTEP-Darstellung von <b>42</b> . . . . .	73
5.16. ORTEP-Darstellung von <b>44</b> . . . . .	75
5.17. ORTEP-Darstellung von <b>46</b> und <b>47</b> . . . . .	76
6.1. Synthese von $\text{AsTeB}$ . . . . .	80
6.2. ORTEP-Darstellung von $\text{AsTeB}$ bzw. $\text{AsTeASB}$ . . . . .	81
6.3. ORTEP-Darstellung von <b>48</b> . . . . .	83
6.4. ORTEP-Darstellung von <b>49</b> . . . . .	84
6.5. ORTEP-Darstellung von <b>51</b> . . . . .	86
6.6. ORTEP-Darstellung von <b>52</b> . . . . .	88
6.7. ORTEP-Darstellung von <b>53</b> . . . . .	90
6.8. ORTEP-Darstellung von <b>54</b> . . . . .	91
6.9. ORTEP-Darstellung von <b>55</b> . . . . .	92
6.10. ORTEP-Darstellung von <b>57</b> und <b>58</b> . . . . .	94
6.11. ORTEP-Darstellung von <b>59</b> . . . . .	96
6.12. Vereinfachte ORTEP-Darstellung von <b>59</b> . . . . .	97
6.13. Vermutete Redoxreaktion bei der Umsetzung von $\text{AsTeB}$ mit $\text{PdCl}_2$ in Anwesenheit von $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ zu <b>59-Pd</b> . . . . .	97
6.14. ORTEP-Darstellung von <b>60-Pd</b> . . . . .	99
6.15. Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von <b>60</b> . . . . .	100
6.16. Silber(I)-Komplexe von <b>59</b> und <b>60</b> . . . . .	101
6.17. ORTEP-Darstellung von <b>61</b> und <b>62</b> . . . . .	103
6.18. ORTEP-Darstellung von <b>63</b> . . . . .	106
6.19. ORTEP-Darstellung von <b>64</b> . . . . .	107
7.1. Berechnete (links) und experimentell ermittelte Molekülstrukturen (rechts) von <b>27</b> , <b>40</b> , <b>48</b> und <b>49</b> (von oben nach unten) . . . . .	110
7.2. Berechnete (links) und experimentell ermittelte Molekülstruktur (rechts) von <b>13</b> , <b>52</b> und <b>51</b> (von oben nach unten) . . . . .	112



7.3.	Berechnete Strukturen der Isomere von <b>23</b> und dem Phosphoranalogen <sup>1</sup> . . . . .	113
7.4.	Experimentell (links) und berechnete ermittelte Palladium-Molekülstruktur (links) von <b>59-Ag</b> . . . . .	115
7.5.	Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von <b>59-Ag</b> im Kristall (oben) und in der Palladium-Verbindung in der Gasphase (unten) in Auf- bzw. Seitenansicht (links bzw. rechts) . . . . .	116
7.6.	Gasphasenstruktur II und deren vereinfachte Darstellung bei Betrachtung von des Palladium-Komplexes von <b>59-Ag</b> als neutralen Komplex in der Gasphase . . . . .	117
7.7.	Berechnete Strukturen von <b>60-Ag</b> als Palladium-Verbindung mit zweifach positivem Palladium(II)- (links), einfach positivem Palladium(I)- (mitte) und neutralem Palladium(o)-Zentrum (rechts) . . . . .	118
8.1.	Übersicht der eingesetzten <i>As,N</i> - und <i>Te,N</i> -Liganden . . . . .	123
8.2.	Ausgewählte Komplexe von Rhenium(I) . . . . .	124
8.3.	Ausgewählte Komplexe von Ruthenium(II) . . . . .	125
8.4.	Von ein- (in <b>4</b> ) zu zweizähligen PAsMA-Liganden (in <b>5</b> ) . . . . .	126
8.5.	Ausgewählte Komplexe von Palladium(II) bzw. Platin(II) . . . . .	127
8.6.	Übersicht der eingesetzten <i>As,Te</i> -Liganden . . . . .	128
8.7.	Komplexe mit drei- (links) bzw. zweifach (rechts) koordinierten AsTeAsB-Liganden . . . . .	128
8.8.	Palladiumkomplexe von AsTeB (in Anwesenheit von AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) . . . . .	129
8.9.	Silber(I)-Komplexe von <b>59</b> und <b>60</b> . . . . .	130
10.1.	Zahlenpräfixes der Liganden zur besseren Übersicht der spektroskopischen Daten . . . . .	139

## *Abbildungsverzeichnis*

## Tabellenverzeichnis

7.1.	Te···Br Abstände; Summe der VAN DER WAALS-Radien von Tellur und Brom: $d(\text{Br}-\text{Te}) = 3,91 \text{ \AA}$ . . . . .	111
7.2.	Auflistung der Energieminima von <b>23</b> und seinem P-Analogen <sup>1</sup> .	114
7.3.	Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] ausgewählter Rhenium(I)-Komplexe . . . . .	119
7.4.	Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe <b>13</b> , <b>52</b> und <b>51</b> . . . . .	120
7.5.	Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der <i>cis/trans</i> Isomeren <b>23</b> und des P-Analogen <sup>1</sup> .	120
7.6.	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes <b>59-Ag</b> und der entsprechenden Palladium-Verbindung in der Gasphase (Pd(II) und Pd(0)-Spezies) . . . . .	121
7.7.	Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes <b>60-Ag</b> und den entsprechenden Palladium-Verbindungen in der Gasphase (Pd(II), Pd(I) und Pd(0)-Spezies) . . . . .	121
8.1.	Überblick über die erhaltenen Komplexe . . . . .	131
B.1.	Kristallstrukturdaten für PAsMA, <b>1</b> , <b>2</b> , <b>4</b> und <b>5</b> . . . . .	192
B.2.	Kristallstrukturdaten für <b>6</b> , <b>7</b> , <b>8</b> , <b>9</b> und <b>11</b> . . . . .	193
B.3.	Kristallstrukturdaten für <b>13</b> , <b>15</b> , <b>16</b> , BOC-HTEININ und <b>17</b> . . . . .	194
B.4.	Kristallstrukturdaten <b>18</b> , <b>19</b> , <b>20</b> und <b>21</b> . . . . .	195
B.5.	Kristallstrukturdaten für <b>22</b> , <b>23</b> , <b>24</b> und <b>27</b> . . . . .	196
B.6.	Kristallstrukturdaten für <b>29</b> , <b>30</b> , PTECH und <b>31</b> . . . . .	197
B.7.	Kristallstrukturdaten für <b>32</b> , <b>34</b> , <b>35</b> und <b>36</b> . . . . .	198
B.8.	Kristallstrukturdaten für <b>37</b> , <b>40</b> , <b>42</b> , <b>44</b> und <b>46</b> . . . . .	199
B.9.	Kristallstrukturdaten für <b>47</b> , AsTEB, AsTEASB, <b>48</b> und <b>49</b> . . . . .	200
B.10.	Kristallstrukturdaten für <b>51</b> , <b>52</b> , <b>53</b> und <b>54</b> . . . . .	201
B.11.	Kristallstrukturdaten für <b>55</b> , <b>57</b> , <b>58</b> , <b>59</b> und <b>60</b> . . . . .	202
B.12.	Kristallstrukturdaten für <b>61</b> , <b>62</b> , <b>63</b> und <b>64</b> . . . . .	203
B.13.	Kristallstrukturdaten für <b>64</b> . . . . .	204

## *Tabellenverzeichnis*

**I.**

**Einleitung**



## 1. Historischer Kontext

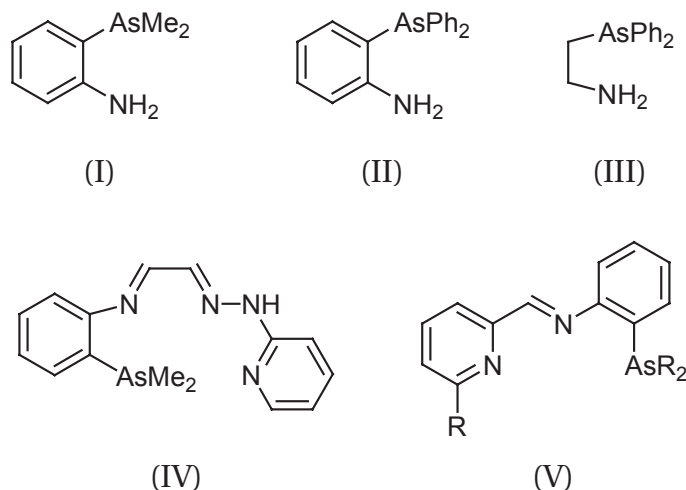
Durch die Darstellung von *ortho*-Phenylenbis-(dimethylarsan)  $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(AsMe)<sub>2</sub> im Jahre 1939 begründeten J. CHATT und F. G. MANN die Koordinationschemie arsenhaltiger Chelatliganden<sup>2</sup>. In den folgenden Jahren wurde dieser zweizählige As,As-Chelatligand insbesondere von R. S. NYHOLM, dem Mitbegründer der VSEPR-Theorie (GILLESPIE-NYHOLM-Theorie)<sup>3</sup> eingehend untersucht<sup>4-18</sup>. Seine Studien zeigten unter anderem, dass dieser Ligand stabile Komplexverbindungen mit ungewöhnlicher Koordinations- und Oxidationszahl bilden kann. Beispielsweise isolierte R. S. NYHOLM 7-fach koordinierte Niob(V)- bzw. Tantal(V)-Komplexe des Typs MX<sub>5</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(AsMe)<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>13,14</sup>.

B. CHISWELL beschrieb Ende der 60er Jahre die Synthese der zweizähligen *N,As*-Hybridliganden *ortho*-Dimethylarsanylanilin, *ortho*-Diphenylarsanylanilin und 1-Amino-2-dimethylarsanylethan<sup>19,20</sup> (siehe Abbildung 1.1 I-III) und untersuchte systematisch ihre Koordinationschemie mit verschiedenen Übergangsmetallen<sup>19-25</sup>. An Palladium(II)-Komplexen konnte B. CHISWELL zeigen, dass diese Liganden, aufgrund ihrer unterschiedlichen Donorzentren, sowohl einzählig über das „weiche“ Arsenatom als auch zweizählig koordinieren und damit *N,As*-Chelatkomplexe bilden können. Die Liganden besitzen aber nicht nur eine vielfältige Koordinationschemie, sondern eröffnen durch Kondensation des primärenamins mit geeigneten Aldehyden bzw. Ketonen neue Synthesewege mehrzähliger *N,As*-Hybridligandenklassen<sup>23,25-27</sup> (siehe Abbildung 1.1, IV, V).

Solch mehrzählige *N,As*-Hybridliganden wurden von L. SACCONI insbesondere an Nickel(II)-Verbindungen untersucht<sup>28-37</sup>. So konnten beispielsweise vom „tripod-like“ Liganden Tris(2-diphenylarsanylethyl)-amin (nas<sub>3</sub>) mit Nickel(II)-Halogeniden in Anwesenheit von NaBPh<sub>4</sub> Komplexe des Typs [NiX(nas<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> erhalten und diese durch Umsetzung mit NaBH<sub>4</sub> in die Nickel(I)-Komplexe [NiX(nas<sub>3</sub>)] (X = Br, I) bzw. in die dimere Form [Ni<sub>2</sub>I(nas<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> überführt werden. Kristallographische Untersuchungen des Komplexes von Nickel(II)-dichlorid mit nas<sub>3</sub> bewiesen zudem die Bildung des chlorfreien Komplexes [Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(nas<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub>, der ein am Nickelzentrum  $\sigma$ -gebundenen Phenylring beinhaltet, welcher von NaBPh<sub>4</sub> übertragen wird<sup>31</sup>.

Die Koordinationschemie tellurhaltiger Chelatkomplexe findet im Gegensatz zu den leichteren Chalkogenen seine Anfänge erst in den 80er Jahren. W.

## 1. Historischer Kontext



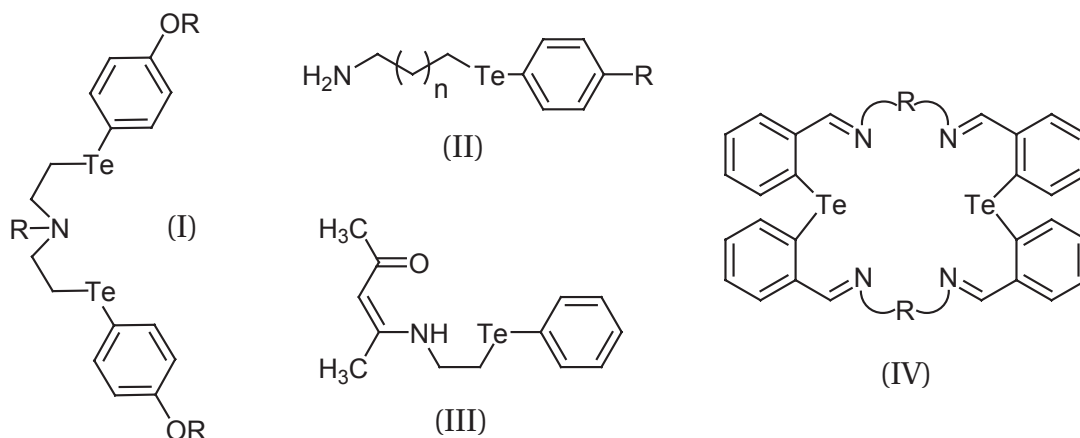
**Abbildung 1.1.: N,As-Hybridliganden**

LEVASON untersuchte die Koordinationschemie von *Te,Te*-Chelatliganden, wie *ortho*-Phenylbis(telluroether)  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{TeR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>38</sup> an zahlreichen Übergangsmetallen<sup>38–43</sup>.

Schon zuvor gelang T. M. KLAPÖTKE die Synthese des ersten Ditellurolato-Chelatkomplexes  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}(\text{Te}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  durch Umsetzung von  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$  mit Dilithium-benzol-1,2-ditellurolat. Eine Chelatring-Inversion des Komplexes konnte durch temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden<sup>44</sup>. Später erfolgten weitere Arbeiten über das koordinative Verhalten dieses Liganden, die auch teilweise kristallographisch belegt werden konnten<sup>45–48</sup>.

Im besonderen Umfang wurden zwei- und mehrzählige *N,Te*-Hybridliganden dargestellt und auf ihre Koordinationschemie untersucht, da diese teilweise interessante und ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen<sup>49–60</sup>. Einige wenige Ligandenbeispiele sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Besonders die Synthese von 1-Amino(aryl)telluriden (III) ermöglichte eine variantenreiche Klasse neuer *N,Te*-Hybridliganden durch Kondensation geeigneter Aldehyde bzw. Ketone. Ein besonderes Augenmerk sei dabei auf tellurhaltige Azamakromoleküle (IV) gelenkt, die durch eine einfache 2+2 Kondensation von Bis(2-formylphenyl)tellan mit einer Reihe von Diaminen erhalten werden können<sup>53,54</sup>. Diese Liganden bilden in MeOH und in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  klassische quadratisch planare Palladium(II)- und oktaedrische Nickel(II)-Komplexe, aber auch ungewöhnliche Organoplatin Komplexe, die durch einen leichten Te–C-Bindungsbruch, aktiviert durch eine starke Te–N-Wechselwirkung und anschließender Transmetallierung, entstehen.





**Abbildung 1.2.: N,Te-Hybridliganden**

McWHINNIE et. al und andere Arbeitsgruppen beobachteten ähnliche Wanderungen von organischen Gruppen von Tellur zu Metallen bei Reaktionen mit  $\text{HgCl}_2$ <sup>61,62</sup>, Kupfersalzen<sup>63</sup> als auch Palladium(II)<sup>64,65</sup> und Platin(II)<sup>65,66</sup> mit Telluroethern.

Obwohl die hier aufgelisteten Beispiele eine variantenreiche und interessante Chemie potentieller arsen- bzw. tellurhaltiger Liganden versprechen lassen und man zudem vereinzelt über As,S-Palladium(II)-Komplexe des Typs  $\text{Pd}(\text{As}\cap\text{S})\text{Cl}_2$  ( $\text{As}\cap\text{S} = 1\text{-(Thiomethyl)-2-(diphenylarsino)ethan}$ ) bzw.  $[\text{Pd}(\text{As}\cap\text{S})(\text{NCCH}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  lesen kann, die als Katalysatoren für die Polymerisationsreaktion von Norbornen<sup>67,68</sup>, oder aber über theoretische Studien von Titan-chelatverbrückten Alkoxid-Katalysatoren des Typs  $[\text{Te}(\text{RO})_2]\text{TiCH}_3^+$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ ) als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation<sup>69</sup> eingesetzt wurden, ist die Koordinationschemie potentieller tellur- und arsenhaltiger Chelatliganden im Gegensatz zu deren leichteren Homologen weit weniger erforscht und deren Untersuchung auf katalytische bzw. biologische Eigenschaften hat kaum Beachtung gefunden. Bei Arsen ist das sicherlich auf seine hochgradig toxischen Verbindungen und die damit erhöhten Sicherheitsmaßnahmen am Arbeitsplatz zurückzuführen. Tellurverbindungen, vor allem das leichtflüchtige Dimethyltellurid, sind ebenfalls giftig und besitzen zudem einen anhaftenden und abstoßenden, meist knoblauchartigen Geruch, bei dem es noch heute einigen Chemikern schwerfällt, mit diesen Verbindungen zu arbeiten.

Mit der vorliegenden Arbeit soll aber die interessante Chemie von Arsen und Tellur und im Besonderen die Kombination beider Elemente im Bereich der Chelatkomplexe fortentwickelt werden.

## 1. *Historischer Kontext*

## 2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit steht die Synthese neuer Chelatliganden auf N-Heterocyclen-Basis mit den schweren Hauptgruppenelementen Arsen und Tellur als weiteren Bindungspartnern und deren Umsetzung mit ausgewählten Komplexfragmenten der  $d^6$ -Systeme Rhenium(I), Ruthenium(II), Rhodium(III) und Iridium(III) sowie der  $d^8$ -Systeme Palladium(II) und Platin(II) im Vordergrund. Nur solche Liganden werden untersucht, in denen mindestens zwei Donor-Atome über ein aromatisches System in 1,4-Relation miteinander verbrückt sind. Dabei handelt es sich bei den Donor-Atomen um Diphenylarsan-, Phenyltellan-, Amin- und Imin-Liganden, von denen je zwei unterschiedliche Motive miteinander im Chelatliganden verbunden werden.

Die Herausforderung ist dabei sicherlich die Ligandensynthese selbst. Im Gegensatz zu den leichten Homologen Phosphor und Stickstoff bzw. Schwefel und Sauerstoff ist die Zahl kommerziell erhältlicher arsen- bzw. tellurhaltiger Reagenzien beschränkt. Alle Verbindungen müssen daher ausgehend von  $AsPh_3$ , bzw. von elementarem Tellur dargestellt werden. Dabei war die Entwicklung neuartiger Synthesewege für die Darstellung dieser neuen Chelatliganden unumgänglich.

Ziel der Arbeit ist es, allgemeine Trends, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der erhaltenenen Komplexe zu untersuchen sowie Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der Komplexchemie des Arsens und des Tellurs hervorzuheben. Weiterhin sollen möglichst viele Komplexbeispiele kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden. Die Kombination mit quantenchemischen Methoden an ausgewählten typischen Verbindungen soll zudem Einblicke in die Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Moleküle liefern.

## 2. Aufgabenstellung

## **II.**

### **Allgemeiner Teil**



### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

#### 3.1. Frühere Untersuchungen

Die Koordinationschemie anilinbasierender Liganden mit einem Dialkyl- bzw. Diaryl-Arsansubstituenten in *ortho*-Stellung beschränkt sich im Vergleich zu den leichteren Elementen Stickstoff und Phosphor auf wenige Beispiele in der Literatur. So stellten erstmals F. G. MANN und F. H. C. STEWART im Jahre 1955 das tertiäre Arsan 2-Dimethylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin dar und untersuchten dessen Koordinationschemie an verschiedenen Palladium(II)-Salzen<sup>70,71</sup>. Später folgten auch Komplex-Verbindungen mit Kupfer(II)<sup>72</sup>, Nickel(II)<sup>73</sup>, Chrom(III)<sup>74</sup> und Rhodium(III)<sup>75</sup>, wobei Letzteres auf seine reversible Chelatringöffnung und -schließung durch Substitutionsreaktionen seit Mitte der 70er Jahre von A. PELOSO diskutiert wurde<sup>76–81</sup>.

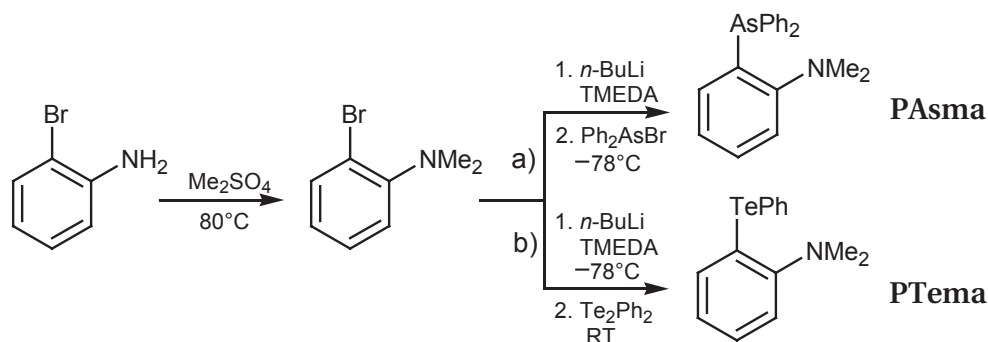
Im Gegensatz dazu wurde das von L. HORNER und G. SIMONS beschriebene tertiäre Arsan 2-Diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA)<sup>82</sup> kaum als Chelatligand wahrgenommen. Lediglich Rhodium(I)-Komplexe sind von diesem Liganden und dessen Derivaten bekannt und wurden als Co-Katalysatoren bei der Homogenhydrierung von Olefinen untersucht<sup>83</sup>.

Auch über anilinbasierende Tellane sind nur wenige Berichte zu finden. Ausschließlich KHANDEWAL beschäftigte sich seit Ende der 80er Jahre mit deren Chemie. Er untersuchte die Koordinationschemie von 2-Phenyltellanyl-4-Methyl-*N,N*-dimethylanilin und dessen Derivaten mit Palladium(II)- und Platin(II)-Salzen<sup>84</sup>, die später auch teilweise über kristallographische Daten belegt<sup>85</sup> wurden. Darüber hinaus erfolgten auch Synthesen von Te-verbrückten Bimetallkomplexen<sup>86</sup> von d<sup>8</sup>-Ionen wie Nickel(II), Palladium(II) oder Kupfer(II). Neueste Untersuchungen gelten asymmetrischen Organotellanylverbindungen, wie (4-Ethoxyphenyl)(2-aminophenyl)tellan als potentielle Antioxidantien bzw. zur Blockade von Proteinkonjugationen<sup>87</sup>.

#### 3.2. Ligandensynthese (PAsMA und PTEMA)

2-Diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA) wird nach einer modifizierten Vorschrift<sup>82</sup> von L. HORNER und G. SIMONS in 3 Syntheseschritten dargestellt (siehe Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite, (a)). Hierzu wird kommerziell erhältliches 2-Bromanilin zunächst mit Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am Stickstoff zweifach methy-

### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden



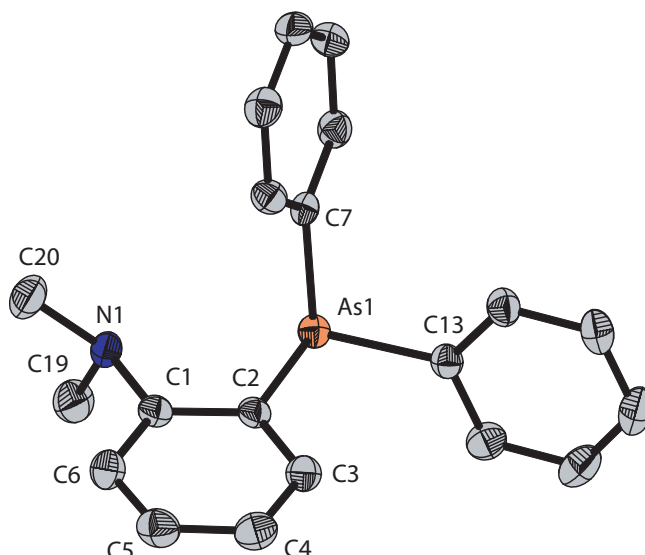
**Abbildung 3.1.:** Synthese von PAsma (a) und PTema (b)

liert. Nach Lithiierung in *ortho*-Position durch Lithium-Brom-Austausch mit *n*-Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA in trockenem Et<sub>2</sub>O als Reaktionsmedium wird eine Diphenylarsangruppe mittels AsPh<sub>2</sub>Br eingeführt. PAsma ist nach erfolgter säulenchromatographischer Reinigung ein farbloser kristalliner Feststoff, der zwar einige Zeit an Luft handhabbar ist, aber am Diphenylarsanrest durch Luftsauerstoff langsam oxidiert wird.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können durch einfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhalten werden (siehe Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite). PAsma kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit *Z* = 4. Das Arsenatom zeigt hier wie AsPh<sub>3</sub> typische Werte für As–C-Bindungslängen um 1,95 Å und C–As–C-Winkel von rund 98–100°<sup>88</sup>. Die Geometrie um das Arsenatom kann als trigonal pyramidal mit einer propellerblattartigen Stellung der Phenylreste beschrieben werden. Das Stickstoffatom ist wie erwartet, im unkoordinierten PAsma deutlich pyramidal (C–N–C Winkel 110.9(2), 111.41(19), 113.5(2)°). Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum werden die Methylprotonen am Stickstoff isochron bei δ = 2,59 ppm detektiert, die Protonensignale des Anilindrings H<sub>4</sub> und H<sub>6</sub> werden durch die abschirmende Wirkung der Aminogruppe deutlich tieffeldverschoben (δ 7,00, 6,90 ppm). Die Phenylprotonen treten isochron als Multipllett bei δ 7,30–7,26 ppm auf.

Die Darstellung von 2-Phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin (PTema) erfolgt auf ganz ähnliche Weise wie zuvor beschrieben (siehe Abbildung 3.1 (b)). Aufgrund der Instabilität von Organotellanylhalogeniden mit kleinen Resten wird Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> zur Einführung einer Phenyltellanylgruppe nach erfolgter Lithiierung von 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin eingesetzt. Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> disproportioniert unter Entstehung von PTema und PhTeLi, wobei letzteres bei anschließender Reinigung an Luft wieder zu Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> oxidiert wird, was neben der problemlosen Trennung von PTema durch Säulenchromatographie den Vorteil weniger Nebenprodukte





**Abbildung 3.2.:** ORTEP-Darstellung von PAsMA im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1,438(3), As1–C2 1,955(2), As1–C7 1,956(2), As1–C13 1,964(2); N1–C1–C2 117,7(2), As1–C2–C1 116,74(16), C2–As1–C7 99,89(8), C2–As1–C13 98,02(9), C7–As1–C13 99,00(8); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 –0,8(2).

und der Wiedergewinnung und folglich des Wiedereinsatzes von  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  mit sich bringt. PTEMA ist ein gelber kristalliner Feststoff, welcher im Gegensatz zu PAsMA problemlos an Luft handhabbar ist. Allerdings konnten bislang keine geeigneten Kristalle (aus einer *n*-Hexan/ $\text{CHCl}_3$ -Lösung) für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden.

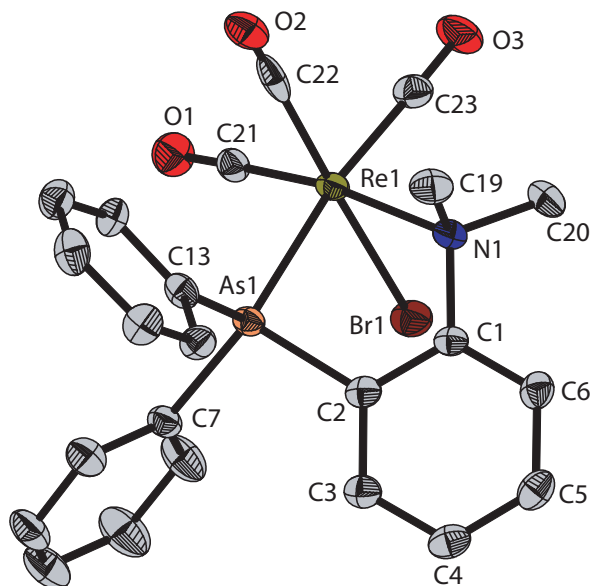
Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von PTEMA in  $\text{CDCl}_3$  wird ein scharfes Signal bei  $\delta$  136 ppm detektiert. Wie bei PAsMA sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die beiden Methylgruppen am Stickstoff isochron ( $\delta$  2,76 ppm). Die Signale der Phenylprotonen am Telluratome sind in die jeweiligen *ortho*, *para* und *meta*-Signale aufgespalten. Aufgrund des Schweratomeffektes sind H4 und H6 zu höherem Feld verschoben ( $\delta$  6,69–6,89 ppm) im Vergleich zu PAsMA.

### 3.3. Übergangsmetallkomplexe von PAsMA

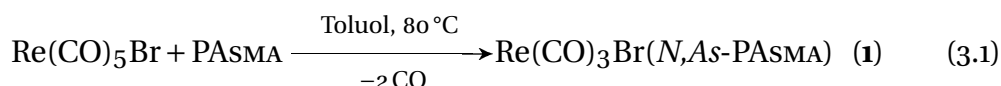
#### 3.3.1. Rhenium(I) (1)

Bei der Reaktion von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit PAsMA in Toluol bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  erhält man nach 2 Tagen den neutralen Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-PAsMA})$  **1** in hellgelber Lösung.

### 3. Anilinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 3.3.:** ORTEP-Darstellung von  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-PASMA})$  (**1**) im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Re1-N1}$  2,354(5),  $\text{Re1-As1}$  2,5362(9),  $\text{Re1-Br1}$  2,6123(8),  $\text{Re1-C21}$  1,907(7),  $\text{Re1-C22}$  2,049(11),  $\text{Re1-C23}$  1,937(7),  $\text{N1-C1}$  1,494(7),  $\text{As1-C2}$  1,931(6),  $\text{As1-C7}$  1,942(6),  $\text{As1-C13}$  1,939(6);  $\text{N1-Re1-As1}$  76,61(13),  $\text{N1-Re1-Br1}$  84,87(13),  $\text{As1-Re1-Br1}$  88,51(3),  $\text{N1-Re1-C21}$  172,5(2),  $\text{N1-Re1-C22}$  95,6(2),  $\text{N1-Re1-C23}$  96,1(2),  $\text{As1-Re1-C21}$  97,38(18),  $\text{As1-Re1-C22}$  93,80(18),  $\text{As1-Re1-C23}$  172,1(2),  $\text{Re1-As1-C2}$  97,84(17),  $\text{Re1-As1-C7}$  127,32(19),  $\text{Re1-As1-C13}$  119,27(17); Torsionswinkel  $\text{N1-C1-C2-As1}$  7,3(7).



Entfernt man die Lösung, so bildet sich ein seidig schimmernd kristalliner Niederschlag, welcher sich in chlorhaltigen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sehr gut, in EtOH bzw. MeOH aber kaum löst. **1** ist einige Zeit an Luft stabil, verölt aber langsam unter Zersetzung. Auch in Lösung unter Inertbedingungen zeigt sich nach einigen Wochen ein langsamer Zerfall des Komplexes unter Violett- bis hin zur Grünfärbung. **1** lässt sich auch über die intermolekulare Bildung von  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{THF})_2$  (aus  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  und THF) und anschließender Reaktion mit PASMA bei RT darstellen. Eine direkte Reaktion ohne Wärmezufuhr, wie oben beschrieben, ist allerdings nicht möglich.

Aus einer Lösung in Toluol lassen sich durch Diffusion von *n*-Pentan farblose, seidenartig schimmernde Kristallplättchen erhalten. In Abbildung 3.3 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben. **1** kristallisiert in der

monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Re(I)-Zentrum wird durch den Liganden PAsMA  $\kappa^2-N,As$ -chelatisiert, der in einer Ebene mit zwei CO-Liganden liegt. Der Bromido- und der gegenüberliegende CO-Ligand vervollständigen die oktaedrische Koordinationssphäre um das Rheniumatom. Die CO-Liganden selbst liegen in *facialer* Anordnung vor.

Rhenium ist von seinen Liganden nicht ideal oktaedrisch umgeben. Der Bisswinkel N1–Re1–As1 weicht mit  $76,61(13)^\circ$  aufgrund der Bildung des Fünfring-Metallazyklus stark von den idealen  $90^\circ$  ab. Der Winkel N1–C1–C2 ( $119,0(5)^\circ$ ) bzw. As1–C2–C1 ( $117,1(4)^\circ$ ) wird allerdings durch die Chelatbildung kaum beeinflusst (vgl. unkoord. PAsMA  $117,7(2)$ ,  $116,74(16)^\circ$ ). Die Re1–As1–Cn Winkel ( $n = 2, 7, 13$ ) unterscheiden sich deutlich ( $97,84(17)$ ,  $127,32(19)$ ,  $119,27(17)^\circ$ ), und weisen eine stark verzerrt tetraedrische Anordnung vor. Dagegen hat N1 in der realisierten Struktur eine nur gering verzerrt tetraedrische Struktur (Re1–N1–C ca.  $111^\circ$ ).

Der Re1–As1 Abstand von  $2,5362(9)$  Å ist nicht ungewöhnlich<sup>89</sup>, während Re1–N1 mit  $2,354(5)$  Å im Vergleich zu anderen Rhenium(I)Komplexen mit einem  $Re(CO)_3$ -Gerüst<sup>90</sup> relativ lang ist. Die beiden Methylgruppen verhindern eine größere Annäherung zum Zentralatom und bewirken zusammen mit den Phenylresten am As1-Atom ein Abknicken des Fünfring-Metallacyclus Re1–N1–C1–C2–As1 zur „Briefumschlag“-Konformation mit Re1 an der Spitze und einem Interplanarwinkel von  $-29,3^\circ$ . Der Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 von  $7,3(7)^\circ$  zeigt, dass N1 und As1 nicht coplanar zueinander liegen. Dies rührt von dem großen Raumbedarf des Bromidoliganden bzw. der Phenylreste am Arsen her, wodurch As1 aus der Ebene etwas ausgelenkt wird. Die CO-Gruppe in *trans*-Position zu Br1 zeigt eine merklich längere Re1–C-Bindung ( $2,049(11)$  Å) als die beiden anderen (ca.  $1,92$  Å), denen ein Atom mit stärkeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften gegenüberliegt.

**1** weist lediglich  $C_s$ -Symmetrie auf, was sich im Auftreten von drei unterschiedlichen  $\nu(CO)$ -Absorptionen im IR-Spektrum äußert. Dies sind zwei  $A'$ -Schwingungen bei  $\nu$   $2027\text{ cm}^{-1}$  und  $1929\text{ cm}^{-1}$  sowie eine  $A''$ -Schwingung bei  $\nu$   $1887\text{ cm}^{-1}$ . Die schmale Bande bei  $\nu$   $2027\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung der Atome O2–C22 gegenüber dem Br1-Liganden (siehe Abbildung 3.3 auf der vorherigen Seite), während die beiden anderen Banden durch die gestörte, lokale Symmetrie – hervorgerufen durch die verschiedenartigen Donoratome As und N – merklich verbreitert sind.

Im  $^1H$ -NMR Spektrum von **1** werden die Protonensignale der beiden Methylgruppen am Stickstoff von PAsMA durch die Komplexierung nicht mehr isochron bei  $\delta$   $2,59$  ppm detektiert, sondern aufgespalten und zu tieferem Feld verschoben ( $\delta$   $3,80$ ,  $3,13$  ppm). Auch die Signale der beiden Phenylgruppen am Arsenatom werden durch die unterschiedliche Umgebung teilweise aufgespalten

### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

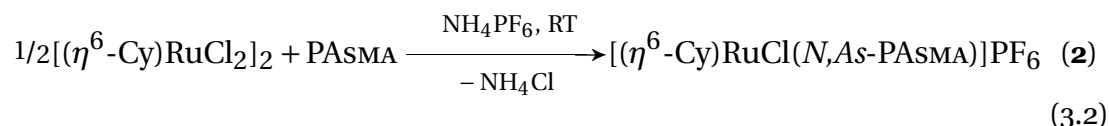
und bei tieferem Feld detektiert. Die Signale der H-Atome im Anilinring sind mehr oder weniger stark entschirmt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **1** kann man wie im IR-Spektrum drei unterschiedliche Signale für die drei CO-Liganden ausmachen ( $\delta$  2027, 1929, 1887 ppm), aufgrund der *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Anordnung im Komplex.

#### 3.3.2. Ruthenium(II) (**2**)

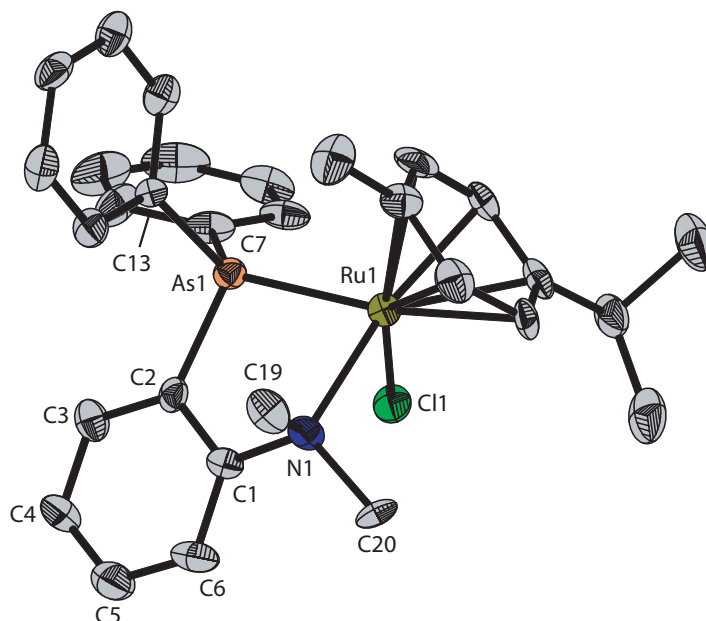
Die Komplexierung von PAsMA an eine Ruthenium(II)-Verbindung erwies sich anfangs als schwierig. Zunächst wurde der Versuch gestartet, PAsMA an  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  zu komplexieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Umsetzung an, auch dann nicht, wenn man versucht, die verbrückenden Chloridoliganden des Ruthenium(II)-Dimeres mit Hilfe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu abstrahieren.

Bei der Umsetzung von PAsMA mit der entsprechenden *p*-Cymol-Verbindung  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  färbt sich die anfangs rote Lösung schnell grünlich und ein schwarzer Niederschlag fällt nach kurzer Zeit aus, der nicht durch NMR oder Masse identifizierbar ist. In Lösung scheint laut  $^1\text{H}$ -NMR neben kleinerer Verunreinigung nur noch der freie Ligand vorhanden zu sein. Anscheinend wird der *p*-Cymol-Komplex während der Reaktion zersetzt.

Gibt man dagegen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gleich zu Beginn der Reaktion hinzu, so bleibt die grünliche Lösung erhalten und das Ruthenium(II)-Dimer wird gespalten, wie der angefallene Niederschlag an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beweist. Dekantiert man nach 18 h die Lösung vom ungelösten Niederschlag ab und überschichtet die grünbraune Lösung mit *n*-Pentan, so setzt sich nach einiger Zeit ein schmutzig grünes Öl ab. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieses Öls zeigt neben deutlicher Verunreinigung die gewünschte Komplexierung zu  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{N,As-PAsMA})]\text{PF}_6$  (**2**) an, was deutlich an den beiden nicht mehr isochron stehenden Methylgruppen bei  $\delta$  3,42 und 3,20 ppm erkennbar ist. Auch die Protonensignale der Phenylgruppen am Arsen spalten auf und werden zu tieferem Feld verschoben ( $\delta$  7,64–7,58 bzw. 7,44–7,39 ppm). Massenspektrometrische Untersuchungen von **2** zeigen ein Signal bei  $m/z = 620$  [ $\text{M}^+$ ] mit typischem Isotopenmuster.



Die ölige Substanz wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  gerührt, um evtl. Nebenprodukte herauszuwaschen. Die ätherische Lösung wird verworfen und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet, wobei wieder ein



**Abbildung 3.4.:** ORTEP-Darstellung von **2** im Kristall. C-H Wasserstoffatome,  $\text{PF}_6^-$ -Gegenion und *n*-Pentan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–N1 2,231(2), Ru1–As1 2,400(3), Ru1–Cl1 2,387(2); N1–Ru1–As1 80,38(1), N1–Ru1–Cl1 83,27(1), As1–Ru1–Cl1 83,70(2), Ru1–As1–C2 100,09(1), Ru1–As1–C7 118,47(1), Ru1–As1–C13 121,17(1); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 11,33(2).

Niederschlag an **2** anfällt. Diese Prozedur wird auf Kosten der Ausbeute solange wiederholt, bis ein analysenreiner gelber Niederschlag an **2** zurückbleibt. Um Einkristalle zu erhalten, wird **2** wieder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und langsam *n*-Pentan eindiffundiert. Nach einigen Wochen bilden sich kleine gelbe Kristallblöcke.

In Abbildung 3.4 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gezeigt. **2** zeigt eine gestörte oktaedrische Umgebung um das Rutheniumzentrum mit einem N1–Ru1–As1 Bisswinkel von  $80,38(1)^\circ$  an. Die Winkel N1–Ru1–Cl1 und As1–Ru1–Cl1 von etwa  $83^\circ$  werden ebenfalls durch die sterische Hinderung zwischen den Phenylgruppen und dem *p*-Cymol-Liganden gestaucht. Wie schon bei **1** ist in der Molekülstruktur von **2** die tetraedrische Konfiguration um das Arsenatom stark verzerrt (Ru1–As1–C 100–121°). N1 und As1 liegen nicht coplanar zueinander (Torsionswinkel N1–C1–C2–As1  $11,7^\circ$ ), aufgrund der sterischen Abstoßung der Methylgruppen am N1 und dem *p*-Cymol-Liganden. Die „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus Ru1–N1–C1–C2–As1 wird dadurch stark verdreht (Torsionswinkel N1–C1–C2–As1  $11,33(2)^\circ$ ).

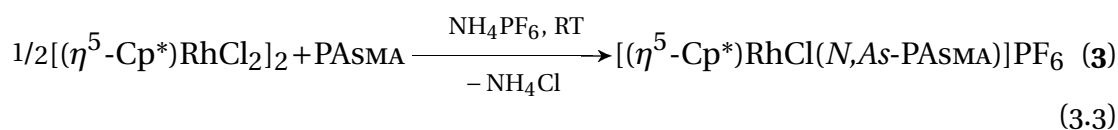
### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

Die Abstände Ru1–As1 (2,400(3) Å) und Ru1–Cl1 (2,387(2) Å) sind etwas kürzer als in der Literatur beschrieben<sup>91</sup>, während der Ru1–N1 (2,231(2) Å) Abstand gegenüber anderen stickstoffhaltigen Ruthenium(II)-Komplexen etwas länger ausfällt<sup>92</sup>.

#### 3.3.3. Rhodium(III) (**3**) und Iridium(III) (**4**, **5**)

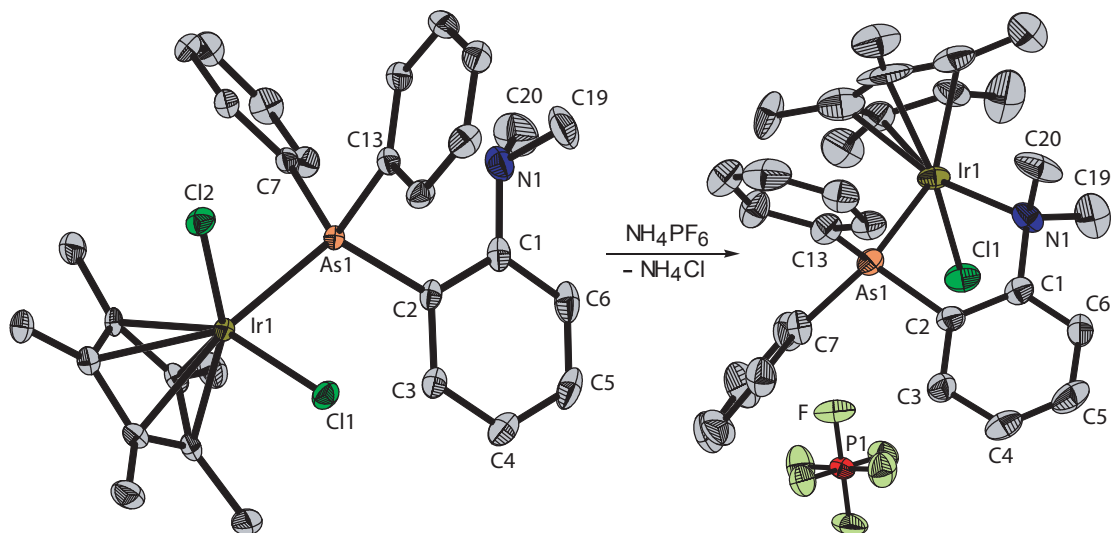
Die Umsetzung von PAsMA mit  $[(\eta^5\text{Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  zum gewünschten  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(\text{PAsMA-}N,\text{As})]\text{Cl}$  gelingt ohne Anwesenheit eines Salzes wie  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  nicht vollständig. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der tiefroten Reaktionslösung zeigt lediglich verbreiterte Eduktsignale, was eine Komplexierung des Liganden nur vermuten lässt. Neben dem Signal der Methylgruppen am Stickstoff des freien Liganden bei  $\delta$  2,59 ppm können zwei weitere kleine Signale im gleichen Verhältnis bei  $\delta$  3,56 und 3,10 ppm beobachtet werden, was auf eine Koordination an das Metallzentrum hinweisen könnte. Eine Trennung von Edukt und Produkt durch Umkristallisieren bleibt ohne Erfolg.

Daher wird zur Reaktionslösung  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben, um durch Abstraktion eines Chloridoliganden eine Koordination zu bewirken. Nach einiger Zeit bei RT bildet sich ein weißer Niederschlag von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Reaktionslösung ist das Signal der isochronen Methylgruppen des freien Liganden verschwunden und es sind nun zwei deutliche Signale bei  $\delta$  3,59 und 3,21 ppm zu sehen. Auch die Aufspaltung der Phenylgruppen am Arsenatom und deren Verschiebung zu tieferem Feld sprechen für eine Komplexierung des Liganden an das Rhodiumzentrum. Überschichtet man die Reaktionslösung mit *n*-Pentan, so fällt ein analysenreiner, feinkristalliner Feststoff von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(N,\text{As-PAsMA})]\text{PF}_6$  (**3**) an, aus dem bislang keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.



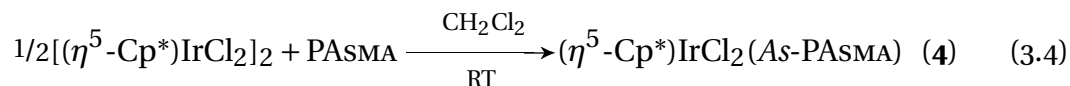
Setzt man PAsMA mit dem Iridium(III)-Pendant  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  um, so zeigt sich im Gegensatz zum Rhodium(III)-Komplex eine deutliche Farbveränderung von rötlich zu leuchtend orange. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Komplexierung zu **4** an. Die Methylgruppen am Stickstoff sind nicht mehr isochron, sondern werden analog zu **1–3** in zwei Signale bei  $\delta$  3,87 und 3,59 ppm aufgespalten und die Phenylgruppen am Arsenatom stark tiefelfverschoben (bis + 0,6 ppm).

Kristalle von **4** lassen sich leicht durch Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) erhalten. Überraschenderweise zeigt das Ergebnis



**Abbildung 3.5.:** ORTEP-Darstellung von **4** (links) und **5** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion von **5** sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**: Ir1–As1 2,4418(8), Ir1–Cl1 2,4217(9), Ir1–Cl2 2,4039(10); As1–Ir1–Cl1 89,92(3), As1–Ir1–Cl2 85,85(3), Cl1–Ir1–Cl2 89,48(4), Ir1–As1–C2 115,44(11), Ir1–As1–C7 109,78(11), Ir1–As1–C13 117,18(10); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 -3,05(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **5**: Ir1–N1 2,227(1), Ir1–As1 2,393(2), Ir1–Cl1 2,390(4); N1–Ir1–As1 81,30(1), N1–Ir1–Cl1 84,26(1), As1–Ir1–Cl1 87,69(2), Ir1–As1–C2 99,15(2), Ir1–As1–C7 120,42(1), Ir1–As1–C13 119,95(2); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 4,56(2).

der Röntgenstrukturanalyse nicht wie erwartet den  $\kappa^2$ -N,As-Chelatkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}(\text{N,As-PAsMA})]\text{Cl}$ , sondern den einzähnigen  $\kappa^1$ -As-Komplex  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2(\text{As-PAsMA})$  (**4**), an dem PAsMA lediglich über das Arsenatom an das Iridiumzentrum koordiniert ist (siehe linke Molekülstruktur in Abbildung 3.5). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** sollte man eigentlich erwarten, dass hier die beiden Methylgruppen isochron detektiert werden, in diesem Fall allerdings wird durch die sperrigen Phenylreste am Arsen bzw. durch den  $\text{Cp}^*$ -Liganden am Metallzentrum eine Rotation der As1–Ir1-Bindung in Lösung wahrscheinlich verhindert.



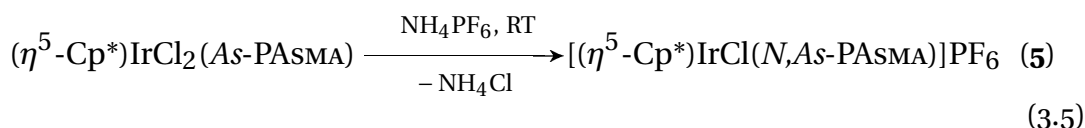
**4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 1$ . In **4** besetzt der Ligand  $\text{Cp}^*$  drei Koordinationsstellen, womit sich zusammen mit den zwei Chlorido- und dem einzähnigen PAsMA-Liganden eine oktaedrische Koordination des Iridiumzentrums ergibt. Der Ir1–As1-Abstand von 2,4418(8) Å ist nicht

### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

ungewöhnlich<sup>93</sup>, die Ir1–Cl Abstände sind deutlich voneinander unterschieden (2,4039(10), 2,4217(9) Å) und sind zudem etwas größer als im erwarteten Bereich (ca. 2,33 Å<sup>93,94</sup>).

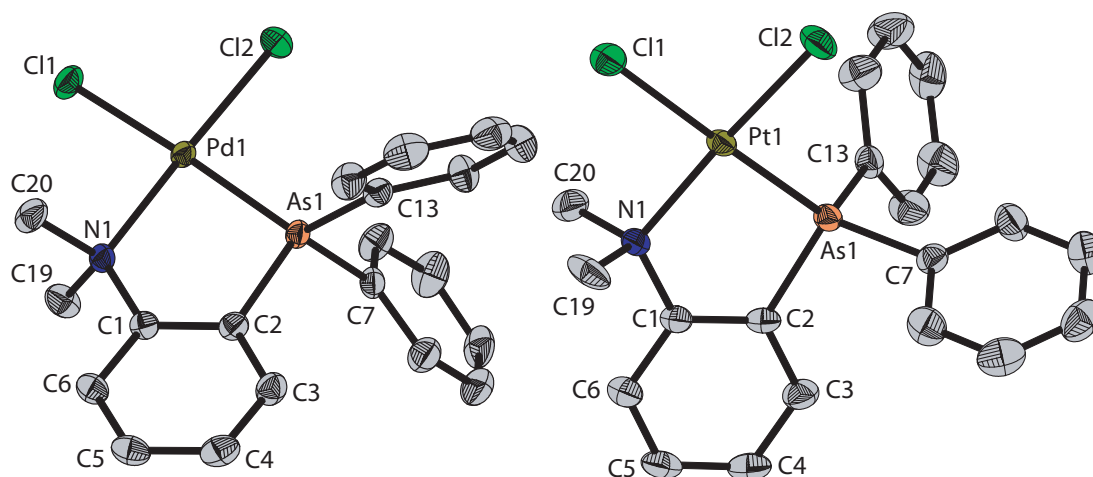
Die ideal oktaedrische Anordnung in **4** wird trotz des großen Raumanpruchs des Cp\*-Liganden nur teilweise gestört. Lediglich der Winkel zwischen dem Chloridoliganden Cl2 und As1 wird um fast 4° gemindert (As1–Ir1–Cl2 85,85(3)°). Auch die Aminogruppe, die sich vom Metallzentrum wegdreht, sorgt für eine fast ideal oktaedrische Koordination. Dafür liegen zugunsten dieser Koordination N1 und As1 nicht mehr coplanar zum aromatischen Ring (Torsionswinkel N1–C1–C2–As1: -3,05°), da sich der Cp\*-Ring und die am Arsen gebundenen Phenylgruppen sterisch behindern. Die Phenylgruppen am Arsen selbst zeigen durch die Koordination, obgleich stark verzerrt, eine Tendenz zur tetraedrischen Anordnung (Ir1–As1–C: 115,44(11), 109,78(11), 117,18(10)).

Um auch den  $\kappa^2$ -*N,As*-Chelatkomplex zu erhalten, wird **4** mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Dichlormethan versetzt. Nach einigen Stunden färbt sich die leuchtend orange Lösung gelb und ein feiner Niederschlag von NH<sub>4</sub>Cl fällt aus. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des gebildeten Komplexes [( $\eta^5$ -Cp\*)IrCl(*N,As*-PAsMA)]PF<sub>6</sub> (**5**) ähnelt dem zuvor beschriebenen, mit dem Unterschied, dass aufgrund des Gegenions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> die Signale etwas zu höheren Feld verschoben sind. Auch hier lassen sich leicht Kristalle durch Diffusion von *n*-Pentan in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **5** züchten.



Die rechte Molekülstruktur in Abbildung 3.5 auf der vorherigen Seite bestätigt die Bildung des  $\kappa^2$ -*N,As*-Chelatkomplexes **5**. Die Bindungen Ir1–As1 = 2,393(2) Å und Ir1–Cl1 = 2,390(4) Å sind deutlich verkürzt im Vergleich zu **4**. Der Ir1–N1-Abstand (2,227(1) Å) ist demgegenüber länger als in anderen Iridium(III)-Stickstoff-Komplexen<sup>94</sup>. Durch die Bildung des Fünfring-Metallazyklus in **5** wird die oktaedrische Koordination um das Iridiumzentrum stärker verzerrt als in **4** (Bisswinkel N1–Ir1–As1 81,30(1)° (**5**) vs. As1–Ir1–Cl 89,92(3), 85,85(3)° (**4**)). Wie schon bei den oben beschriebenen Chelatkomplexen **1** bzw. **2** liegt dieser Metallzyklus in einer „Briefumschlag“-Konformation mit einem Interplanarwinkel von -21,3° vor. Durch die Bindung von N1 an das Metallzentrum wird allerdings der Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 nur geringfügig gegenüber **4** verändert (4,56(2) **5** vs. -3,05(5)° **4**).

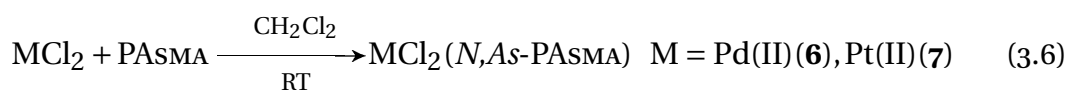




**Abbildung 3.6.:** ORTEP-Darstellung von **6** (links) und **7** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6**: Pd1–N1 2,1252(18), Pd1–As1 2,2973(5), Pd1–Cl1 2,3616(7), Pd1–Cl2 2,2832(8); N1–Pd1–As1 86,42(5), N1–Pd1–Cl1 93,41(5), N1–Pd1–Cl2 173,60(5), As1–Pd1–Cl1 172,462(18), As1–Pd1–Cl2 89,70(2), Pd1–As1–C2 99,34(7), Pd1–As1–C7 114,00(7), Pd1–As1–C13 124,31(7); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 0,8(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7**: Pt1–N1 2,110(3), Pt1–As1 2,2961(5), Pt1–Cl1 2,3502(10), Pt1–Cl2 2,2899(10); N1–Pt1–As1 86,89(8), N1–Pt1–Cl1 92,37(8), N1–Pt1–Cl2 175,43(8), As1–Pt1–Cl1 173,51(3), As1–Pt1–Cl2 92,17(3), Pt1–As1–C2 99,06(11), Pt1–As1–C7 114,71(10), Pt1–As1–C13 123,82(11); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 0,7(5).

### 3.3.4. Palladium(II) (**6**, **9**) und Platin(II) (**7**, **8**)

Die Reaktion von PAsMA mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PtCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt auch bei Überschuss an PAsMA den neutralen Komplex MCl<sub>2</sub>(N,As-PAsMA) (M = Pd(II) (**6**), Pt(II) (**7**)).



Die Spektren der beiden Verbindungen **6** und **7** sind analog und werden daher gemeinsam diskutiert, wobei die jeweiligen Werte für den Platinkomplex **7** in Klammern gesetzt sind. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt für die Protonen der NMe<sub>2</sub>-Gruppe eine Tieffeldverschiebung gegenüber PAsMA um δ + 0,74 ppm (+ 0,65 ppm) zu 3,52 ppm (3,44 ppm) auf; sie werden im Gegensatz zum Iridium(III)-Komplex **4** isochron detektiert. Die Signale der Protonen der Phenylgruppen am Arsenatom sowie die Protonen im Anilinring erfahren

### 3. Anilinbasierende N,As- und N,Te-Liganden

ebenfalls eine Tieffeldverschiebung, die beim Platinkomplex etwas stärker ist (siehe Exp. Teil).

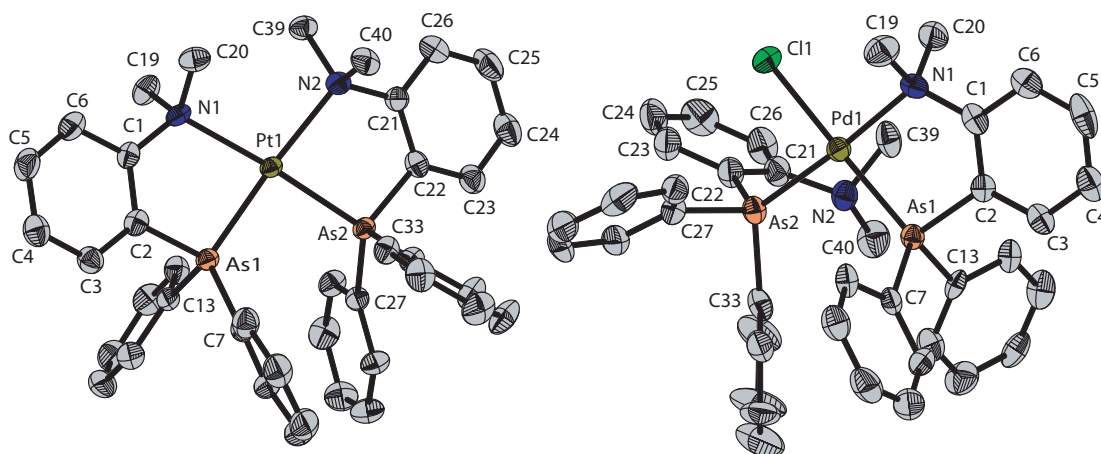
Einkristalle beider Verbindungen werden durch Diffusion von *n*-Pentan in die Lösung von **6** bzw. **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4 und einem Dichlormethan als Kristallsolvent, weshalb in Abbildung 3.6 auf der vorherigen Seite beide Molekülstrukturen nebeneinander dargestellt sind und ausgewählte Bindungsabstände und Winkel beider Verbindungen aufgeführt sind.

Beide Komplexe zeigen ein quadratisch-planar koordiniertes Metallzentrum, das von zwei *cis* zueinander stehenden Chloridoliganden und dem chelatisierenden PAsMA-Liganden umgeben ist. Die Abstände von M1–Cl1 (2,3616(7) Å (**6**); 2,3502(10) Å (**7**)) und M1–Cl2 (2,2832(8) Å (**6**); 2,2899(10) Å (**7**)) sind deutlich unterschiedlich aufgrund der ihnen jeweils gegenüberliegenden unterschiedlichen Donoratome. Der M1–N1 Bindungsabstand ist mit 2,1252(18) Å (**6**) bzw. 2,110(3) Å (**7**) deutlich kürzer als in den vorherig beschriebenen Komplexen, liegt aber im Normbereich für eine Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Bindung zu einem tertiären Amin<sup>95,96</sup>. Der Abstand M1–As1 von 2,2973(5) Å (**6**) bzw. 2,2961(5) Å (**7**) ist deutlich kürzer als im erwarteten Bereich für einen Pd–As (2,40 Å<sup>97,98</sup>) bzw. Pt–As-Abstand (2,33 Å<sup>99</sup>). Das d<sup>8</sup>-System von Pd(II) und Pt(II) ist hier also in der Lage, im Komplex deutlich näher an PAsMA „heranzukommen“ als dies den d<sup>6</sup>-Systemen Rhenium(I), Ruthenium(II) oder Iridium(III) möglich ist.

Beide Komplexe schließen einen Bisswinkel N1–M1–As1 von 86° ein, der Fünfring-Metallazyklus ist im Gegensatz zu den oben beschriebenen Chelatkomplexen planar. N1 weist eine kaum verzerrte tetraedrische Umgebung auf (M1–N1–C ca. 108°). Die Winkel M1–As1–C<sub>n</sub> (n = 2, 7, 13) zu den C-Atomen der Phenylgruppen unterscheiden sich dagegen deutlich voneinander (99,34(7), 114,00(7), 124,31(7)° (**6**); 99,06(11), 114,71(10), 123,82(11)° (**7**)).

Um zwei PAsMA-Liganden am Metallzentrum zu binden, werden zwei Äquivalente PAsMA mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PdCl<sub>2</sub> bis zum vollständigen Lösen der Metallsalze gerührt und anschließend mit AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unter Lichtausschluss versetzt, um die beiden Chloridoliganden abzuspalten. Nach kurzer Zeit fällt in beiden Fällen ein grauweißer Niederschlag von AgCl aus, welcher von der Lösung abgetrennt und verworfen wird. Die beiden gelblichen Lösungen werden mit *n*-Pentan überschichtet, um die jeweiligen Komplexe zu fällen. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des isolierten Produktes der Palladium(II)-Verbindung erkennt man nur völlig überlagerte und verbreiterte Signale, die Protonensignale der NMe<sub>2</sub>-Gruppe sind nicht mehr isochron, sondern in zwei breite Signale bei δ 3,67 und 2,26 ppm aufgespalten. Im Falle der Platin(II)-Verbindung sind die

### 3.3. Übergangsmetallkomplexe von PAsMA



**Abbildung 3.7.:** ORTEP-Darstellung von **8** (links) und **9** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome, Triflatgegenionen und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **8**: Pt1–N1 2,228(4), Pt1–N2 2,241(4), Pt1–As1 2,3270(7), Pt1–As2 2,3335(9); N1–Pt1–As1 82,28(10), N2–Pt1–As2 82,27(10), Pt1–As1–C2 101,49(15), Pt1–As1–C7 114,85(14), Pt1–As1–C13 120,26(14), Pt1–As2–C22 101,43(15), Pt1–As2–C27 119,61(13), Pt1–As2–C33 113,72(14); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 –8,2(5), N2–C21–C22–As2 1,8(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9**: Pd1–N1 2,180(6), Pd1–As1 2,3265(9), Pd1–As2 2,3714(9), Pd1–Cl1 2,3516(19); N1–Pd1–As1 85,04(15), As2–Pd1–Cl1 82,36(5), As1–Pd1–As2 98,79(3), Pd1–As1–C2 99,90(19), Pd1–As1–C7 118,1(2), Pd1–As1–C13 122,34(19); Torsionswinkel N1–C1–C2–As1 –1,2(8), N2–C21–C22–As2 –3,8(9).

Protonensignale scharf. Hier werden die Methylgruppen am Stickstoffatom allerdings isochron bei  $\delta$  3,67 ppm detektiert.

Das Massenspektrum der isolierten Platin(II)-Verbindung zeigt ein Signal bei  $m/z = 893$  [ $M^+$ ], was für den erwarteten Komplex  $[\text{Pt}(\text{N},\text{As-PAsMA})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**8**) spricht. Dagegen scheint im Falle der Palladium(II)-Verbindung nur ein Chloridoligand abgespalten zu sein, was durch das Signal bei  $m/z = 841$  [ $M^+$ ] im Massenspektrum foglich auf die Verbindung  $[\text{PdCl}(\text{N},\text{As-PAsMA})(\text{As-PAsMA})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**9**) schließen lässt.

Von beiden Komplexverbindungen ist es möglich, Kristalle durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung von **8** bzw. **9** in Dichlormethan mit *n*-Pentan zu erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind. In Abbildung 3.7 sind die Molekülstrukturen von **8** und **9** zu sehen. Hier bestätigt sich die Vermutung der unterschiedlichen Komplexierung von PAsMA an das jeweilige Metallzentrum durch das Massenspektrum.

Im Gegensatz zu **9** bilden bei **8** beide PAsMA-Liganden einen Chelatring zum Metallzentrum (siehe rechte Molekülstruktur in Abbildung 3.7). **8** kristal-

### 3. Anilinbasierende N,As- und N,Te-Liganden

lisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Die beiden Seiten der  $N_2PtAs_2$ -Ebene sind nicht gleich; die Bindungslängen Pt1–N (2,228(4), 2,241(4) Å) bzw. Pt1–As (2,3270(7), 2,3335(9) Å) unterscheiden sich deutlich voneinander und sind größer als in **7** (Pt1–N1 2,110(3), Pt1–As1 2,2961(5) Å), aufgrund der starken Abstoßung der *cisoid* zueinanderstehenden  $NMe_2$  bzw.  $AsPh_2$ -Gruppen. Hierdurch wird der N1–Pt1–N2 Winkel weit aufgespannt ( $101.72(14)^\circ$ ), im Gegensatz zum As1–Pt1–As2-Winkel, der trotz des großen Raumbedarfs der Phenylgruppen nur  $93.72(4)^\circ$  beträgt. Die gegenseitige Abstoßung der Organylreste an den Stickstoff- bzw. Arsenatomen bewirkt, dass die beiden planaren Fünfring-Metallazyklen unterschiedlich stark verdrillt werden (Torsionswinkel N–C–C–As  $-8.2(5)$ ,  $1,8(5)^\circ$ ).

**9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2c$  mit jeweils einem Solvensmolekül  $CH_2Cl_2$  und *n*-Pentan im Kristall. An das Palladiumzentrum binden zwei PAsMA-Liganden, wobei nur ein Ligand den Chelatring bildet, während der andere nur über das „weiche“ Arsenatom am Metallzentrum koordiniert ist. Der Chloridoligand vervollständigt die quadratisch-planare Koordination von Pd1. Diese ist stark verzerrt aufgrund des großen Raumbedarfs der *cis* zueinander stehenden Arsenatome, die einen Winkel =  $98,79(3)$  einschließen, wodurch die Winkel As2–Pd1–Cl2 =  $82,36(5)^\circ$  und As1–Pd1–N1 =  $85,04(15)^\circ$  gestaucht werden. Der Abstand vom chelatisierenden As1 zu Pd1 ist mit 2,3265(9) Å etwas kürzer als der Abstand Pd1–As2 von 2,3714(9) Å, beide sind aber wie auch N1–Pd1 (2,180(6) Å) nicht ungewöhnlich. Betrachtet man den Torsionswinkel N–C–C–As der beiden PAsMA-Liganden, so unterscheiden sich diese deutlich voneinander. Der zweizählig gebundene PAsMA-Ligand wird weniger verdrillt, als der einzählig gebundene Ligand (N1–C1–C2–As1:  $-1.2(8)$  vs. N2–C22–C23–As2  $-3.8(9)^\circ$ ).

Versuche, durch Zugabe eines Überschuss an  $AgCF_3SO_3$  bzw. durch Verwendung anderer Silbersalze, den verbleibenden Chloridoliganden und somit auch den zweiten PAsMA-Liganden an das Metallzentrum von **9** zweizählig zu koordinieren, blieben bislang erfolglos.

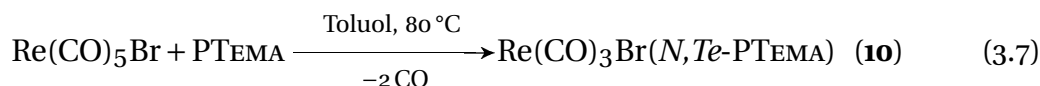
## 3.4. Übergangsmetallkomplexe von PTEMA

### 3.4.1. Rhenium(I) (10)

Versuche, mit Rhenium(I) einen charakterisierbaren  $d^6$ -Komplex von PTEMA zu erhalten, führten zu keinen positiven Ergebnissen. Zunächst wurde versucht, PTEMA mit  $Re(CO)_5Br$  im Verhältnis 1:1 im geschlossenen Schlenkrohr bei  $80^\circ C$  in Toluol umzusetzen. Nach 18 h Reaktionszeit zeigte das  $^{125}Te$ -NMR Spektrum hauptsächlich das Signal für den unkoordinierten Liganden PTEMA

### 3.4. Übergangsmetallkomplexe von PTEMA

bei  $\delta$  137 ppm. Auch nach längerer Reaktionszeit ließ sich vollständiger Umsatz erreichen. Statt dessen erschien im  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum eine Vielzahl von kleinen Signalen. Versuche, aus der Reaktionslösung die einzelnen Verbindungen durch Umkristallisation bzw. Säulenchromatographie zu isolieren, blieben ebenfalls ohne Erfolg.

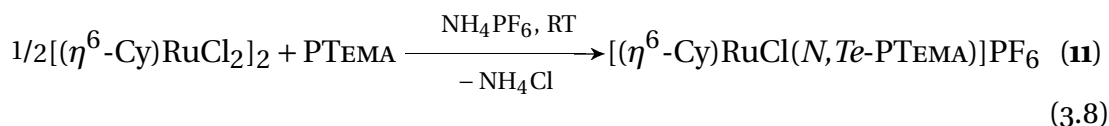


Wird dagegen in einer Eintopfreaktion  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  zunächst in THF 24 h refluxiert, um den Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{THF})_2$  zu erhalten und anschließend mit einer Lösung von PTEMA in THF bei RT versetzt, so zeigt das  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum nach 18 h Reaktionszeit neben dem Signal des freien Liganden ein weiteres Signal bei  $\delta$  550 ppm im Verhältnis 2:3. Erwärmt man die Reaktionslösung auf  $60^\circ\text{C}$  für weitere 18 h, so verschwindet das Signal des freien Liganden fast vollständig, aber das Signal bei  $\delta$  550 ppm bleibt im  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum erhalten. Überschichtet man die Reaktionslösung mit *n*-Pentan, um die entstandene Rhenium(I)-Verbindung zu fällen, so fällt ein weißer Niederschlag an, welcher allerdings beim Trocknen im Vakuum schnell verölt. Ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Öls zeigt lediglich breite, unaufgelöste Signale.

Im Massenspektrum lassen sich Signale zuordnen, welche der Molekülmasse von  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,Te-PTEMA})$  (**10**) entsprechen ( $m/z = 675$  [ $\text{M}^+$ ]) bzw. dessen Zerfallsprodukte  $m/z = 647$  [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ] und  $m/z = 59$  [ $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ]. Auch im IR-Spektrum von **10** treten analog zu **1** drei signifikante CO Schwingungen bei  $\nu$   $2048 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2003 \text{ cm}^{-1}$  und  $1968 \text{ cm}^{-1}$ . Versuche, **10** analysenrein zu erhalten bzw. Kristalle durch Umkristallisation aus *n*-Hexan zu züchten, waren bislang nicht erfolgreich.

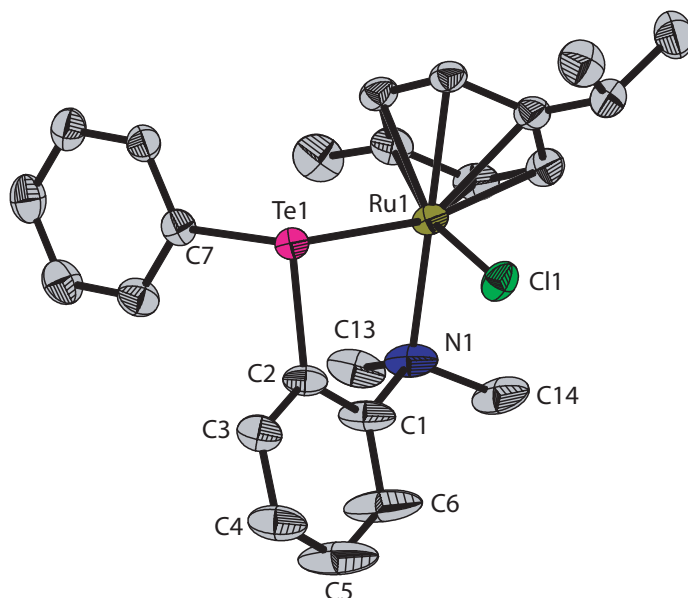
#### 3.4.2. Ruthenium(II) (**11**)

Wie bereits bei PAsMA beschrieben, gelingt die Spaltung des chlorverbrückten Ruthenium(II)-Komplexes  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  mit Hilfe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und damit die Koordination von PTEMA unter Bildung von  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{N,Te-PTEMA})]\text{PF}_6$  (**11**).



Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **11** zeigt ein neues Signal bei  $\delta$  694 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind ähnlich wie bei **2** die Protonensignale der  $\text{NMe}_2$ -

### 3. Anilinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 3.8.:** ORTEP-Darstellung von **11** im Kristall. Wasserstoffatome,  $\text{PF}_6$ -Gegenanion und zwei *n*-Pentane sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–N1 2,232(3), Ru1–Te1 2,6037(8), Ru1–Cl1 2,4059(12); N1–Ru1–Te1 84,24(10), N1–Ru1–Cl1 83,02(10), Te1–Ru1–Cl1 80,49(4), Ru1–Te1–C2 91,12(12), Ru1–Te1–C7 107,41(10), C2–Te1–C7 98,60(15); Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 –13,3(6).

Gruppe aufgespalten und werden bei tieferem Feld bei  $\delta$  3,38 und 3,31 ppm detektiert, die Protonen der Phenylgruppen am Arsenatom werden durch die Koordination kaum beeinflusst. Dagegen wird das zur  $\text{NMe}_2$ -Gruppe benachbarte H6-Proton merklich entschirmt (+0,53 ppm) und bei  $\delta$  7,71 ppm detektiert.

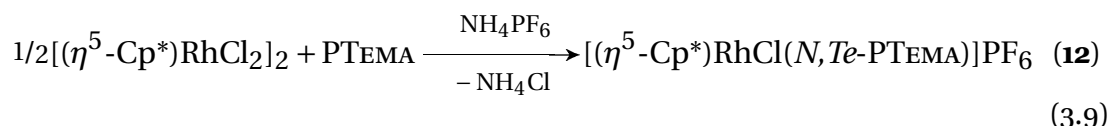
**11** ist im Gegensatz zu **2** weniger luftempfindlich und entsteht quantitativ. Ein aufwändiges Reinigungsverfahren wie bei **2** ist nicht vonnöten. Einkristalle bilden sich schon nach wenigen Stunden aus einer konzentrierten Lösung von **11** in Dichlormethan bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Die Molekülstruktur von **11** ist in Abbildung 3.8 wiedergegeben. **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit  $Z = 2$  und zwei *n*-Pentanmolekülen (hier nicht gezeigt). Das Rutheniumzentrum ist oktaedrisch von einem zwei-zählig gebundenen PTEMA-, einem Chloridoliganden und dem *p*-Cymol-Liganden umgeben. Der Bisswinkel N1–Ru1–Te1 von  $84,24(10)^\circ$  ist weniger gestaucht als in **2** (N1–Ru1–As1:  $80,38(1)^\circ$ ), vermutlich aufgrund der geringeren sterischen Hinderung der Organylreste am Te1- (anstelle von As1) bzw. Ru1-Atom. Die „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus ist stark verdrillt (Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1  $-13,3(6)^\circ$ ). N1 bewegt sich

deutlich aus der Ligandenebene heraus, ebenfalls begründet in der sterischen Hinderung zwischen den Methylgruppen am Stickstoff und dem *p*-Cymol-Liganden. Dadurch weichen die Winkel N1–Ru1–Cl1 = 83,02(10)° und Te1–Ru1–Cl1 = 80,49(4)° stark von den idealen 90° ab. Die Ru1–Te1 Bindungslänge von 2,6037(8) Å ist vergleichbar mit denen anderer Ruthenium(II)-Tellur-Komplexe<sup>100,101</sup>. Der Abstand Ru1–N1 von 2,232(3) Å **11** ist ähnlich dem von **2**, dagegen ist der Ru1–Cl1 Abstand von 2,4059(12) Å etwas länger als in **2** (Ru1–Cl1 2,387 Å).

### 3.4.3. Rhodium(III) (**12**) und Iridium(III) (**13**, **14**)

Die Reaktion von PTEMA mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  zum gewünschten  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(\text{PTEMA-}N,As)]\text{Cl}$  ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erfolgt nicht quantitativ. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum kann man neben einem bei extrem tiefem Feld detektierten Dublett bei  $\delta$  997 ppm ( $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplung 83 Hz) immer noch den freien Liganden bei  $\delta$  138 ppm im Verhältnis 2:3 erkennen. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur Reaktionslösung wird PTEMA vollständig komplexiert.

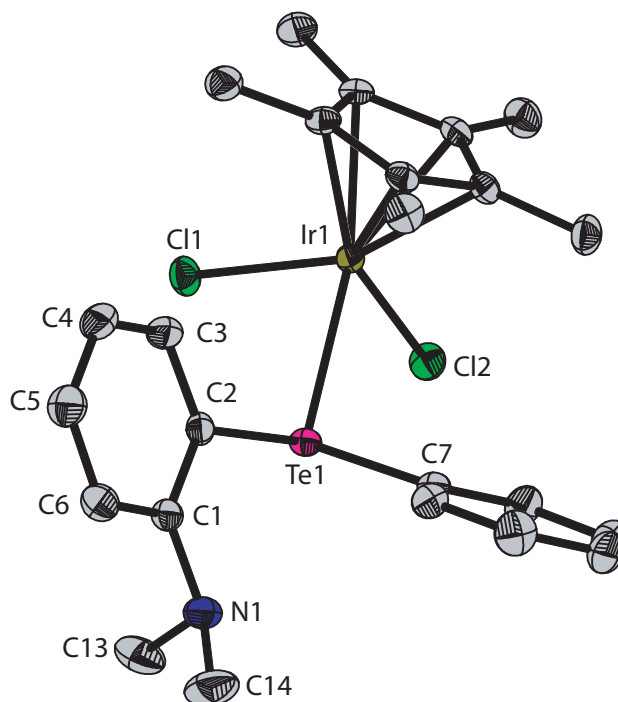


Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum des isolierten  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(N,As\text{-PTEMA})]\text{PF}_6$  (**12**) ist nur noch ein einziges Signal bei  $\delta$  1175 ppm zu erkennen, mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{Te-Rh}} = 77$  Hz, welche vereinbar mit  $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplungen anderer Rhodium(III)-Tellur-Komplexe ist<sup>102,103</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **12** zeigt sich ein ähnlicher Einfluss der Koordination von PTEMA wie bei **11**. Die Protonensignale der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe sind nicht mehr isochron, sondern werden bei  $\delta$  3,61 und 3,28 ppm detektiert. H6 wird stark entschirmt und bei  $\delta$  7,74 detektiert.

**12** ist ein kristalliner hellroter Feststoff, welcher problemlos an Luft handhabbar ist. Erst nach ein paar Wochen verölt **12** unter Zersetzung. Dennoch konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

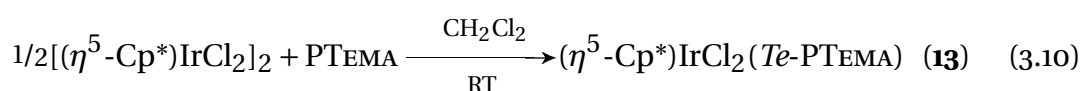
Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  mit PTEMA gelingt ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum ist das Signal für den unkoordinierten Liganden verschwunden und es tritt eine neue Resonanz bei  $\delta$  635 ppm auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum sind die Protonensignale der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe isochron und erfahren im Gegensatz zu **12** eine geringe Hochfeldverschiebung ( $-0,12$  ppm). Auch H6 wird nur geringfügig entschirmt ( $+0,12$  ppm). Die Protonen der Phenylgruppe am Telluratome werden dagegen geringfügig hochfeldverschoben.

### 3. Anilinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 3.9.:** ORTEP-Darstellung von **13** im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1–Te1 2,6285(8), Ir1–Cl1 2,4162(11), Ir1–Cl2 2,4197(10); Te1–Ir1–Cl1 81,45(3), Te1–Ir1–Cl2 79,28(3), Cl1–Ir1–Cl2 90,83(4), Ir1–Te1–C2 108,43(11), Ir1–Te1–C7 104,43(10), C2–Te1–C7 97,04(15); Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 –1,5(5).

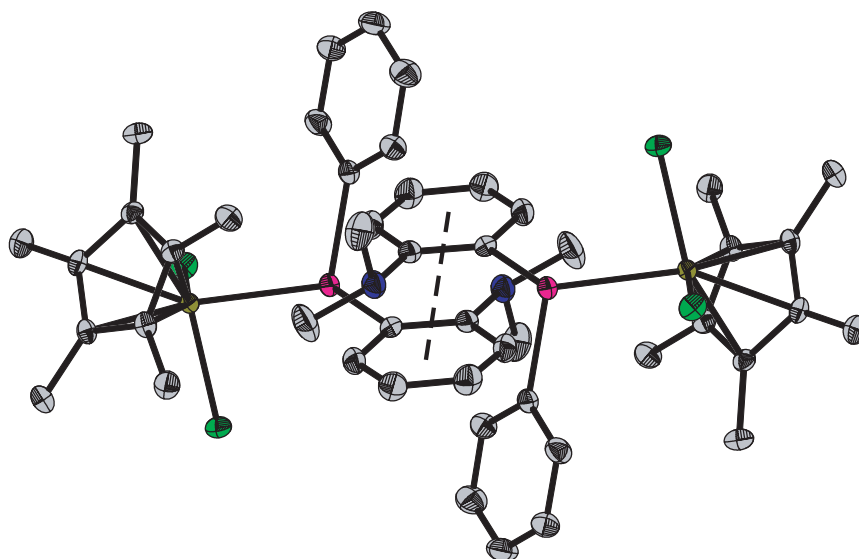
Dies spricht für den einzähnig gebundenen  $\kappa^1$ -Te-Komplex  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2(\text{Te-PTEMA})$  (**13**)



**13** ist ein kristalliner oranger Feststoff, der wie **12** einige Zeit an Luft stabil ist. Einkristalle bilden sich schon nach wenigen Stunden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **13** in Dichlormethan.

In Abbildung 3.9 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Jeweils 2 benachbarte Moleküle zeigen eine schwache intermolekulare  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen den Anilinringen (Ring-zu-Ring-Abstand ca. 4.20 Å) (siehe Abbildung 3.10 auf der nächsten Seite). Wie bei **4** ist PT<sub>EMA</sub> nur einzähnig über Te1 an das Iridiumzentrum gebunden. Zwei Chloridoliganden und



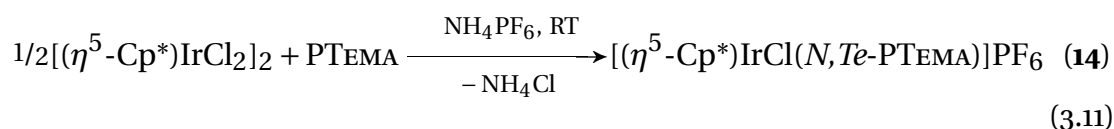


**Abbildung 3.10.:**  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (gestrichelte Linie) in **13** (im Kristall)

der Cp\*-Ligand vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre von Iridium(III). Die Te1–Ir1–Cln Winkel ( $n = 1, 2$ ) von  $81,45(3)$  und  $79,28(3)^\circ$  sind wesentlich stärker gestaucht, als in **4** (vgl. As1–Ir1–Cln ( $n = 1, 2$ ):  $89,92(3)$ ,  $85,85(3)^\circ$ ), was sicher nicht auf sterische Hinderung im Kristall zurückgeführt werden kann. Der Ir1–Te1 ( $2,6285(8)$  Å) bzw. die Ir1–Cl Bindungen von  $2,4162(11)$  und  $2,4197(10)$  Å sind etwas länger als in der Literatur beschrieben<sup>93,104</sup>. Der Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 von  $-1,5(5)^\circ$  zeigt, dass Te1 und N1 in der Ligandenebene liegen.

Um auch den  $\kappa^2$ -*N*,*Te*-Chelatkomplex zu erhalten, wird zu der Reaktionslösung von **13** in Dichlormethan  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben. Nach einigen Stunden färbt sich die leuchtend orange Lösung gelb und ein feiner Niederschlag an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt aus. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des gebildeten Komplexes  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}(\text{N},\text{Te-PASMA})\text{PF}_6$  (**14**) zeigt nun ähnlich dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **12** zwei Resonanzen für die Methylgruppen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe bei  $\delta$  3,80 und 3,53 ppm. H6 wird deutlich entschirmt (+ 0,64 ppm) bei  $\delta$  7,82 ppm detektiert. Auch die Protonen des Phenylrestes am Telluratom werden nun zu tieferem Feld verschoben. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum wird das Signal von **14** gegenüber dem des einzähligen  $\kappa^1$ -*Te*-Chelatkomplexes **13** geringfügig hochfeldverschoben ( $\delta$  618 ppm (**14**) vs.  $\delta$  635 ppm (**13**)).

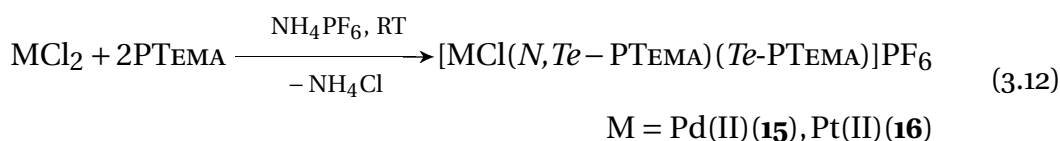
### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden



Im Gegensatz zu **13** ist **14** weniger stabil bei Luftfeuchtigkeit. Schon nach einigen Tagen verölt **14** unter Zersetzung. Auch in Lösung unter Inertbedingungen zerfällt **14** nach einigen Wochen und die gelbe Lösung nimmt eine schmutzig braune Farbe an. Versuche, **14** durch Umkristallisation oder durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **14** zu erhalten, blieben leider erfolglos.

#### 3.4.4. Palladium(II) (**15**) und Platin(II) (**16**)

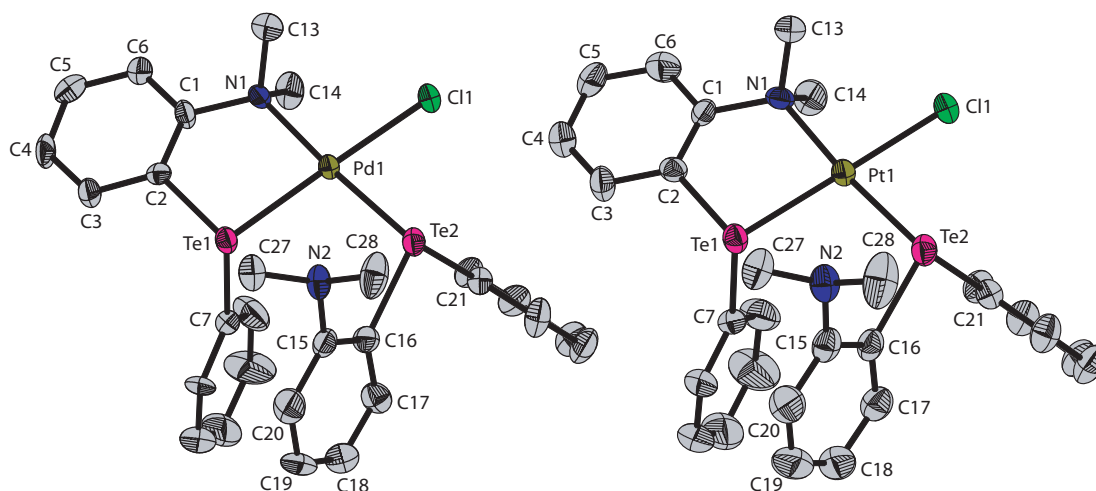
Die Reaktion von PTEMA mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PtCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Anwesenheit von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ergibt unabhängig von stöchiometrischen Mengen stets die Komplexverbindungen [M(*N,Te*-PTEMA)(*Te*-PTEMA)]PF<sub>6</sub> (M = Pd(II) **15**, Pt(II) **16**). Ohne Zugabe von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> fällt in beiden Fällen bereits nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus, welcher sich in keinem Lösungsmittel mehr löst. Massenspektroskopische Untersuchungen der Niederschläge ergaben kein eindeutiges Ergebnis.



Die Spektren der Verbindungen **15** und **16** sind analog und werden gemeinsam diskutiert. Im <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum werden die beiden koordinierten Te-Atome unterschiedlich bei δ = 720 und 653 ppm (**15**) bzw. δ 775 und 672 ppm (**16**) detektiert. Die Signale von **16** sind jeweils zu einem Dublett mit einer <sup>125</sup>Te-<sup>195</sup>Pt-Kopplung von 392 bzw. 235 Hz aufgespalten und sind deutlich kleiner als der Erwartungswert für eine <sup>1</sup>J<sub>Te-Pt</sub>-Kopplung (≈900 Hz<sup>105</sup>). Auch im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum erfahren die Protonensignale beider PTEMA-Liganden von **15** und **16** unterschiedliche Verschiebungen. H6 wird in beiden Verbindungen jeweils um ca. + 0,6 und + 0,4 ppm tieffeldverschoben. Die Protonen der NMe<sub>2</sub>-Gruppen werden weniger stark durch die Komplexierung beeinflusst als in den oben beschriebenen d<sup>6</sup>-Komplexen und bei δ 3,44 (3 Hs, CH<sub>3</sub>) und 2,63 ppm (9 Hs, CH<sub>3</sub>) für **15** und δ 3,57 (3 Hs, CH<sub>3</sub>) und 2,67 ppm (9 Hs, CH<sub>3</sub>) für **16** detektiert.

Beide Verbindungen **15** und **16** sind an Luft beständige kristalline Feststoffe. Aus einer Lösung von **15** bzw. **16** in Dichlormethan lassen sich durch vorsichtiges Überschichten mit *n*-Pentan Einkristalle züchten.

### 3.4. Übergangsmetallkomplexe von PTEMA



**Abbildung 3.11.:** ORTEP-Darstellung von **15** (links) und **16** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **15**: Pd1–N1 2,167(6), Pd1–Te1 2,4833(10), Pd1–Te2 2,5296(8), Pd1–Cl1 2,3537(19); N1–Pd1–Te1 88,41(13), Te2–Pd1–Cl1 82,34(6), Pd1–Te1–C2 91,33(16), Pd1–Te1–C7 105,36(19), Pd1–Te2–C16 108,37(19), Pd1–Te2–C21 102,57(19), C2–Te–C7 95,6(2), C16–Te2–C21 93,9(3); Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 5,1(9), N2–C15–C16–Te2 –1,2(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**: Pt1–N1 2,194(4), Pt1–Te1 2,4828(8), Pt1–Te2 2,5364(6), Pt1–Cl1 2,3543(15); N1–Pt1–Te1 89,04(11), Te2–Pt1–Cl1 82,99(4), Pt1–Te1–C2 91,51(13), Pt1–Te1–C7 105,66(16), Pt1–Te2–C16 107,41(14), Pt1–Te2–C21 102,38(15), C2–Te–C7 95,0(2), C16–Te2–C21 94,0(2); Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 4,8(7), N2–C15–C16–Te2 –2,8(6).

Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ , sodass in Abbildung 3.11 beide Molekülstrukturen nebeneinander zu sehen sind und beide Verbindungen zusammen diskutiert werden. Der Aufbau um das Metallzentrum von **15** und **16** ähnelt dem bereits diskutierten von **9**. Ein PTEMA-Ligand bindet zweizählig an die Metallzentren, während ein zweiter nur über das Arsenatom koordiniert. Der Bisswinkel N1–M1–Te1 von 88,41(13)° (**15**) bzw. 89,04(11)° (**16**) zeigt, dass die quadratisch-planar Koordination am Metallzentrum weit weniger verzerrt wird als in **9** (85,04(15)°) und **8** (82,28(10)°). Der Te2–Pd1–Cl1 Winkel von **15** und As2–Pd1–Cl2 Winkel von **9** sind mit 82° gleich stark gestaucht. Der planare Fünfring-Metallazyklus wird in **15** und **16** stärker verdrillt als in **9** (Torsionswinkel N1–C1–C2–Te1 5,1(9) (**15**), 4,8(7)° (**16**) vs. N1–C1–C2–As1 –1,2(8)° (**9**)). Die Abstände M1–N1 von 2,167(6) Å (**15**) bzw. 2,194(4) Å (**16**) sind geringfügig kürzer als in **9** und **8**, der Abstand

### 3. Anilinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

M1–Te1 von 2,48 Å für beide Tellurkomplexe ist etwas kleiner als bei anderen Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Tellur-Komplexen<sup>106,107</sup>.

Versuche, den zweiten Chloridoliganden von **15** und **16** durch Zugabe von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> oder einen Überschuss an NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> abzuspalten, um auch den zweiten Liganden zur Zweizähigkeit zu zwingen und damit die Komplexe [M(*N,Te*-PT<sub>EMA</sub>)]X<sub>2</sub> (M = Pd(II), Pt(II); X = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, PF<sub>6</sub>) zu erhalten, blieben bislang erfolglos.

## 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

### 4.1. Frühere Untersuchungen

Über *N,As*-Liganden mit Indolin bzw. Indol als Grundgerüst ist in der Literatur wenig bekannt, ihre Koordinationschemie kaum erforscht. Neben arsenhaltigen Carbazolen, die schon in den späten 20er Jahren beschrieben wurden<sup>108–112</sup>, sind als einziges Beispiel arsensubstituierte Indolin-2-ylide zu nennen, welche über die entsprechenden Platin(II)-Komplexe arsoniumsubstituierter Phenylisocyanide in Anwesenheit einer Base wie  $\text{NEt}_3$  gebildet werden<sup>113</sup>.

Dagegen sind Indolylphosphane in der koordinativen Chemie gut untersuchte Komplexbildner. Die ersten Indolliganden mit einer Diphenylphosphangruppe an der 2-Position des Indolgerüsts wurden von D. H. FARRAR ET AL. synthetisiert. Diese indolylfunktionalisierten Phosphane bilden mit  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  unter Abspaltung von COD ausschließlich chlorverbrückte einzähnig *P*-koordinierte Palladium(II)-Dimere des Typs  $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$  (L = Phosphorligand)<sup>114</sup>. Die Deprotonierung der Amingruppe des Indolgerüsts und damit die Bildung eines *N,P*-Chelatkomplexes gelang mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Clustern<sup>115</sup>. BERENS ET AL. beschrieben zuvor schon die Synthese einer Reihe von 2,2'-Bis-(diphenylphosphino)[3,3']biindolyl-Liganden<sup>116</sup>, die vergleichbar mit dem „berühmten“ 1,1'-Bis-(Diphenylphosphino)binaphthyl (BINAP)<sup>117,118</sup> sind und enantioselektive Pd(II)-Komplexe bilden. Von indolinbasierenden Phosphanen existieren wie bei obengenannten arsenhaltigen Indolin-2-yliden auch die entsprechenden Phosphorvarianten<sup>119</sup>.

Die Synthese des ersten Indolinliganden, der über die Position 7 mit einem Diphenylphosphanrest verknüpft ist, gelang B. NEUMANN durch Einsatz einer dirigierenden Boc-Schutzgruppe<sup>1</sup>. Im Gegensatz zu den von D. H. FARRAR synthetisierten Liganden, stehen Stickstoff und Phosphor in einer für Chelatkomplexe günstigen 1,4-Relation zueinander.

Darüberhinaus konnte auch das entsprechende 7-(Diphenylphosphanyl)indol durch Oxidation von Indolin zu Indol mittels  $\text{MnO}_2$  erhalten werden. Beide *N,P*-Chelatliganden wurden erfolgreich zu Komplexverbindungen der  $d^6$ -konfigurierten Metalle wie Rhenium(I), Ruthenium(II) und Rhodium(III), sowie der  $d^8$ -konfigurierten Metalle Palladium(II) und Platin(II) umgesetzt.

Von Berichten über tellurhaltige Carbazole<sup>120</sup> abgesehen wurde vereinzelt

#### 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

über Zyklisierungsreaktionen von Phenyltelluranyl-Acetat bzw. -trifluoracetat mit olefinischen Carbamaten durch Aminotellurinylation berichtet, bei denen auch indolinbasierende Phenyltelluranyl-carbamate isoliert werden konnten<sup>121-123</sup>. Die einzige bisher auf ihre Koordinationschemie untersuchte indolinbasierende *N,Te*-Spezies ist *N*-[2-(4-Methoxyphenyltelluro)-propyl]phthalimid, in der ein aliphatischer Rest des Tellans am Stickstoff des Indolgerüsts substituiert ist. Von diesem 1,5-*N,Te*-Chelatligand wurden Palladium(II)-, Platin(II)-, und Ruthenium(II)-Komplexe isoliert, allerdings nicht strukturell charakterisiert<sup>124,125</sup>.

#### 4.2. Ligandensynthese (HASININ und HTEININ)

7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ) wird analog zu 7-(Diphenylphosphanyl)-indolin nach einer verbesserten Syntheseroute<sup>126</sup> von B. NEUMANN<sup>1</sup> gewonnen. Wie in Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite gezeigt, wird HASININ ausgehend vom kommerziell erhältlichen Indolin in drei Syntheseschritten dargestellt: Zunächst wird die Aminfunktion durch Umsetzung von Indolin mit Boc<sub>2</sub>O geschützt. Hierzu ist die Verwendung von 4-DMAP als Katalysator notwendig<sup>127</sup>. Die Schutzgruppe begünstigt als dirigierende Gruppe<sup>128</sup> eine Lithiierung mittels *sec*-Butyllithium an C7-Position des Indolinringes und eine anschließende Reaktion mit AsPh<sub>2</sub>Br. Nach erfolgter Abspaltung der Boc-Schutzgruppe durch Trifluoressigsäure erhält man den gewünschten Liganden nach säulenchromatographischer Aufreinigung zunächst als farbloses, zähflüssiges Öl, welches nach mehreren Stunden im Feinvakuum langsam zu einem amorphen Feststoff erstarrt. Wie PAsMA ist dieser Ligand einige Zeit an Luft stabil, sollte allerdings unter inerter Atmosphäre aufbewahrt werden, um eine Oxidation der Diphenylarsaneinheit durch Luftsauerstoff zu vermeiden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von HASININ sind die Protonensignale der Phenylgruppen isochron bei  $\delta$  7,76–7,56 ppm (ortho, para) und  $\delta$  7,50–7,43 ppm (meta) detektiert. Die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen sind aufgrund der abschirmenden Wirkung des AsPh<sub>2</sub>-Restes hochfeldverschoben ( $\delta$  3,62 und 3,26 ppm) gegenüber dem unsubstituierten Indolin<sup>129</sup> ( $\delta$  3,43 und 2,99 ppm). Das Proton der NH-Gruppe zeigt ein breites Signal bei  $\delta$  4,47 ppm.

Im Falle der Darstellung von 7-(Phenyltellanyl)-indolin (HTEININ) wird zum Einführen der Phenyltellangruppe an Position 7 das im dritten Schritt gebildete 7-(Indolyl)-lithium mit Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> umgesetzt (siehe Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite). Nach Abspaltung der Boc-Schutzgruppe erhält man HTEININ als gelben, kristallinen Feststoff, welcher an Luft stabil ist, von dem sich bislang aber keine geeigneten Kristalle für eine röntgenographische Un-

#### 4.2. Ligandensynthese (HASININ und HTEININ)

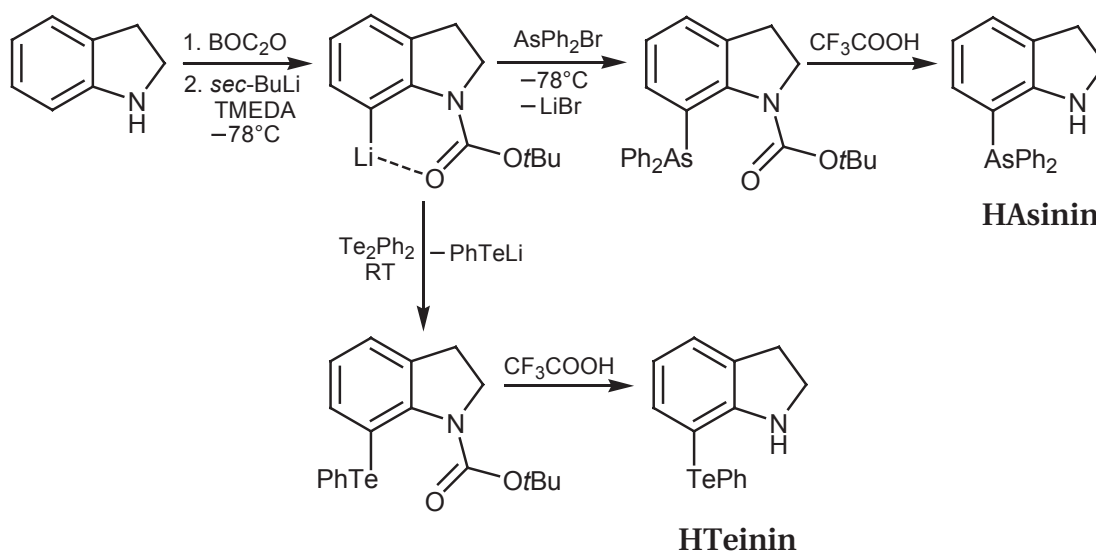


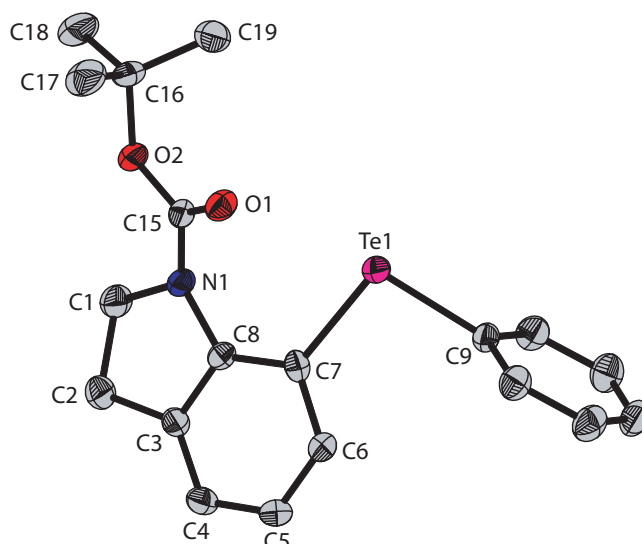
Abbildung 4.1.: Synthese von HASININ und HTEININ

tersuchung züchten ließen. Dagegen erhält man vom Zwischenprodukt 7-(Phenyltellanyl)-*N*-(*tert*-butoxycarbonyl)-indolin (Boc-HTEININ), durch einfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan geeignete Kristalle (siehe Molekülstruktur in Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite).

Boc-Teinin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Man erkennt in der Molekülstruktur den typischen gewellten 5-Ring (Briefumschlag) des Pyrolrestes (N1–C1–C2–C3–C8). Der Abstand N1–C15 zur Boc-Schutzgruppe ist mit  $1,362(4) \text{ \AA}$  relativ kurz für eine typische N–CO-Bindungs-länge ( $1,39 \text{ \AA}$ )<sup>130,131</sup>. Die Te1–C<sub>n</sub> Abstände ( $n = 7, 9$ ) des Telluratoms zum Indolinsystem bzw. zum Phenylrest sind mit  $2,115(3)$  bzw.  $2,130(3) \text{ \AA}$  nicht ungewöhnlich (Summe der Kovalenzradien  $d(\text{sp}_2\text{C}–\text{Te})$   $2,11 \text{ \AA}$ ). Die Konfiguration um Te1 ist stark gewinkelt mit einem C7–Te1–C9 Winkel von  $96,00(11)^\circ$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von HTEININ weist ähnliche Trends auf wie das von HASININ, allerdings mit dem Unterschied, dass die Signale der Protonen am Indolinring mehr hochfeldverschoben sind durch die geringere Elektronegativität von Tellur im Vergleich zu Arsen ( $\delta$  4,09 ppm (NH);  $\delta$  3,51, 3,13 ppm ( $\text{CH}_2$ )) Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von HTEININ ist ein Signal bei ungewöhnlich hohem Feld ( $\delta$  12 ppm) zu sehen. Zum Vergleich wird das Signal im Boc-geschützten HTEININ deutlich im tieferen Feld bei  $\delta$  171 ppm detektiert.

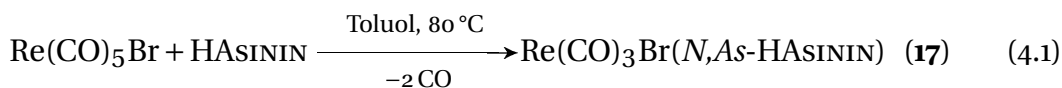
#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 4.2.:** ORTEP-Darstellung von BOC-HTEININ im Kristall. C-H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C1 1,480(4), N1–C8 1,425(3), N1–C15 1,362(4), Te1–C7 2,115(3), Te1–C9 2,130(3); N1–C7–C8 129,0(3), Te1–C8–C7 124,2(2), C7–Te1–C9 96,00(11); Torsionswinkel N1–C7–C8–Te1 –2,4(4).

### 4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ

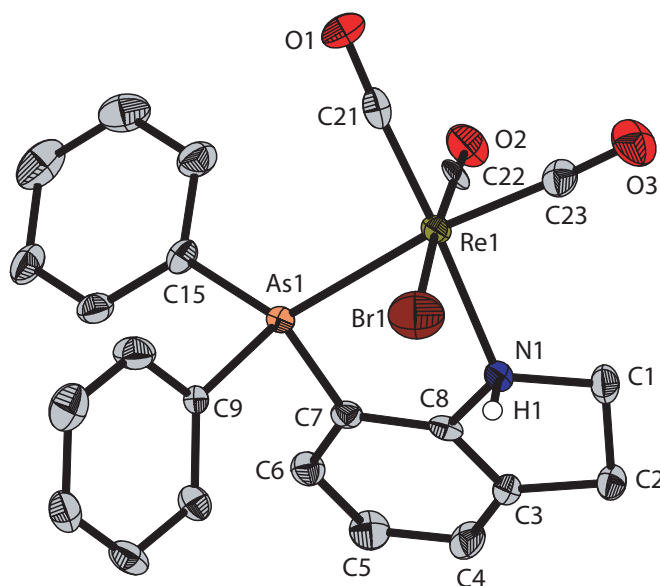
#### 4.3.1. Rhenium(I) (17, 18)



Bei der Umsetzung von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  mit HASININ in Toluol bei  $80^\circ\text{C}$  fällt nach ca. 24 h ein farbloser Niederschlag aus, der in Toluol nicht mehr, aber in Dichlormethan bzw. Chloroform teilweise löslich ist. Das Massenspektrum des Niederschlages zeigt ein Signal bei  $m/z = 696$  [ $\text{M}^+$ ] und die Zerfallsprodukte  $617$  [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ] und  $533$  [ $\text{M}^+ - \text{Br}, 3 \text{ CO}$ ] des Komplexes  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-HASININ})$  (**17**). Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) wird das Protonensignal der NH-Gruppe mäßig tieffeldverschoben ( $\delta$  5,48 ppm **17** vs. unkoordin. HASININ  $\delta$  4,47 ppm). Die beiden Methyl-Protonen sind nicht mehr wie im freien HASININ isochron ( $\delta$  3,62 H1, 3,26 ppm H2), sondern liefern jetzt durch die stärkere Fixierung des aliphatischen Fünfrings getrennte Signale ( $\delta$  4,24, 3,61 ppm H2 und 3,30, 3,11 ppm H3). Veränderungen der Signale der beiden Phenylgruppen am Arsenatom sowie die des Indolinringes sind durch die Komplexbildung eher klein. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von **17** werden gegenüber dem unkoordinierten HASININ die Signale für C2 bzw. C3 des aliphatischen Fünfringes von  $\delta$  47,39 auf 30,13 ppm bzw. 30,13 auf 33,32 ppm merklich entschirmt; für die beiden



### 4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ

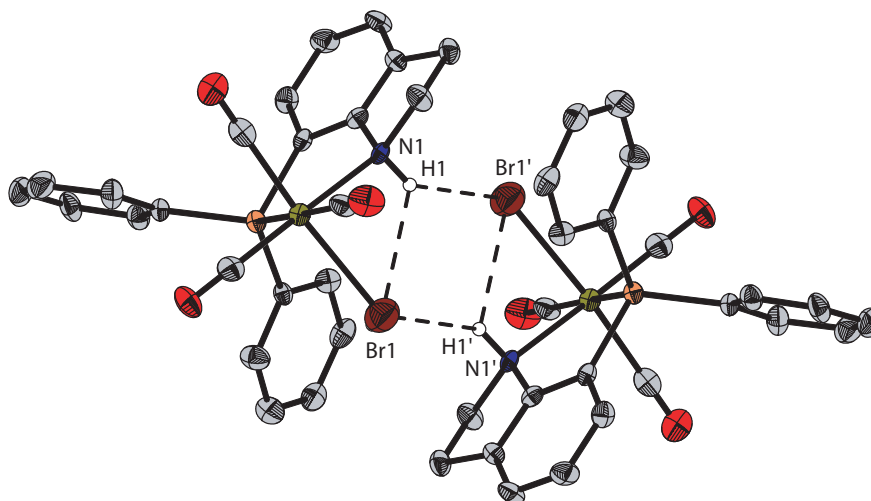


**Abbildung 4.3.:** ORTEP-Darstellung von **17** im Kristall. C–H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–N1 2,234(8), Re1–As1 2,5624(11), Re1–Br1 2,5584(18), Re1–C21 1,889(11), Re1–C22 1,957(12), Re1–C23 1,907(11); N1–Re1–As1 78,42(19), N1–Re1–Br1 83,3(2), As1–Re1–Br1 89,57(5), N1–Re1–C21 177,1(3), N1–Re1–C22 91,7(4), N1–Re1–C23 94,7(4), As1–Re1–C21 99,0(3), As1–Re1–C22 89,2(3), As1–Re1–C23 172,8(3), Re1–As1–C7 97,4(3), Re1–As1–C9 123,5(3), Re1–As1–C15 122,9(3); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 0,8(11).

Phenylgruppen am Arsen treten nur geringe Änderungen auf und zeigen etwas voneinander verschiedene Signale. Die unterschiedlichen Verschiebungen bei 196,54, 192,24 und 191,39 ppm der drei CO-Gruppen liefern einen Hinweis auf die *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>-Anordnung im Komplex **17**, was auch im IR-Spektrum von **17** durch die drei unterschiedlichen (CO)-Valenzschwingungen bei 2024 (A'), 1920 (A') und 1894 cm<sup>-1</sup> (A'') bestätigt wird.

Beim Überschichten einer Lösung von **17** in Dichlormethan mit *n*-Pentan bilden sich nach wenigen Stunden kleine farblose Kristallplättchen. Die Molekülstruktur von **17** ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Das Rheniumzentrum ist oktaedrisch von einem Bromidoliganden, dem zweizählig gebundenen HASININ und den in *facialer* Anordnung stehenden CO-Liganden umgeben. **17** ist isotyp zur phosphoranalogen Verbindung<sup>1</sup>. **17** liegt im Kristall in dimeren Einheiten vor, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der N1–H1-Gruppe und dem Bromidoliganden des benachbarten Moleküls verbunden sind (N1–H1 0,869(2) Å, H1–Br1' 2,784(4) Å, N1–Br1 3,449(5) Å; N1–H1–Br1 134,41°) (siehe Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite). Die Re1–N1 Bindung von 2.234(8) Å ist

#### 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden



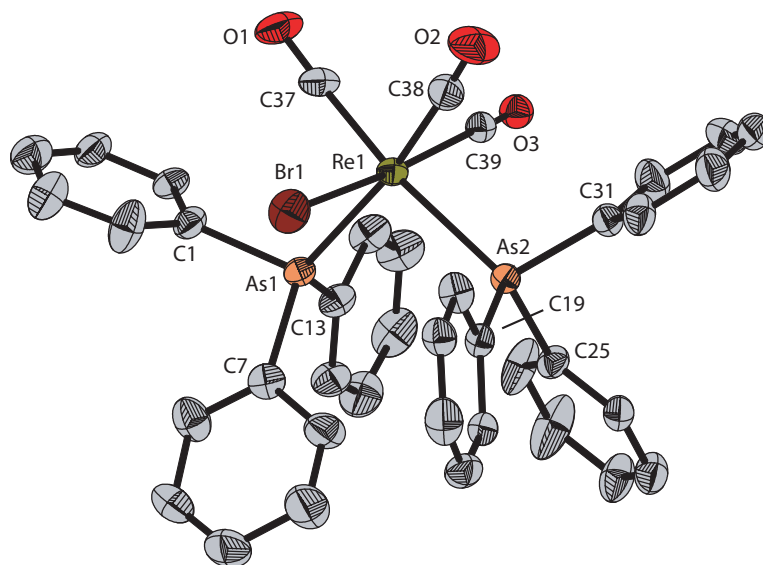
**Abbildung 4.4.:** Dimere Einheiten von **17** im Kristall durch H-Brücken zwischen N1–H1 und Br1'

deutlich kürzer als in **1** (Re1–N1 2,354(5) Å) und liegt zwischen einer normalen Re–N Bindungslänge eines  $sp^3$ - (2,35 Å) bzw.  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms (2,15 Å). Re1–Br1 (2,5584(18) Å) in **17** ist ebenfalls deutlich kürzer als in **1** (Re1–Br1 2,6123(8) Å). Demgegenüber ist der Abstand Re1–As1 von **17** etwas größer (2,5624(11) Å, **17**) als in **1** (2,5362(9) Å). Die C–O Bindungslänge in *trans*-Position zu Br1 ist merklich kürzer (C22–O2 1,021(2) Å) als in den beiden äquatorialen, denen ein Atom mit stärkeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften gegenüberliegt (C21–O1 1,187(2), C23–O3 1,162(2) Å). Der Bisswinkel N1–Re1–As1 von 78.42(19)° ist stark gestaucht gegenüber den 90° eines idealen Oktaeders, allerdings etwas größer als in **1** (76,61(13)°). Der Winkel Re1–As1–C7 ist mit 97.4(3)° wegen des Ringbausteins sehr klein gegenüber den beiden Re1–As1–Cn (n = 9, 15) zu den terminalen As-ständigen Phenylgruppen (123.5(3), 122.9(3)°). Die tetraedrische Anordnung um das Arsenatom ist somit stark verzerrt. Dagegen ist die „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus mit Re1 an der Spitze von **17** kaum deformiert im Kristall, was die Coplanarität von N1 und As1 in Bezug auf die Ligandenebene (Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 0.8(11)°) beweist.

Ein Vergleich mit dem Phosphoranalogen<sup>1</sup> von **17** zeigt eine gute Übereinstimmung der Strukturdaten. Lediglich der Re1–N1 Abstand von **17** ist deutlich länger, während die Re–C Bindungslängen zu den CO Gruppen verkürzt sind (Re1–N1 2.226(7) Å; Re1–CO 1.964(10), 1.947(11), 1.933(12) Å<sup>1</sup>)

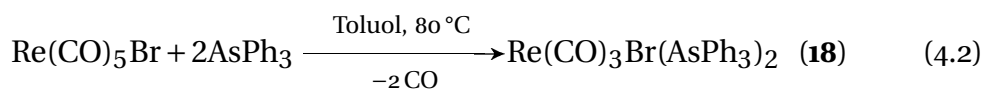
**17** ist an Luft nicht lange stabil. Rasch färbt sich die farblose Verbindung braun bis schwarz. Auch unter Schutzgasatmosphäre zersetzt sich der Komplex langsam nach wenigen Wochen. In der Hoffnung, eine „stabilere“ Vari-

### 4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ



**Abbildung 4.5.:** ORTEP-Darstellung von **18** im Kristall. C–H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–As1 2,606(2), Re1–As2 2,616(3), Re1–Br1 2,592(11), Re1–C37 1,935(2), Re1–C38 1,954(2), Re1–C39 2,071(4); As1–Re1–As2 99,98(3), As1–Re1–Br1 84,50(3), As2–Re1–Br2 92,22(3), Re1–As1–C1 111,30(4), Re1–As1–C7 121,39(3), Re1–As1–C13 118,86(3), Re1–As2–C19 117,12(2), Re1–As2–C25 120,54(3), Re1–As2–C31 110,34(3).

ante des Rhenium(I)-Komplexes zu erhalten, wird  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{NEt}_3$  zur Reaktionslösung von **1** und HASININ nach 5 h Reaktionszeit zugegeben, um den Bromidoliganden abzuspalten und möglicherweise den neutralen Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{AsPh}_3(N,\text{As-HASININ})$  zu bilden. Analytische Untersuchungen des isolierten Produktes zeigen allerdings die Bildung von  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{AsPh}_3)_2$  (**18**).



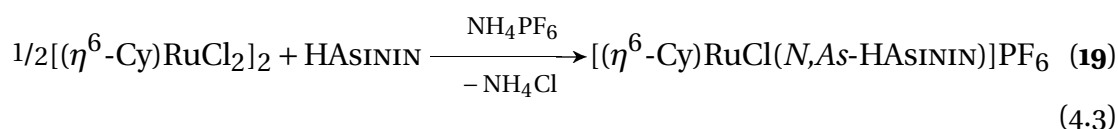
Analoge Verbindungen mit Iodido- bzw. Chloridoliganden sind bereits seit Ende der 50er Jahre bekannt<sup>132–134</sup>, jedoch sind sie bislang nicht kristallographisch untersucht worden, was an dieser Stelle mit **18** nachgeholt werden soll. Einkristalle lassen sich leicht durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **18** in Toluol erhalten. In Abbildung 4.5 ist die Molekülstruktur von **18** abgebildet: Die CO-Liganden liegen wie bei **17** in der typischen *facialen* Anordnung vor. An das Rheniumzentrum binden zwei  $\text{AsPh}_3$ -Liganden, welche einen Winkel von  $99,98(3)^\circ$  einschließen. Die As–Re1–C Winkel zu den terminalen C-Atomen der Phenylringe am jeweiligen Arsenatom liegen im Bereich von  $110$ – $121^\circ$  und zeigen damit eine wesentlich weniger verzerrt tetraedrische

#### 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

Anordnung als **17**. Die Ru1–As Abstände von 2,606(2) Å und 2,616(3) Å sind etwas größer als der in **17**, aber nicht ungewöhnlich.

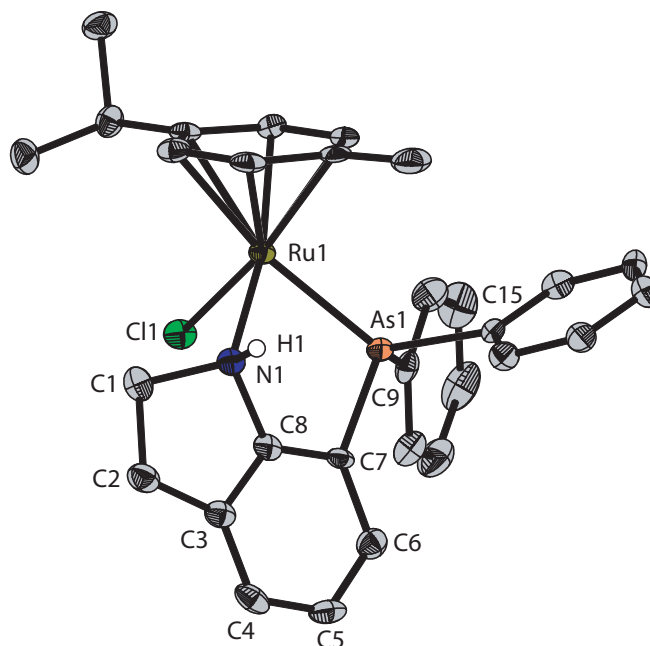
##### 4.3.2. Ruthenium(II) (**19**)

Die Umsetzung von HASININ mit  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  liefert den Komplex  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{N,As-HASININ})]\text{PF}_6$  (**19**). Ohne  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  findet keine Reaktion statt. Umsetzungen von HASININ mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  liefern wie schon im Falle von PAsMA keine befriedigenden Ergebnisse.



Die Einflüsse der Komplexierung auf die Signale des HASININ-Liganden im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **19** sind weitgehend vergleichbar mit denen von **17**. Lediglich im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird das Protonensignal der NH-Gruppe deutlich tieffeldverschoben (+5,42 ppm) und bei  $\delta$  9,89 ppm detektiert.

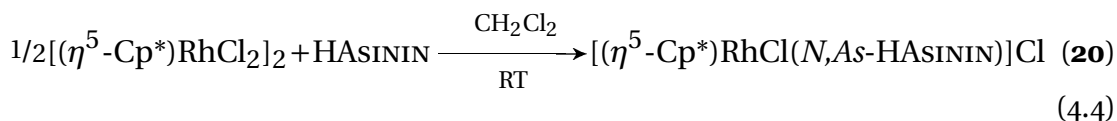
Der Ruthenium(II)-Komplex **19** ist im Vergleich zu **17** problemlos an Luft handhabbar. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **19** in Dichlormethan bilden sich nach wenigen Tagen kleine rote Kristallnadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$  mit einem Dichlormethan als Kristallsolvent. Im Kristall sind die einzelnen Moleküle von **19** im Gegensatz zu **17** kettenartig durch N1–H1...Cl1'-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden (N1–H1 0,979(1) Å, H1–Cl1' 2,190(1) Å, N1–Cl1' 3,146(2) Å; N1–H1–Cl1' 165,24(1)°). Das Rutheniumzentrum ist oktaedrisch von einem zweizählig gebundenen HASININ-, einem Chlorido- und dem  $\eta^6$ -*p*-Cymol-Liganden umgeben (siehe Abbildung 4.6 auf der nächsten Seite). Der Ru1–N1 Abstand von 2,149(3) Å ist deutlich kürzer als in **2** (2,231 Å), dagegen ist Ru1–As1 von **19** größer (2,4361(8) Å) als in **2** (2,400 Å). Die oktaedrische Koordinationssphäre um das Rutheniumzentrum ist verzerrt. N1 und As1 schließen lediglich einen Bisswinkel von 83,67(3)° ein. Auch N1–Ru1–Cl1 (82,48(10)°) und As1–Ru1–Cl1 (81,09(9)°) sind deutlich gestaucht, was auf die gegenseitige sterische Hinderung der Phenylgruppen am Arsenatom und dem *p*-Cymol-Liganden zurückzuführen ist. Die „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus mit einem Interplanarwinkel von 19,8° ist leicht deformiert, da die NH-Gruppe durch die Ausbildung der H-Brücken aus der Ligandenebene heraussteht (Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –8,4(5)°). Die Ru1–As1–Cn Winkel ( $n = 7, 9, 15$ ) liegen im Bereich von 100–120° und zeigen eine verzerrt tetraedrische Anordnung um das Arsenatom.



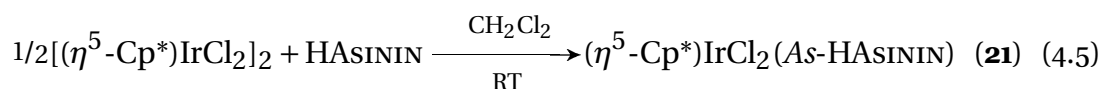
**Abbildung 4.6.:** ORTEP-Darstellung von **19** im Kristall. C-H Wasserstoffatome, und PF<sub>6</sub>-Gegenanion und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–N1 2,149(3), Ru1–As1 2,4361(8), Ru1–Cl1 2,3970(11); N1–Ru1–As1 83,67(3), N1–Ru1–Cl1 82,48(10), As1–Ru1–Cl1 81,09(9), Ru1–As1–C7 100,58(12), Ru1–As1–C9 117,32(12), Ru1–As1–C15 120,27(12); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –8,4(5).

#### 4.3.3. Rhodium(III) (**20**) und Iridium(III) (**21**, **22**)

Die Reaktion von HASININ mit dem Dimer  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  liefert ebenso einfach wie elegant, also ohne Zugabe eines Salzes wie NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, direkt den  $\kappa^2\text{-N,As}$  Chelatkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(\text{N,As-HASININ})]\text{Cl}$  (**20**).



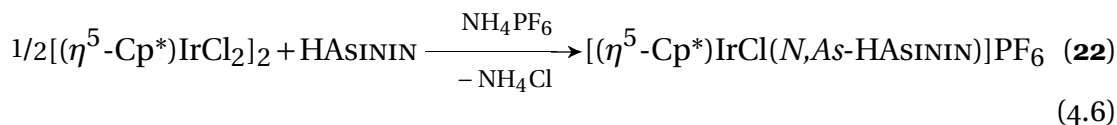
Wie bereits bei der Reaktion von PAsMA beobachtet, führt die Reaktion von HASININ mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  zunächst zum einzähnig gebundenen  $\kappa^1\text{-As}$  Komplex  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2(\text{As-HASININ})$  (**21**).



Erst durch Zugabe von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zur Reaktionslösung von **21** wird ein Chlo-

#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden

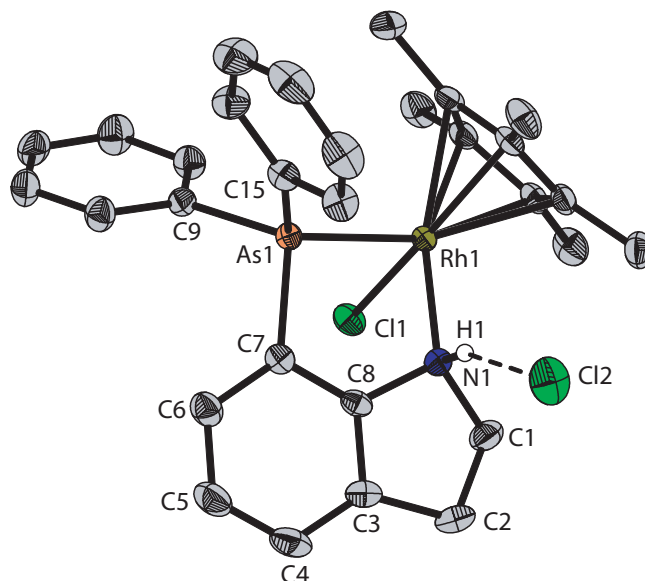
ridoligand abgespalten und der  $\kappa^2$ -N,As Chelatkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}(N,\text{As-HASININ})]\text{PF}_6$  (**22**) gebildet.



Somit zeigt HASININ im Vergleich zu seinem Phosphoranalogon<sup>1</sup> ein anderes Reaktionsverhalten gegenüber Iridium(III), bei dem sich gleich der Chelatkomplex ohne die einzähnig koordinierte Zwischenstufe bildet.

Mit Ausnahme von **22** wird das Protonensignal der NH-Gruppe in den <sup>1</sup>H-NMR Spektren (in CDCl<sub>3</sub>) von **20** und **21** wegen einer Wasserstoffbrückenbindung der NH-Gruppe zum Gegenanion Cl<sup>-</sup> (**20**) bzw. zu einem Chloridoliganden (**21**) stark entschirmt ( $\delta$  10,78 ppm (**20**) und 11,40 ppm (**21**) vs. unkoordinierter HASININ-Ligand  $\delta$  4,47 ppm) im Gegensatz zu **22**, dessen NH-Protonensignal weniger stark tieffeldverschoben ( $\delta$  9,60 ppm) wird. Die Koordination von HASININ an die entsprechenden Metallzentren verursacht keine großen Änderungen der restlichen Signale sowohl in den <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR Spektren von **20–22**; diese sind vergleichbar mit den Spektren von **19**.

Einkristalle von **20–22** bilden sich schon nach wenigen Tagen durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethanlösung der entsprechenden Komplexe. **20** bzw. **22** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen *P*<sub>21</sub>/*c* bzw. *P*<sub>21</sub>, während **21** in der trigonalen Raumgruppe *P*-3 vorliegt. In den Abbildungen 4.7 auf der nächsten Seite und Abbildung 4.8 auf Seite 44 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **20–22** wiedergegeben. Alle Komplexe zeigen eine gestört oktaedrische Umgebung des Metallzentrums. Aufgrund der Ausbildung eines Chelatringes wird die Koordinationssphäre von **20** und **22** wesentlich stärker verzerrt als die von **21**, bei dem HASININ nur über das Arsenatom einzähnig am Metallzentrum bindet. Der Bisswinkel von N1–M1–As1 (M = Rh(III), Ir(III)) ist mit 81,61(8)° für **20** und 80,2(2)° für **21** stark gestaucht gegenüber einem idealen Oktaeder. Der As1–Ir1–Cl2 Winkel (86,22(3)°) von **21** ist kleiner als As1–Ir1–Cl1 88,64(4)° aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cl2 und der N-H-Gruppe (N1–H1 0,88(5) Å, H1–Cl2 2,401(5) Å, N1–Cl2 3,275(6) Å; N1–H1–Cl2 169,73(5)°). Dadurch wird N1 aus der Ligandenebene ausgelenkt, was in einem Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 von –7,5(7)° resultiert. Dasselbe gilt auch für **20**, bei dem N1–H1 eine H-Brücke zum Gegenanion Cl2 ausbildet (Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 6,7(4); H-Bindung N1–H1 0,86(5)°, H1–Cl2 2,253(5)°, N1–Cl2 3,074(1)°; N1–H1–Cl2 158,82(4)°) (siehe Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite). Demgegenüber ist die gestörte Coplanarität von As1 und N1 von **22** allein auf sterische Wechselwirkungen im Kristall zurückzuführen (Torsionswinkel N1–C8–



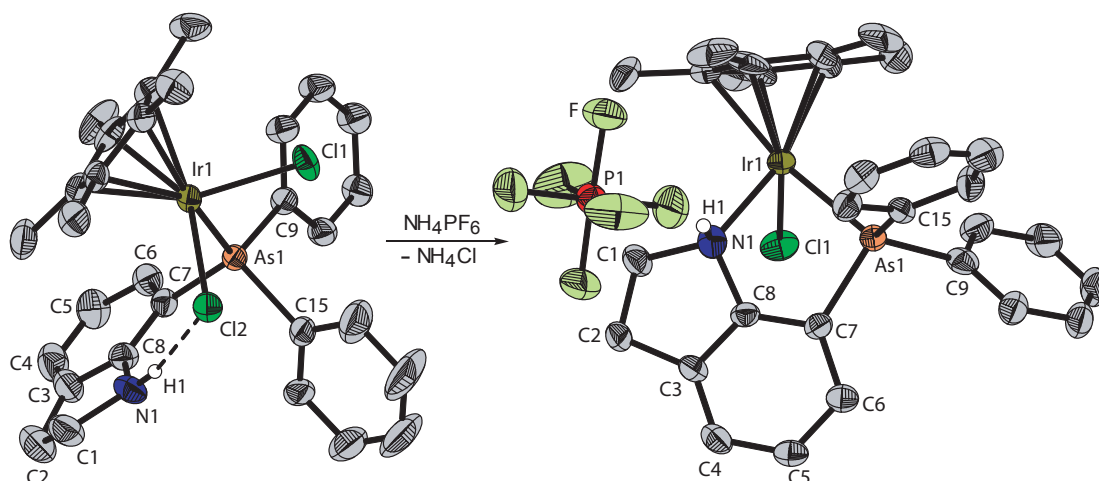
**Abbildung 4.7.:** ORTEP-Darstellung von **20** im Kristall. C–H Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–N1 2,149(3), Rh1–As1 2,4264(7), Rh1–Cl1 2,4044(10); N1–Rh1–As1 81,61(8), N1–Rh1–Cl1 88,29(3), As1–Rh1–Cl1 85,94(9), Rh1–As1–C7 98,92(11), Rh1–As1–C9 119,09(11), Rh1–As1–C15 119,79(12); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 6,7(4); H-Bindung N1–H1 0,86(5), H1–Cl2 2,253(5), N1–Cl2 3,074(1); N1–H1–Cl2 158,82(4).

C7–As1  $-4,2(11)^\circ$ ) Hierdurch wird die „Briefumschlag“-Konformation von **22** weniger verdrillt als in **20**. Die tetraedrische Anordnung um das Arsenatom ist in allen Komplexen verzerrt, besonders in **22** (siehe Bildtext in Abbildung 4.7 und 4.8 auf der nächsten Seite). Die Abstände Ir1–As1 (2,4197(9) Å) und Ir1–Cl1 (2,395(2) Å) von **22** verkürzen sich gegenüber dem einzähnigen Komplex von **21** (Ir1–As1 2,4360(6) Å; Ir1–Cl 2,419(11), 2,4073(12) Å), der Ir1–N1 Abstand (2,187(7) Å) ist ebenfalls kürzer im Vergleich zu **5** (2,227 Å). Der Rh1–As1 Abstand von 2,4264(7) Å ist nicht außergewöhnlich und mit literaturbekannten arsenhaltigen Komplexen vereinbar<sup>135</sup>, während Rh1–N1 (2,149(3) Å) und Rh1–Cl1 (2,4044(10) Å) merklich länger sind<sup>136,137</sup>.

#### 4.3.4. Palladium(II) (**23**, **24**) und Platin(II) (**25**, **26**)

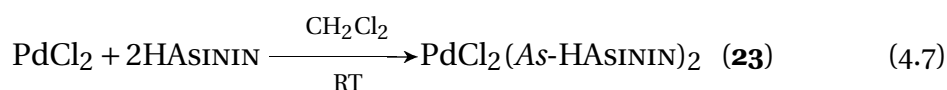
Die Koordination von HASININ an Palladium(II)- bzw. Platin(II)dichlorid stellte sich anfänglich als schwierig heraus. Bei der Umsetzung von HASININ mit PdCl<sub>2</sub> in Dichlormethan im Verhältnis 1:1 oder 1:2 wird die anfangs gelbliche Suspension schlagartig rot und PdCl<sub>2</sub> geht schon nach ein paar Minuten in Lösung. Nach etwa 1 h Reaktionszeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich

#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 4.8.:** ORTEP-Darstellung von **21** (links) und **22** (rechts) im Kristall. C-H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **21**: Ir1–As1 2,4360(6), Ir1–Cl1 2,419(11), Ir1–Cl2 2,4073(12); As1–Ir1–Cl1 86,22(3), As1–Ir1–Cl2 88,64(4), Cl1–Ir1–Cl2 90,07(4), Ir1–As1–C7 113,97(14), Ir1–As1–C9 117,54(16), Ir1–As1–C15 117,11(14); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –7,5(7); H-Bindung N1–H1 0,88(5), H1–Cl2 2,401(5), N1–Cl2 3,275(6); N1–H1–Cl2 169,73(5); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **22**: Ir1–N1 2,187(7), Ir1–As1 2,4197(9), Ir1–Cl1 2,395(2); N1–Ir1–As1 80,2(2), N1–Ir1–Cl1 84,4(2), As1–Ir1–Cl1 87,51(5), Ir1–As1–C7 100,0(2), Ir1–As1–C9 114,9(2), Ir1–As1–C15 122,4(3); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –4,2(11).

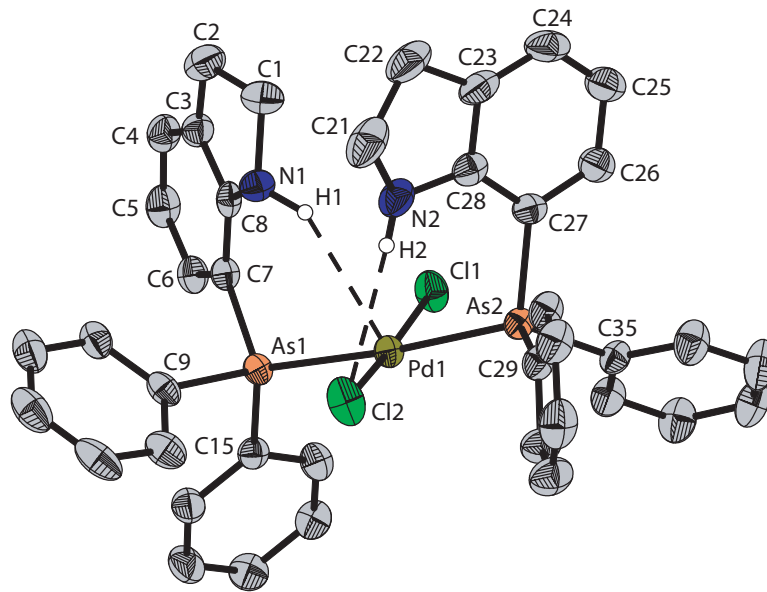
in keinem Lösungsmittel mehr löst. Massenspektroskopische Untersuchungen dieses Niederschlages führten zu keinem klaren Befund. Die überstehende tiefrote Lösung wurde bei –10 °C aufbewahrt, aus der sich nach ein paar Wochen rote Kristallplättchen erhalten ließen.



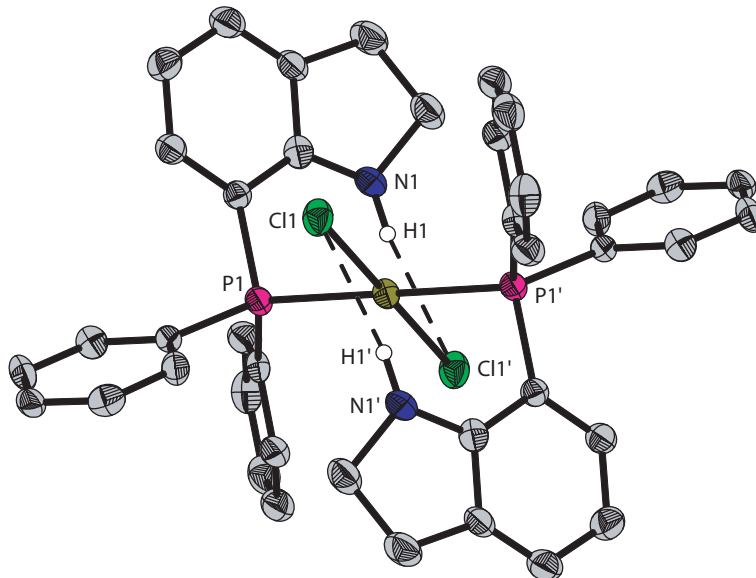
In Abbildung 4.9 auf der nächsten Seite ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben. Aus der roten Lösung kristallisiert der Komplex  $\text{PdCl}_2(\text{As-HASININ})_2$  (**23**) aus. An das Palladiumzentrum binden zwei HASININ-Liganden jeweils einzähnig über das Arsenatom. Zwei Chloridoliganden in *trans*-Stellung vervollständigen die quadratisch-planare Koordinationssphäre, wobei nur eine H-Bindung zu einer benachbarten N–H-Gruppe eines HASININ-Liganden ausgebildet wird (N2–H2 0,83(4) Å, H2–Cl2 2,746(5) Å, N2–H2–Cl2 152,38(4)°). Dagegen kommt es zwischen dem H1-Atom der N1–H1-Gruppe des anderen HASININ-Liganden und dem Palladiumzentrum zu ei-



### 4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ



**Abbildung 4.9.:** ORTEP-Darstellung von **23** im Kristall. C-H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–As1 2,4200(5), Pd1–As2 2,4207(4), Pd1–Cl1 2,3012(10), Pd1–Cl2 2,284(10); As1–Pd1–Cl1 89,19(3), As2–Pd1–Cl2 88,34(3), Pd1–As1–C7 108,82(12), Pd1–As2–C27 111,21(11), Pd1–As1–C9 118,65(11), Pd1–As2–C30 114,58(11), Pd1–As1–C15 117,44(12), Pd1–As2–C35 119,72(11); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –8,0(6), N2–C28–C27–As2 2,5(5); H-Bindungen: N2–H2 0,83(4), H2–Cl2 2,746(5); N2–H2–Cl2 152,38(4); agostische Bindung: N1–H1 0,83(4), H1–Pd1 2,700(4); N1–H1–Pd2 144,59(3)°.



**Abbildung 4.10.:** Struktur von PdCl<sub>2</sub>(P-HPININ)<sub>2</sub>, ORTEP-Darstellung entnommen aus<sup>1</sup>.

#### 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

ner agostischen Wechselwirkung (N1–H1 0,83(4) Å, H1–Pd1 2,700(4) Å, N1–H1–Pd1 144,59(3)°). Um diese intramolekulare H-Brücke bzw. agostische Pd1–H1-Wechselwirkung zu ermöglichen, werden die beiden HASININ-Liganden unterschiedlich stark verdrillt (Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 –8,0(6)°, N2–C28–C27–As2 2,5(5)°), was auch die kaum verzerrte quadratisch-planare Koordination um das Palladiumzentrum begünstigt (As1–Pd1–Cl1 (89,19(3)°), As2–Pd1–Cl2 (88,34(3)°)). Der Pd1–As Abstand der beiden *trans*-ständigen Arsenatome (2,4200(5), 2,4207(4) Å), liegt im Bereich literaturbekannter Komplexe mit *trans*-ständigen Arsenatomen<sup>138,139</sup>. Die Pd1–Cl1 Abstände von 2,3012(10) und 2,284(10) Å sind etwas unterschiedlich, was auf die Ausbildung einer H-Brücke zu lediglich einem Chloridoliganden zurückzuführen ist. Die Winkel Pd1–As–C zu den terminalen C-Atomen liegen im Bereich von 108 bis 119° und zeigen damit eine weniger gestörte tetraedrische Anordnung um das Arsenatom als in den zuvor beschriebenen Komplexen mit HASININ.

Vergleicht man die Struktur von **23** mit der von B. NEUMANN isolierten Phosphorverbindung<sup>1</sup> (siehe Abbildung 4.10 auf der vorherigen Seite), so fällt auf den ersten Blick auf, dass die Stellung der Indolinyl-Gruppen der Chelatliganden in beiden Strukturen unterschiedlich ist. Während bei **23** beide Indolinyl-Gruppen auf einer Seite der PdCl<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Ebene (E = P, As) liegen, stehen sie im Phosphoranalogon einander gegenüber oberhalb und unterhalb der PdCl<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Ebene. Zudem tritt nicht wie bei **23** eine agostische Wechselwirkung zwischen einer N–H-Gruppe eines Liganden und dem Palladiumzentrum auf, sondern beide Indolinylreste bilden je eine H-Brücke zu benachbarten Chloridoliganden aus. Diese überraschenden Unterschiede können nicht durch die Kristallstruktur erklärt werden. **23** und sein Phosphoranalogon werden daher in Kapitel 7 auf Seite 109 auch aus quantenchemischer Sicht betrachtet.

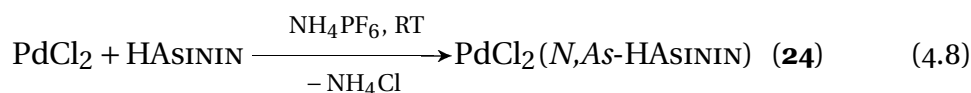
Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **23** ist das Protonensignal der NH-Gruppe weniger stark tieffeldverschoben als bei den Komplexen **20** und **21**, die ebenfalls H-Brücken ausbilden, und wird bei δ 9,23 ppm detektiert. Die beiden jeweiligen Methyl-Protonen werden nicht aufgespalten und etwas hochfeldverschoben (–0,12 H<sub>2</sub> und –0,21 ppm H<sub>3</sub>). Insgesamt bleiben die Veränderungen der Signale des HASININ-Liganden durch die Komplexbildung eher klein.

Da **23** aus der roten Lösung bei der Reaktion von HASININ mit PdCl<sub>2</sub> isoliert werden konnte, kann man vermuten, dass es sich bei dem ausgefallenen gelben Niederschlag um den κ<sub>2</sub>-*N,As* Chelatkomplex [Pd(*N,As*-HASININ)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> handeln könnte. Um dies zu belegen, wurde versucht, Kristalle von diesem Chelatkomplex durch einen Zweiphasenkristallisationsansatz zu erhalten. Hierzu wird der Ligand in Toluol gelöst und vorsichtig mit einer Lösung von PdCl<sub>2</sub> in Acetonitril überschichtet. Dabei diffundieren die Lösungen langsam

### 4.3. Übergangsmetallkomplexe von HASININ

ineinander und es bilden sich kleine gelbliche Kristalle, die allerdings für eine röntgenographische Untersuchung nicht geeignet waren.

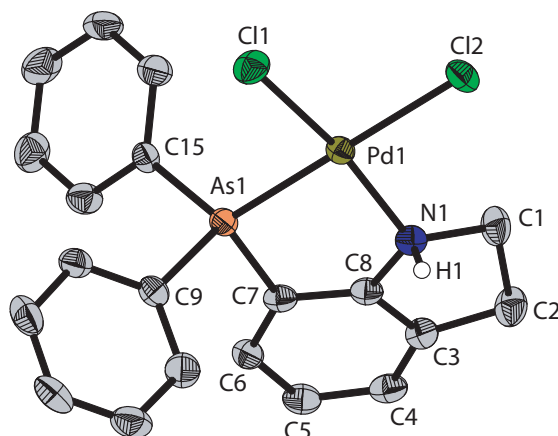
Daher wird in einem weiteren Versuch, eine Suspension von HASININ und PdCl<sub>2</sub> in Dichlormethan mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt, in der Hoffnung die beiden Chloridoliganden würden durch NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> abgespalten und die gewünschte Verbindung durch das Gegenanion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> löslicher. Tatsächlich bildet sich bei dieser Reaktion jedoch kein Niederschlag. Die isolierte Verbindung zeigt im <sup>1</sup>H und im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum das typische Komplexierungsmuster der Signale für eine Koordination von HASININ an das Palladium(II)-Salz (N-H Protonensignal δ 8,46 ppm). Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum der isolierten Verbindung fehlt allerdings der erwartete Massenpeak für den Komplex [Pd(N,As-HASININ)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bei *m/z* = 801 [M<sup>+</sup>]. Stattdessen wird ein Peak bei *m/z* = 524 beobachtet, was für das Vorliegen des Komplexes PdCl<sub>2</sub>(N,As-HASININ) (**24**) spricht.



Geeignete Kristalle von **24** für eine Röntgenstrukturanalyse lassen sich durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung von **24** in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten. Abbildung 4.11 auf der nächsten Seite zeigt die Molekülstruktur von **24**. Hier bestätigt sich der Verdacht durch das Massenspektrum. An das Palladiumzentrum ist nur noch ein HASININ-Ligand, aber zweizählig gebunden. Die beiden Chloridoliganden stehen jetzt *cisoid* zueinander mit einem Pd1–Cl Abstand von 2,3637(10) und 2,2914(11) Å, die somit länger sind als bei den beiden *trans*-ständigen Chloridoliganden von **23** (2,3012(10), 2,284(10) Å). Die quadratisch-planare Koordination von **24** um das Palladiumzentrum ist aufgrund der Bildung eines planaren Fünfring-Metallzyklus stärker verzerrt als in **23** (N1–Pd1–As1 85,55(10)°, N1–Pd1–Cl2 92,03(10)°, As1–Pd1–Cl1 92,03(10)°). Dieser Metallzyklus ist deutlich verdreht (Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 7,7(5)°) wegen der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Chloridoliganden und einer N–H-Gruppe des benachbarten Moleküls im Kristall (N1–H1 0,809(4) Å, H1–Cl1' 2,427(4), N1–Cl1' 3,216(4); N1–H1–Cl1' 165,29(3)°). Die tetraedrische Anordnung um das Arsenatom (Pd1–As1–Cn (n = 7, 9, 15) 99,10(12), 116,70(12) und 122,07(10)°) von **24** ist ebenfalls stärker verzerrt als in **23**. Die Pd1–As1 Bindungslänge von 2,3330(6) Å ist verglichen mit der in **6** (2,2973(5) Å) deutlich länger, während Pd1–N1 von 2,068(3) Å kürzer ist als in **6** (2,1252(18) Å).

Der Versuch, die beiden Chloridoliganden von **23** analog zur Synthese von **8** bzw. **9** mittels AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> zu abstrahieren, gelang nicht. Während der Reaktion fällt zwar ein gräulicher weißer Niederschlag von AgCl aus, jedoch lässt

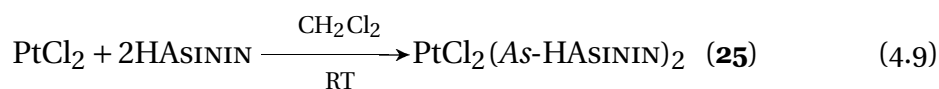
#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



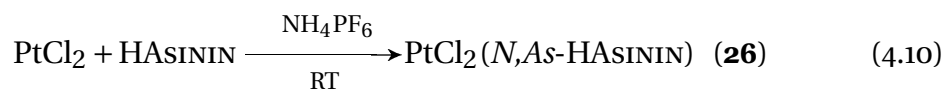
**Abbildung 4.11.:** ORTEP-Darstellung von **24** im Kristall. C-H Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–N1 2,068(3), Pd1–As1 2,3330(6), Pd1–Cl1 2,3637(10), Pd1–Cl2 2,2914(11); N1–Pd1–As1 85,55(10), N1–Pd1–Cl2 92,03(10), As1–Pd1–Cl1 92,03(10), Cl1–Pd1–Cl2 93,72(4), Pd1–As1–C7 99,10(12), Pd1–As1–C9 116,70(12), Pd1–As1–C15 122,07(10); Torsionswinkel N1–C8–C7–As1 7,7(5).

sich die entstandene bzw. gewünschte Verbindung mit zwei zweizählig gebundenen HASININ-Liganden nicht aus der Reaktionslösung isolieren.

Bei der Umsetzung von HASININ mit wasserfreiem  $\text{PtCl}_2$  zeigt sich ein zu  $\text{PdCl}_2$  ähnliches Reaktionsverhalten. Auch hier fällt nach kurzer Zeit aus einer Lösung von HASININ und  $\text{PtCl}_2$  ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ein gelber Niederschlag aus, der nicht analytisch identifiziert werden kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der aus der überstehenden Lösung isolierten Verbindung ist vergleichbar mit dem von **23** (Protonensignal für NH-Gruppe bei  $\delta$  9,44 ppm). Im DEI-Massenspektrum wird tatsächlich der Massenpeak für den Komplex  $\text{PtCl}_2(\text{As-HASININ})_2$  (**25**) registriert.



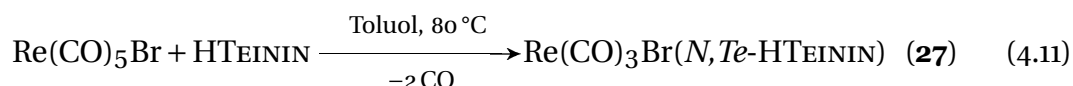
Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur o.g. Reaktionslösung fällt kein Niederschlag aus und massenspektroskopisch lässt sich aus der Lösung der zu **24** analoge Komplex  $\text{PtCl}_2(\text{N,As-HASININ})$  (**26**) identifizieren. Allerdings konnten in keinem Fall geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden.



## 4.4. Übergangsmetallkomplexe von HTEININ

## 4.4.1. Rhenium(I) (27)

Im Gegensatz zur Bildung von **17** bleibt der Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-HTEININ})$  (**27**) bei der Reaktion von HTEININ mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  in Toluol bei 80 °C in Lösung. Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in die Reaktionslösung bilden sich schon nach wenigen Stunden hellgelbe Kristallnadeln.

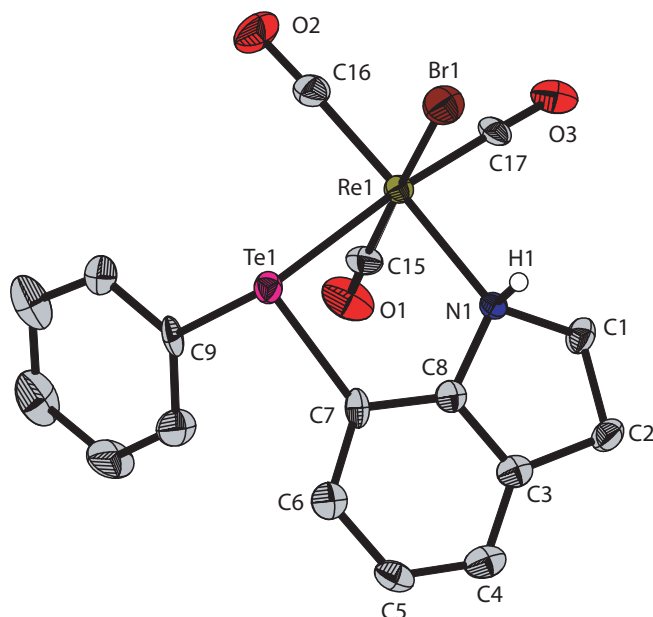


**27** zeigt im Gegensatz zu den anderen Rhenium(I)-Komplexen **1**, **10** und **17** kaum Zersetzung an Luft und bleibt auch in Lösung (Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) unter Schutzgasatmosphäre längere Zeit beständig.

Für **27** findet sich eine scharfe  $^{125}\text{Te}$  Resonanz bei  $\delta$  646 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ), die gegenüber dem unkoordinierten HTEININ ( $\delta$  12 ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Das  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **27** ist vergleichbar mit den Spektren von **17**. Das Protonensignal der NH-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **27** erfährt nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung ( $\delta$  5,52 ppm **27** vs.  $\delta$  4,09 ppm HTEININ). Die beiden Methyl-Protonen sind nicht mehr wie in HTEININ isochron ( $\delta$  3,51 H1, 3,13 H2), sondern liefern jetzt getrennte Signale ( $\delta$  4,18, 3,70 ppm H2 und  $\delta$  3,40, 3,16 ppm H3). Durch je eine geminale Kopplung und zwei vicinale Kopplungen zu den anderen Protonen der Methylgruppen, sowie durch die Kopplung mit N-H, ergibt sich für jedes dieser Protonen ein entsprechend kompliziertes Kopplungsmuster. Veränderungen der Signale an den Organylresten um das Telluratom von HTEININ bleiben jedoch durch die Komplexierung klein. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **17** sind die drei unterschiedlichen Resonanzen für die CO-Liganden der *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe bei  $\delta$  195,24, 191,77 und 190,39 ppm sichtbar; im IR-Spektrum von **17** können ebenfalls drei unterschiedliche CO-Valenzschwingungen bei  $\nu$  2026 ( $A'$ ), 1901 ( $A'$ ) und 1912  $\text{cm}^{-1}$  ( $A''$ ) beobachtet werden.

Die Molekülstruktur von **27** zeigt ein typisch oktaedrisch konfiguriertes Rheniumatom (siehe Abbildung 4.12 auf der nächsten Seite). Die CO-Liganden sind wie bei **17** *facial*, allerdings mit einem kürzeren Re1–Cn Abstand ( $n = 15, 16, 17$ ) von 1,827(9), 1,889(8) und 1,885(8) Å angeordnet. Auch die Bindungen Re1–N1 (2,197(6) Å) und Re1–Br1 (2,4483(12) Å) sind gegenüber **17** deutlich verkürzt (Re1–N1 2,234(8), Re1–Br1 2,5584(18) Å). Der Re1–Te1 Abstand von 2,7495(13) Å ist dagegen vergleichbar mit anderen in der Literatur beschriebenen Rhenium(I)-Tellur-Abständen<sup>140</sup>. Im Kristall sind analog zu **17** zwei Moleküle durch eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der

#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



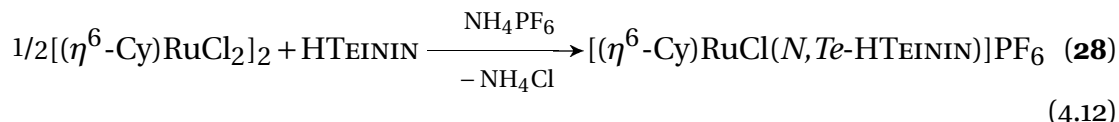
**Abbildung 4.12.:** ORTEP-Darstellung im Kristall von **27**. C–H Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–N1, Re1–Te1 2,7495(13), Re1–Br1 2,4483(12), Re1–C15 1,827(9), Re1–C16 1,889(8), Re1–C17 1,885(8); N1–Re1–Te1 81,85(15), N1–Re1–Br1 86,69(15), Te1–Re1–Br1 86,36(5), N1–Re1–C15 90,1(3), N1–Re1–C16 175,2(3), N1–Re1–C17 93,6(3), Te1–Re1–C15 90,0(3), Te1–Re1–C16 93,8(3), Te1–Re1–C17 175,2(2), Re1–Te1–C7 90,1(2), Re1–Te1–C9 103,8(2), C7–Te1–C9 96,7(3); Torsionswinkel N1–C8–C7–Te1 4,5(9); H-Brücken: N1–H1 0,930(1), H1–Br1 2,665(4), N1–Br1 3,434(5); N1–H1–Br1 140,53(4); N1–H1 0,930(1), H1–Br1 2,748(8), N1–Br1 3,193(4); N1–H1–Br1 110,37(4).

N–H-Gruppe und dem Bromidoliganden des Nachbarmoleküls miteinander verbunden (N1–H1 0,930(1) Å, H1–Br1' 2,665(4) Å, N1–Br1' 3,434(5) Å; N1–H1–Br1' 140,53(4)°). Zusätzlich bildet N1–H1 eine intramolekulare H-Brücke zum *cisoiden* Bromidoliganden aus (N1–H1 0,930(1) Å, H1–Br1 2,748(8) Å, N1–Br1 3,193(4) Å; N1–H1–Br1 110,37(4)°). Dadurch bewegt sich N1–H1 aus der Ligandenebene heraus und die typische „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus wird folglich leicht deformiert (Torsionswinkel N1–C8–C7–Te1 4,5(9)°). Der Bisswinkel N1–Re1–Te1 von 81,85(15)° ist deutlich geringer gestaucht als der analoge Winkel in **17** (78,42(19)°).

#### 4.4.2. Ruthenium(II) (**28**)

HTEININ reagiert wie alle anderen beschriebenen Liganden nur in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  mit  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  zu der  $\kappa^2\text{-N,Te}$ -Chelatverbindung  $[(\eta^6\text{-$

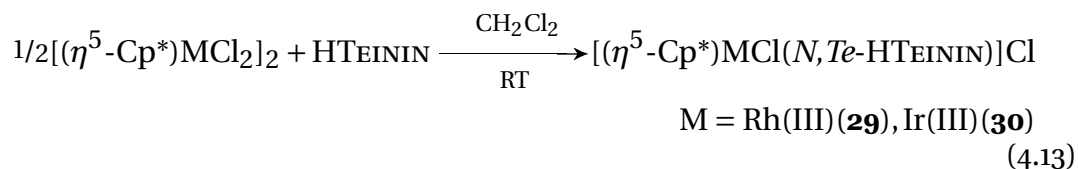
Cy)RuCl(*N,As*-PAsMA)]PF<sub>6</sub> (**28**). Beim Überschichten einer Lösung von **28** in Dichlormethan oder Chloroform mit *n*-Pentan oder durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/Chloroform scheidet sich ein rötliches Öl ab, das sich beim Trocknen im Vakuum verfestigt, aber nicht auskristallisieren ließ.



Im <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum von **28** misst man eine einzelne Resonanz bei  $\delta$  1176 ppm (in CDCl<sub>3</sub>). Das Protonensignal der NH-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **28** wird deutlich stärker entschirmt (+ 5,09 ppm) als das Signal von **27** (+ 1,43 ppm). Die Verschiebungen der anderen Signale des HTEININ-Liganden bleiben durch die Komplexbildung eher klein und sind vergleichbar mit denen von **27**.

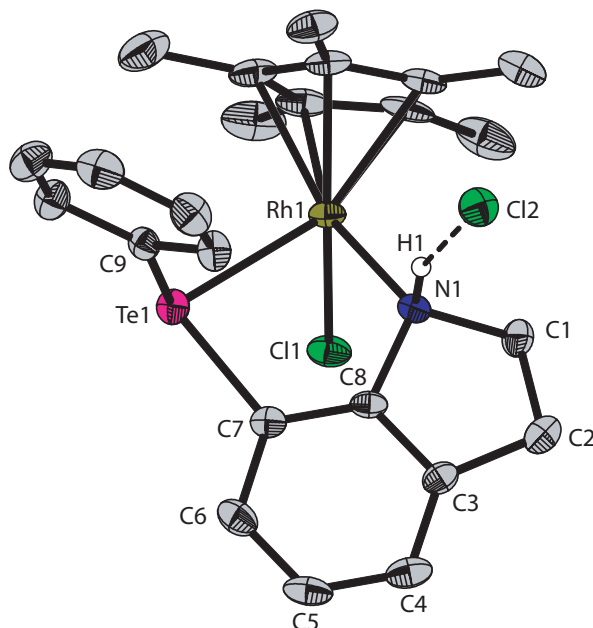
#### 4.4.3. Rhodium(III) (**29**) und Iridium(III) (**30**)

HTEININ reagiert analog zu HASININ mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  auch ohne Anwesenheit von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zu der gewünschten Verbindung  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(\text{N}, \text{Te}\text{-HTEININ})]\text{Cl}$  (**29**). Im Falle der Umsetzung von HTEININ mit dem Rhodium(III)-Pendant  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  entsteht nicht wie bei PAsMA, PTEMA und HASININ zuerst ein  $\kappa^1$ -Komplex, bei dem der Ligand nur einzähnig am Iridiumzentrum koordiniert ist, sondern analog zu Rhodium(III) direkt der  $\kappa^2$ -*N,Te*-Chelatkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}(\text{N}, \text{Te}\text{-HTEININ})]\text{Cl}$  (**30**).



Kristalle beider Verbindungen lassen sich leicht durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung des entsprechenden Komplexes in Dichlormethan oder durch Kühlen einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan auf  $-10^\circ\text{C}$  züchten. Beide Verbindungen kristallisieren nicht isotyp, sondern **29** bzw. **30** in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit *Z* = 1 bzw. *Z* = 2 mit einem Dichlormethan als Kristallsolvens, aufgrund der leicht unterschiedlichen Stellung der Phenylgruppe am Tellur im jeweiligen Kristall. In beiden Verbindungen bildet die N1–H1-Gruppe eine Wasserstoffbrücke zum Chloridgegenion Cl2 aus (N1–H1 0,99(3) Å, H1–Cl2 2,151(5) Å, N1–Cl2 3,103(6) Å, N1–H1–Cl2 161,90(2)° (**29**); N1–H1 0,935(5) Å, H1–Cl2 2,173(7) Å, N1–Cl2 3,098(6) Å, N1–H1–Cl2 169,97(4)° (**30**)).

#### 4. Indolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden

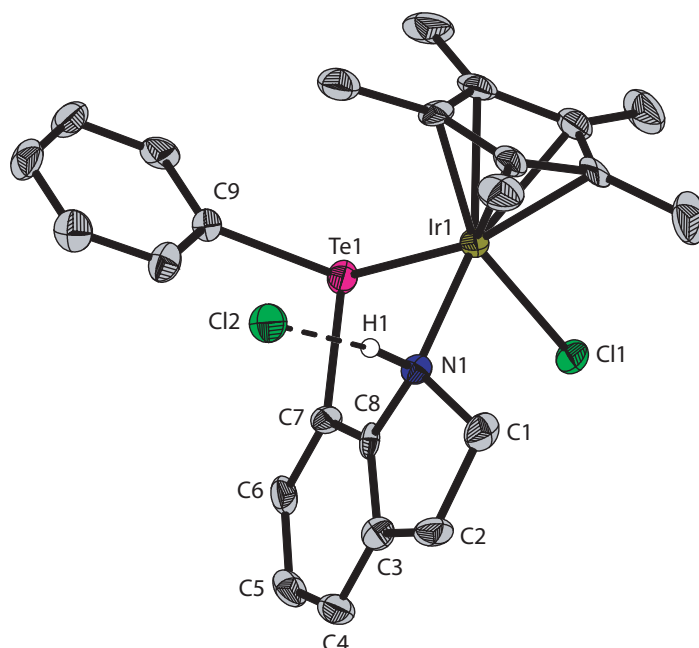


**Abbildung 4.13.:** ORTEP-Darstellung von **29** im Kristall. C–H Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–N1 2,142(2), Rh1–Te1 2,6371(10), Rh1–Cl1 2,4090(11); N1–Rh1–Te1 84,57(6), N1–Rh1–Cl1 86,27(7), Te1–Rh1–Cl1 85,26(4), Rh1–Te1–C7 89,81(8), Rh1–Te1–C9 108,92(8), C7–Te1–C9 96,95(11); Torsionswinkel N1–C8–C7–Te1 8,2(4); H-Bindung N1–H1 0,99(3), H1–Cl2 2,151(5), N1–Cl2 3,103(6); N1–H1–Cl2 161,90(2).

Die oktaedrische Koordinationssphäre ist jeweils leicht verzerrt, N1 und Te1 schließen aufgrund des Chelatringes einen N1–M1–Te1 Bisswinkel (M = Rh, Ir) von etwa 84° ein, die Winkel N1–M1–Cl1 bzw. Te1–M1–Cl1 weichen ebenfalls merklich von den 90° eines idealen Oktaeders ab. Der Chelatring selbst zeigt eine leicht verdrehte „Briefumschlag“-Konformation (Torsionswinkel N1–C8–C7–Te1 8,2(4)° (**29**); N1–C8–C7–Te1 6,8(7)° (**30**)). Der Rh1–N1-Abstand von **29** ist mit dem in **20** vergleichbar (2,14 Å), dagegen ist die Ir1–N1 Bindungslänge von 2,144(5) Å kürzer als jene in **22** (2,227(1) Å). Die M1–Te1 Bindungen (M = Rh, Ir) von 2,6371(10) Å (**29**) bzw. 2,6272(11) Å (**30**) sind im Vergleich zu literaturbekannten Abständen merklich größer (ca. 2,60–2,61 Å)<sup>102,104,141–143</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **29** und **30** wird das NH-Protonensignal deutlich tieffeldverschoben: δ 10,72 ppm (**29**) bzw. δ 11,50 ppm (**30**). Die Koordination von HTEININ an die entsprechenden Metallzentren verursacht keine großen Änderungen der restlichen Signale sowohl im <sup>1</sup>H-NMR als auch im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **29** bzw. **30**, sie sind vergleichbar mit den Spektren von **28** und **27**. Im <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum von **29** ist das Signal bei δ 687 ppm in ein Dublett





**Abbildung 4.14.:** ORTEP-Darstellung von **30** im Kristall. C–H Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1–N1 2,144(5), Ir1–Te1 2,6272(11), Ir1–Cl1 2,4198(17); N1–Ir1–Te1 84,23(12), N1–Ir1–Cl1 84,41(14), Te1–Ir1–Cl1 84,97(5), Ir1–Te1–C7 90,62(18), Ir1–Te1–C9 108,48(16), C7–Te1–C9 96,5(2); Torsionswinkel N1–C8–C7–Te1 6,8(7); H-Bindung N1–H1 0,935(5), H1–Cl2 2,173(7), N1–Cl2 3,098(6); N1–H1–Cl2 169,97(4)

aufgespalten, mit einer Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{Te-Rh}} = 102$  Hz, die damit größer ist als in **12** ( $^1J_{\text{Te-Rh}} = 77$  Hz). Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **30** wird das Singulett bei  $\delta$  632 ppm detektiert.

#### 4.4.4. Palladium(II) und Platin(II)

Zahlreiche Versuche zur Umsetzung von HTEININ mit Palladium(II)- oder Platin(II)-Salzen führten in keinem Fall zu eindeutig charakterisierbaren Komplexverbindungen.

Versetzt man eine Lösung von HTEININ in Dichlormethan oder Toluol mit  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{PtCl}_2$  so färbt sich die Lösung schlagartig tiefrot und nach wenigen Minuten fällt ein orangener bzw. gelber Niederschlag aus, der sich im Falle von Platin in keinem Lösungsmittel mehr löst. Eine massenspektrometrische Untersuchung dieses Niederschlages lieferte kein Ergebnis. Der Niederschlag im Falle von Palladium löst sich allerdings wieder in warmem Toluol. Hier zeigt das Massenspektrum zwei charakteristische Massepeaks bei  $m/z = 500,2$

#### 4. Indolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

und 752, was für die Bildung der Komplexe  $\text{PdCl}_2(\text{N,Te-HTEININ})$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{N,Te-HTEININ})_2]\text{Cl}_2$ , sprechen würde. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung sind neben dem Signal für den freien Liganden HTEININ ( $\delta$  12 ppm) noch zwei weitere kleinere Signale bei  $\delta$  1174 und 983 ppm zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (in *d*-Toluol) erkennt man dagegen nur völlig verbreiterte, unauflösbare Signale. Versuche, die beiden einzelnen Verbindungen voneinander durch Säulenchromatographie oder durch Umkristallisation aus *n*-Hexan zu trennen, blieben bislang erfolglos.

Auch die Umsetzung von HTEININ mit  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{PtCl}_2$  in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  oder  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  führte zur keiner verwertbaren Umsetzung.

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

### 5.1. Frühere Untersuchungen

Die Koordinationschemie arsenhaltiger Chinolinliganden ist im Gegensatz zu den beiden bisher behandelten *N,As*-Chelatsystemen weit verbreitet. So wurde erstmals 1971 von R.D. FELTHAM und H.G. METZGER über die Darstellung von 8-(Diphenylarsino)chinolin durch Reaktion von  $\text{NaAsPh}_2$  mit 8-Chlorochinolin in flüssigem Ammoniak berichtet<sup>144</sup>. H. A. HUDALI<sup>145</sup> untersuchte dessen Koordinationsverhalten an verschiedenen Übergangsmetallen, wie Rhodium(III), Ruthenium(II), Palladium(II), Platin(II) und später auch an Rhodium(I) und Iridium(I)<sup>146</sup>. Allerdings sind von diesen Komplexverbindungen außer Schmelzpunkten, IR- und UV-vis-Spektren keine weiteren analytischen Daten auffindbar. Von dem bereits 1965 synthetisierten 8-(Dimethylarsino)chinolin<sup>147,148</sup> gibt es dagegen zahlreich charakterisierte Komplexverbindungen mit Kupfer(II), Molybdän(I), Wolfram(I), Palladium(II) und Platin(II), aber auch mit Gold(I) und Silber(I)<sup>149–154</sup>.

Mehrzählige arsenhaltige Chinolinliganden, wie beispielsweise Bis(6-methylchinolin-8-yl)phenylarsan und Tris(6-methylchinolin-8-yl)arsan sind ebenfalls bekannt, die an Palladium(II) zwar nur zweizählig, aber an  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragmente dreizählig bzw. vierzählig binden können<sup>155</sup>.

In den 80er Jahren wurden dann wegen des steigenden Interesses an chiralen Verbindungen und deren Bedeutung in der katalytischen Chemie auch chirale *N,As*-Liganden untersucht, darunter Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe von (*R,S*)-Methylphenyl(8-chinoyl)arsan<sup>156,157</sup>.

Von tellurhaltigen Chinolinorganyle ist in der Literatur erstaunlich wenig zu finden, obwohl zahlreiche chinolinbasierende Komplexverbindungen der leichteren Chalkogene, insbesondere von 8-Hydroxychinolin, beschrieben worden sind und auf großes Interesse aufgrund deren magnetischer und lumineszierender Eigenschaften<sup>158–164</sup> und biologischer Aktivität<sup>165–168</sup> stießen. Beispielsweise ist 8-Chinolin-selenol schon seit den 60er Jahren bekannt und es gibt immer wieder vereinzelte Berichte zu dessen koordinativem Verhalten<sup>158,169</sup> und seiner Cytotoxizität gegenüber Tumorzellen<sup>165,166</sup>.

Von Chinolinliganden mit Tellur kann man zwar über die Darstellung von 2-Phenylchinoyltellan durch photochemische Reaktion oder durch radikalisch nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion) des entsprechenden 2-

## 5. Chinolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden

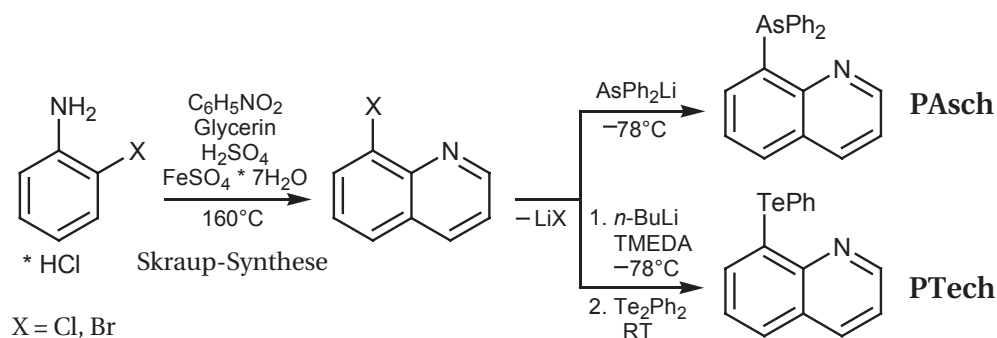


Abbildung 5.1.: Synthese von PASCH und PTECH

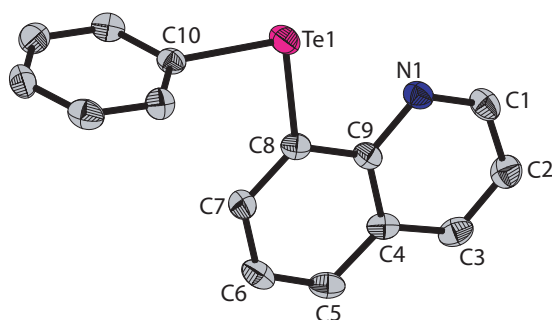
Chlorochinolin lesen<sup>170,171</sup>, seine Koordinationschemie gegenüber Übergangsmetallen ist allerdings gänzlich unerforscht.

### 5.2. Ligandensynthese (PASCH und PTECH)

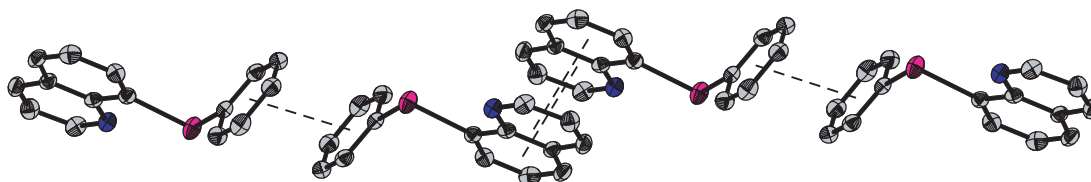
8-(Diphenylarsanyl)chinolin (PASCH) wird nicht nach R.D. FELTHAM und H.G. METZGER dargestellt<sup>144</sup>, sondern über eine Organolithium-Route (siehe Abbildung 5.1). Als Ausgangsprodukt wird zunächst 8-Chlorochinolin benötigt, welches ausgehend von 2-Chloranilin mit Glycerin über eine SKRAUP-Chinolinsynthese erhalten wird<sup>172,173</sup>. Die Chlorverbindung reagiert anschließend mit  $\text{LiAsPh}_2$ <sup>174</sup>, dargestellt aus Lithiumgranulat und  $\text{AsPh}_3$  in trockenem THF, zum gewünschten Produkt. Das bei der Darstellung von  $\text{LiAsPh}_2$  entstehende Nebenprodukt Phenyllithium wird nicht, wie in manchen Vorschriften beschrieben, mit  $n$ -Butylchlorid zerstört, sondern zugunsten der Ausbeute von PASCH mit der zweifachen Menge an 8-Chlorochinolin umgesetzt. Verwendet man anstatt 8-Chlorochinolin die entsprechende Brom-Variante 8-Bromochinolin, so lässt sich die Ausbeute um weitere 20 % steigern. PASCH ist ein leicht gelblicher, kristalliner Feststoff, welcher im Gegensatz zu den oben genannten arsenhaltigen Liganden weniger empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit ist; jedoch auch hier empfiehlt sich eine Aufbewahrung unter Schutzgasatmosphäre.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PASCH in  $\text{CDCl}_3$  zeigt deutlich die Protonensignale der beiden Phenylgruppen am Arsen, welche bei  $\delta$  7,48–7,23 ppm in ein Multiplett aufgespalten sind. Die Signale des Chinolingerüsts ähneln denen von 8-Chlorochinolin. Lediglich das zum Arsenatom benachbarte Proton H7 wird aufgrund der stärkeren abschirmenden Wirkung der  $\text{Ph}_2\text{As}$ -Gruppe im Vergleich zu Chlor deutlich zu höherem Feld verschoben ( $\delta$  7,80 ppm PASCH vs. 8,77 ppm (8-Chlorochinolin)).

## 5.2. Ligandensynthese (PASCH und PTECH)



**Abbildung 5.2.:** ORTEP-Darstellung von PTECH im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te1–C8 2,107(3), Te1–C10 2,119(3), N1–C1 1,310(3); C8–Te1–C10 95,80(10), Te1–C8–C9 114,35(17), N1–C9–C8 117,2(2); Torsionswinkel Te1–C8–C9–N1 –2,7(3).



**Abbildung 5.3.:** Intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in PTECH

Die Molekülstruktur von PASCH ist bislang unbekannt, jedoch konnten auch in der vorliegenden Arbeit keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die Synthese von 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTECH) stellte sich anfänglich als schwierig heraus. Im Gegensatz zu LiAsPh<sub>2</sub> reagiert LiTePh, was sich aus Tellurpulver und PhLi in *i*-Butylether darstellen lässt, mit keinem der genannten Halogenochinoline. Eine direkte Lithiierung der Halogenochinoline mittels *n*-Butyllithium und anschließender Disproportionierung von Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> in trockenem Diethylether gelingt nur mit 8-Bromochinolin in guter Ausbeute (siehe Reaktion 5.1 auf der vorherigen Seite). Im Falle von 8-Chlorochinolin ist die Ausbeute eher moderat und die Reaktion mit vielen Nebenprodukten verbunden. PTECH kristallisiert aus *n*-Hexan in hellgelben Nadeln und ist an Luft problemlos handhabbar.

Die Molekülstruktur von PTECH ist in Abbildung 5.2 dargestellt. PTECH kristallisiert im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Elementarzelle beinhaltet 4 einzelne Moleküle, die durch intermolekulares  $\pi$ - $\pi$ -stacking zwischen zwei direkt gegenüberliegenden Molekülen und zusätzlich zwischen den Phenylgruppen benachbarter Moleküle kettenartig miteinander verbunden sind

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

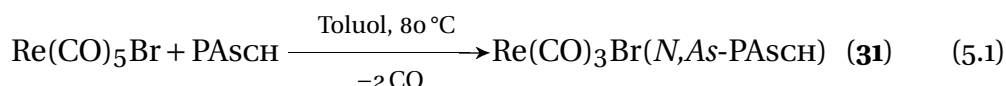
(siehe Abbildung 5.3 auf der vorherigen Seite). Durch diese Packungseffekte wird das Telluratom etwas aus der Ligandenebene herausgedreht (Torsionswinkel: N1–C9–C8–Te1  $-2,7(3)$ ). Die Te–C-Abstände von 2,11 Å (Te1–C8) und 2,12 Å (Te1–C10) liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine Te–C(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindung (2,11 Å). Die Bindungsgeometrie um das Telluratom ist stark gewinkelt (C8–Te1–C10 = 95,80(10)°), was wieder auf die geringe Hybridisierungstendenz von Te hinweist.

Anders als bei PASCH werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PTECH die Protonensignale der Phenylgruppe merklich getrennt voneinander detektiert ( $\delta$  8,02, 7,47–7,33 und 7,25 ppm). Die Signale des Chinolinsystems sind dagegen mit denen von PASCH vergleichbar. Im <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum von PTECH misst man eine scharfe Resonanz bei  $\delta$  618 ppm und damit deutlich bei tieferem Feld als die bereits diskutierten *N,Te*-Liganden PTEMA (137 ppm) und HTEININ (12 ppm), was am größeren aromatischen System liegen kann.

### 5.3. Übergangsmetallkomplexe von PASCH

#### 5.3.1. Rhenium(I) (**31**)

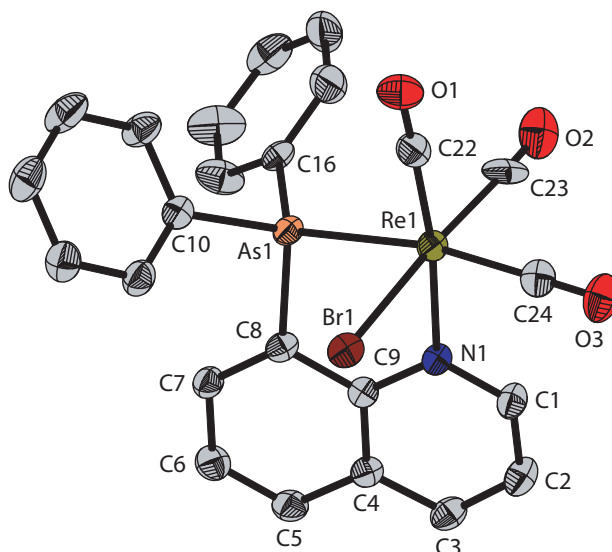
Die Reaktion von Re(CO)<sub>5</sub>Br mit PASCH unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den bereits beschriebenen Liganden führt quantitativ zu der  $\kappa^2$ -*N,As*-Chelatverbindung Re(CO)<sub>3</sub>Br(*N,As*-PASCH) (**31**). Schon nach wenigen Stunden löst sich Re(CO)<sub>5</sub>Br unter Bildung der Komplexverbindung vollständig in Toluol und das IR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt vollständigen Umsatz an.



Durch vorsichtiges Eindampfen der intensiv gelben Lösung im Vakuum, wie auch beim Überschichten einer Lösung von **31** in Toluol mit *n*-Pentan fallen schon nach kurzer Zeit kleine gelbe Kristallplättchen an. **31** ist im Gegensatz zu den arsenhaltigen Rhenium(I)-Komplexen **1** und **17** äußerst stabil an Luft und weist erst nach einigen Wochen zersetzungsartige Erscheinungen auf.

Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **31** in CDCl<sub>3</sub> bleiben die Veränderungen durch die Koordination von PASCH an Rhenium(I) eher klein. Mit Ausnahme der Protonensignale H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub> und H<sub>6</sub> des Chinolinringes erfahren alle Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum eine geringe Tieffeldverschiebung (ca. +0,03 (H<sub>1</sub>) – +0,60 ppm (H<sub>Ph</sub>)). Im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum ist das typische Muster für eine *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>-Anordnung der CO-Liganden erkennbar ( $\delta$  194,22,

### 5.3. Übergangsmetallkomplexe von PASCH



**Abbildung 5.4.:** ORTEP-Darstellung von **31** im Kristall. Wasserstoffatome und Toluol sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–N1 2,240(3), Re1–As1 2,5357(10), Re1–Br1 2,6129(13), Re1–C22 1,920(5), Re1–C23 2,023(7), Re1–C24 1,922(5); N1–Re1–As1 78,17(9), N1–Re1–Br1 85,79(9), As1–Re1–Br1 84,82(4), N1–Re1–C22 173,14(17), N1–Re1–C23 91,76(17), N1–Re1–C24 94,37(16), As1–Re1–C22 95,73(14), As1–Re1–C23 97,47(15), As1–Re1–C24 170,36(14), Re1–As1–C8 98,25(13), Re1–As1–C10 123,10(13), Re1–As1–C16 120,86(14); Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 9,0(5).

191,79 und 189,85 ppm). Im IR Spektrum werden die drei unterschiedlichen CO-Schwingungen bei  $\nu$  2021 (A'), 1932 (A') und 1892  $\text{cm}^{-1}$  (A'') detektiert.

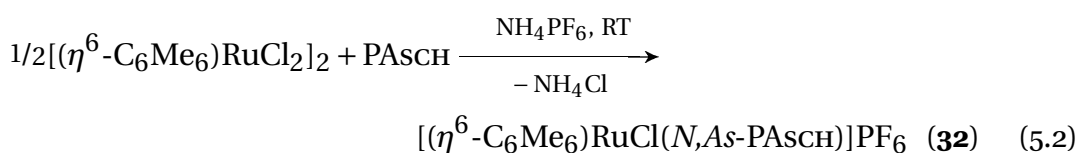
**31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle beinhaltet 2 Moleküle von **31**, die Freiräume in der Zelle werden durch zwei fehlgeordnete Toluol-Moleküle besetzt (in Abbildung 5.4 nicht gezeigt). Die Re1–N1 Bindungslänge von 2,240(3) Å des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms ist relativ lang gegenüber literaturbekannten Re(I)–N( $\text{sp}^2$ )-Bindungen<sup>175</sup> und vergleichbar mit jener in **17** (2,234(8) Å). Re1–As1 (2,5357(10) Å) und Re1–Br1 (2,6129(13) Å) ähneln dagegen den Abständen in **1** (Re1–As1 2,5362(9), Re1–Br1 2,6123(8) Å). Aufgrund der Bildung des Fünfring-Metallazyklus sind die Winkel N1–Re1–As1 = 78,17(9)° und Re1–As1–C8 = 98,25(13)° sehr klein. Die Winkel Re1–As1–Cn (n = 10, 16) zu den terminalen C-Atomen der Phenylgruppen werden dementsprechend aufgeweitet (123,10(13), 120,86(14)°), wodurch die tetradrischen Konfiguration des Arsenatoms stark verzerrt wird. Der Fünfring-Metallazyklus ist im Gegensatz zu dem in **17** zudem stark verdrillt, da As1 deutlich aus der Ligandenebene herausgedreht wird wegen sterischer Wechselwirkung im Kristall (Tor-

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

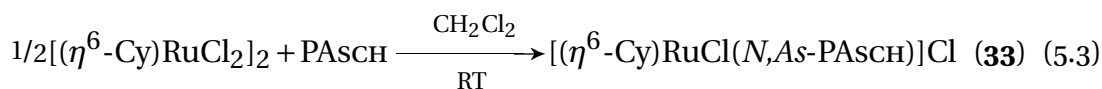
sionswinkel von N1–C9–C8–As1 9,0(5)°. Die CO-Liganden stehen wie bei den anderen arsenhaltigen Rhenium(I)-Komplexen **1** und **17** in *facialer* Anordnung.

### 5.3.2. Ruthenium(II) (**32**, **33**)

Anders als bei den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Reaktionen mit Ruthenium(II), gelingt die Umsetzung von PASCH mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zum gewünschten Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{N,As-PASCH})]\text{PF}_6$  (**32**).



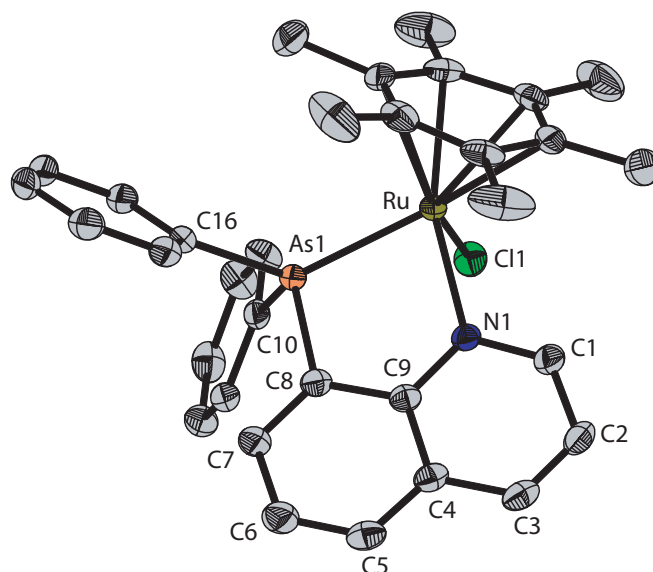
Die Reaktion von PASCH mit der entsprechenden Cymol-Verbindung  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  zu  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{N,As-PASCH})]\text{Cl}$  (**33**) ist in Bezug auf die  $(\eta^6\text{-Cymol})$ -Ruthenium(II)-Komplexe von PAsMA (**2**) und HASININ (**19**) auch ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  quantitativ.



Beim Überschichten der Reaktionslösung von **32** bzw. **33** in Dichlormethan mit *n*-Pentan scheidet sich in beiden Fällen nach kurzer Zeit ein orange-roter Feststoff ab, der in chlorierten Lösungsmitteln sowie teilweise in MeOH oder EtOH löslich ist. Beide Komplexverbindungen zeigen nach einigen Tagen an Luft Zersetzungserscheinungen.

Von **32** war es möglich, aus einer Dichlormethanolösung bei  $-10^\circ\text{C}$  hellrote Kristallplättchen zu erhalten, welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit Dichlormethan als Solvens kristallisieren. Die Molekülstruktur von **32** in Abbildung 5.5 auf der nächsten Seite kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Der Bisswinkel N1–Ru1–As1 von  $79,72(6)^\circ$  des zweizählig gebundenen PASCH-Liganden ist etwas kleiner als der von **2** ( $80,38^\circ$ ) und **19** ( $83,67(3)^\circ$ ). Zusätzlich wird aufgrund des sterischen Anspruchs des  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -Liganden gegenüber dem  $\text{AsPh}_2$ -Rest, die tetraedrische Anordnung um das Arsenatom deutlich stärker gestört (Ru1–As1–Cn ( $n = 8, 10, 16$ )  $99\text{--}127^\circ$ ) als das bei den  $(\eta^6\text{-Cymol})$ -Ruthenium(II)-Komplexen **2** und **19** der Fall ist (Ru1–As1–C  $100\text{--}120^\circ$ ). Dagegen ist die typische „Briefumschlag“-Konformation des Fünfring-Metallazyklus etwas weniger verdrillt als bei **2** bzw. **19**. Das Arsenatom bewegt





**Abbildung 5.5.:** ORTEP-Darstellung von **32** im Kristall. Wasserstoffatome,  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–N1 2,151(2), Ru1–As1 2,4218(5), Ru1–Cl1 2,3969(9); N1–Ru1–As1 79,72(6), N1–Ru1–Cl1 84,10(7), As1–Ru1–Cl1 89,47(3), Ru1–As1–C8 99,45(9), Ru1–As1–C10 117,25(8), Ru1–As1–C16 127,33(8), Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 3,4(3).

sich nur etwas aus der Ligandenebene heraus (Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 3,4(3) (**32**) vs. N1–C–C–As1 11,7° (**2**) und –8,4(5)° (**19**)). Die Bindung Ru1–N1 = 2,151(2) Å ist etwas länger als die bei literaturbekannten Ruthenium(II)-Imin-Komplexen, die Abstände Ru1–As1 (2,4218(5) Å) und Ru1–Cl1 (2,3969(9) Å) sind aber vergleichbar mit denen in **19** (Ru1–N1 2,149(3), Ru1–As1 2,4361(8), Ru1–Cl1 2,3970(11) Å).

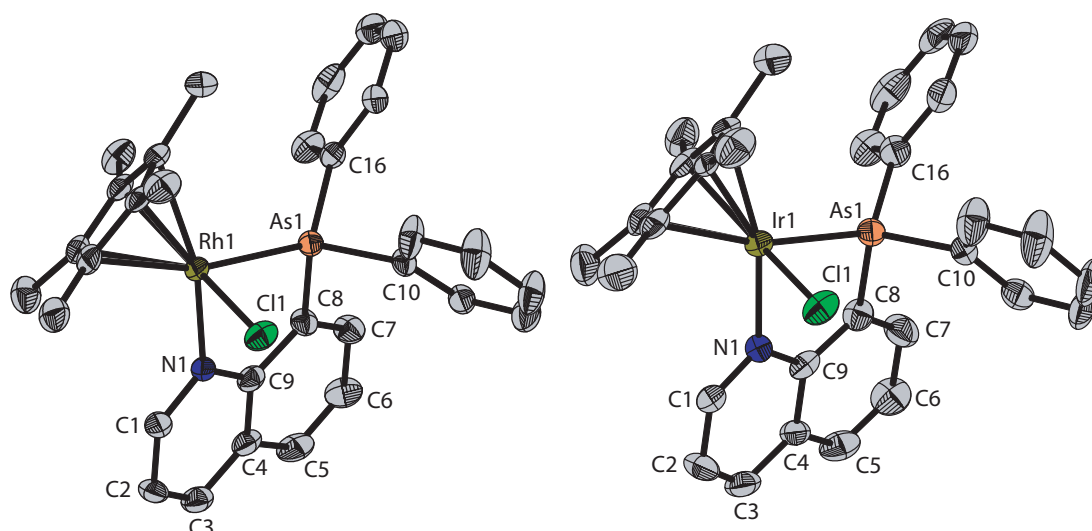
Die  $^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **32** zeigen wie die von **31** ähnliche Signalverschiebungen. Auch hier bleiben die Änderungen durch die Komplexbildung von **32** an das Rutheniumzentrum eher klein.

Von der Verbindung **33** konnten keine geeigneten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die analytischen Daten von **33** entsprechen aber weitestgehend denen von **32**.

### 5.3.3. Rhodium(III) (**34**) und Iridium(III) (**35**)

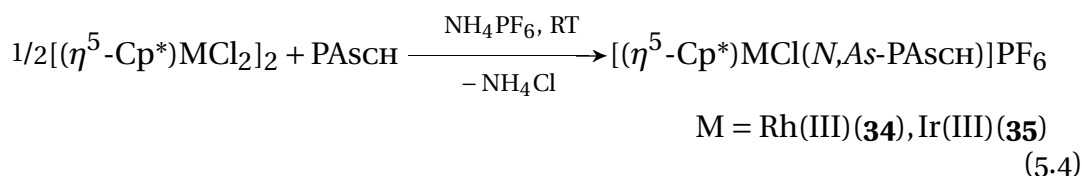
Beide Komplex-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}(N,As\text{-PASCH})]\text{PF}_6$  (M = Rh(III) (**34**), Ir(III) (**35**)) lassen sich durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  mit PASCH im molaren Verhältnis 1:2 in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  bei Raumtemperatur darstellen. Die Reaktion des Iridium(III)-Dimeren mit PASCH verläuft auch oh-

## 5. Chinolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 5.6.:** ORTEP-Darstellung von **34** (links) und **35** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome,  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **34**: Rh1–N1 2,132(4), Rh1–As1 2,4167(9), Rh1–Cl1 2,3923(14); N1–Rh1–As1 80,82(10), N1–Rh1–Cl1 86,51(11), As1–Rh1–Cl1 93,04(4), Rh1–As1–C8 98,75(14), Rh1–As1–C10 117,06(15), Rh1–As1–C16 126,78(13); Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 6,8(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**: Ir1–N1 2,147(13), Ir1–As1 2,390(2), Ir1–Cl1 2,416(4); N1–Ir1–As1 82,4(3), N1–Ir1–Cl1 80,7(4), As1–Ir1–Cl1 90,38(11), Ir1–As1–C8 98,0(6), Ir1–As1–C10 120,0(5), Ir1–As1–C16 120,2(5); Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 –3,0(2).

ne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  quantitativ zu  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}(\text{N,As-PASCH})]\text{Cl}$ , dem Chlorid-Analogen von **35**. Allerdings ist diese Verbindung weniger stabil als **34** und **35** und zersetzt sich sogar rasch unter Schutzgasatmosphäre. Die isolierten Verbindungen **34** und **35** sind dagegen sehr beständig und zeigen an Luft erst nach mehreren Wochen Zersetzungserscheinungen.



Im Vergleich zur Rhenium(I)- (**31**) und Ruthenium(II)-Verbindung (**19**) von PASCH sind die Signale des Liganden im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **34** und **35** durch die Komplexbildung merklich verändert. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird das zum Stickstoff benachbarte H1 um +0,30 (**34**) bzw. +0,57 ppm (**35**) tiefelfverschoben (vgl. Spektren von **31** +0,03 und **32** +0,06 ppm im Vergleich zu

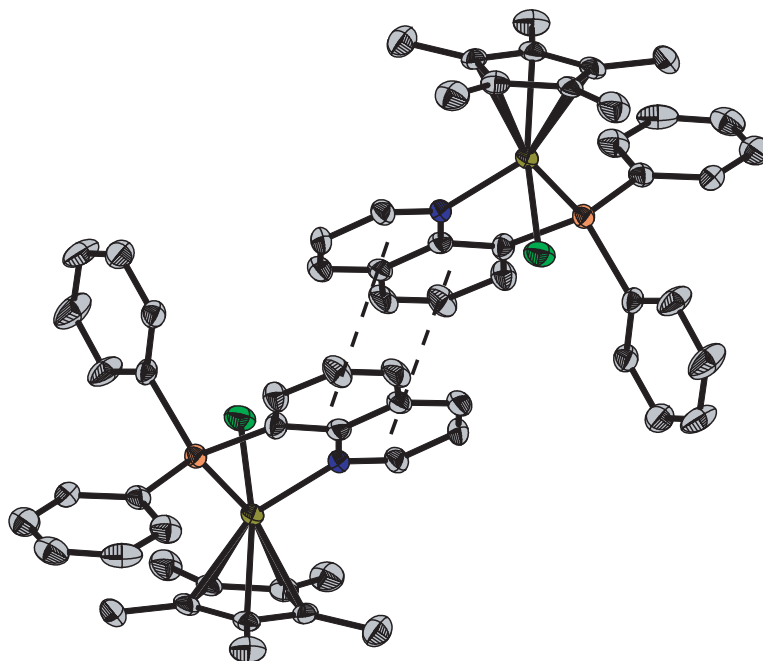


Abbildung 5.7.:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **34**.

PASCH). Mit Ausnahme von H2 ( $-0,16$  (**34**) und  $-0,18$  ppm (**35**)) werden alle anderen Protonensignale der Phenylgruppen am Arsenatom sowie die des Chinoлинsystems mehr oder weniger stark entschirmt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **34** und **35** werden ebenfalls die Signale bei etwas tieferen Feld als bei den anderen PASCH-Komplexen detektiert.

Kristalle beider Verbindungen lassen sich leicht durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **34** bzw. **35** oder durch Kühlen der konzentrierten Lösung der entsprechenden Verbindung auf  $-10^\circ\text{C}$  erhalten. Beide Komplexe kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  und jeweils einem Dichlormethan als Solvens, sodass in Abbildung 5.6 auf der vorherigen Seite beide Molekülstrukturen abgebildet sind.

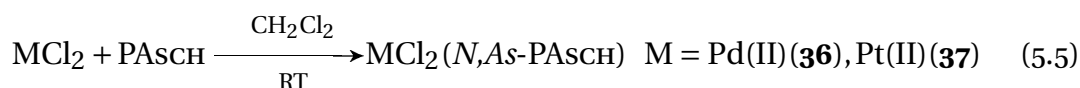
Beide Molekülstrukturen zeigen eine gestört oktaedrische Umgebung des Metallzentrums, mit einem N1-M1-As1 Bisswinkel ( $M = \text{Rh(III)}, \text{Ir(III)}$ ) von  $80,82(10)^\circ$  (**34**) bzw.  $82,4(3)^\circ$  (**35**) und damit vergleichbar mit **20** ( $81,61(8)$ ) bzw. **22** ( $80,2(2)^\circ$ ). Demgegenüber ist der As1-M1-Cl1 Winkel von  $93,04(4)^\circ$  (**34**) bzw.  $90,38(11)^\circ$  (**35**) merklich gestreckt verglichen mit den entsprechenden HASININ-Komplexen ( $85,94(9)^\circ$  (**20**) und  $87,51(5)^\circ$  (**22**)). Der M1-N1 Abstand von  $2,132(4)$  und  $2,147(13)$  Å ist wie schon bei **32** und **31** etwas länger als für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Stickstoffatom<sup>176,177</sup>. Die M1-As1 ( $2,4167(9)$  Å (**34**);  $2,390(2)$  Å (**35**)) sind deutlich kürzer als für **20** ( $2,4264(7)$  Å) und **22** ( $2,4197(9)$  Å), aber nicht

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

ungewöhnlich. Beide Molekülstrukturen zeigen einen fast planaren Fünfring-Metallacyclus (Interplanarwinkel ca.  $9^\circ$ ), in dem As1 nur bei **34** etwas stärker aus der Ligandenebene gedreht wird (Torsionswinkel N1–C9–C8–As1  $6.8(6)^\circ$  (**34**) vs.  $-3(2)^\circ$  (**35**)). Die tetraedrische Konformation des Arsenatoms wird ebenfalls im Rhodium(III)-Komplex stärker verzerrt als in der Struktur der Iridium(III)-Verbindung, vermutlich aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkung der Liganden am „größeren“ Iridium(III)atom gegenüber Rhodium(III) (As1–M1–Cn (n = 8, 10, 16)  $98-127^\circ$  (**34**) vs.  $98^\circ-120^\circ$  (**35**)). Im Kristall beider Komplexverbindungen liegen dimere Einheiten vor, die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (Ring zu Ring Abstand ca.  $3,90 \text{ \AA}$ ) zwischen den Chinolinringen gebildet werden (siehe Abbildung 5.7 auf der vorherigen Seite).

### 5.3.4. Palladium(II) (**36**, **38**) und Platin(II) (**37**, **39**)

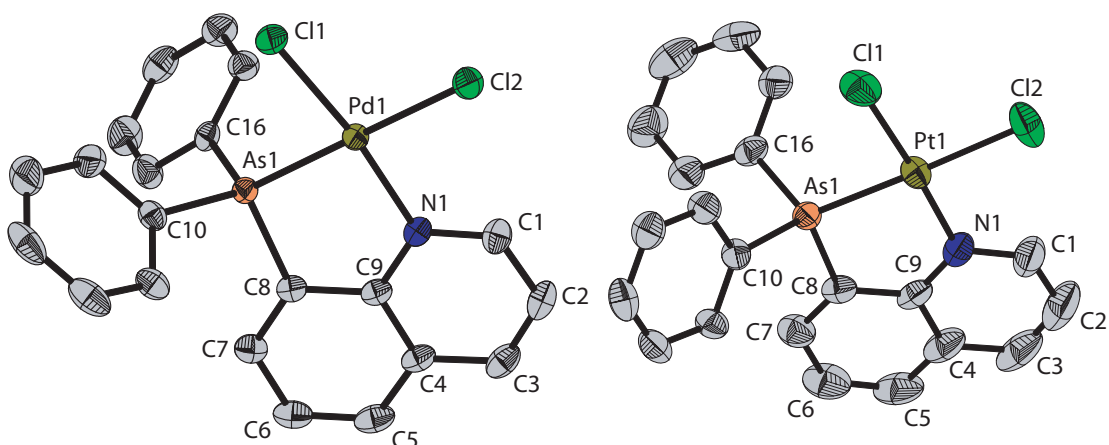
Analog zu PAsMA reagiert PAsCH mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PtCl<sub>2</sub> in Dichlormethan auch bei Ligandenüberschuss zu den neutralen Komplexen MCl<sub>2</sub>(*N,As*-PAsCH) (M = Pd(II) (**36**), Pt(II) (**37**)), bei denen nur ein Ligand an das Metallzentrum zweizählig bindet.



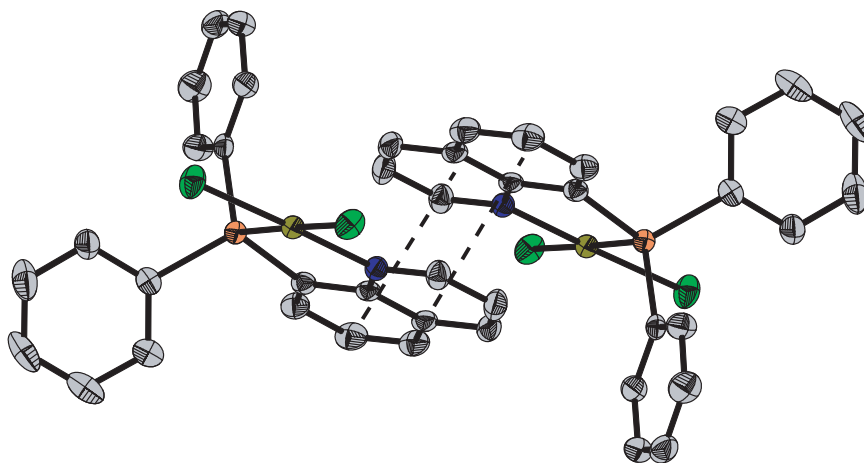
Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **36** und **37** weist eine deutliche Entschirmung des H1-Protonensignals von  $+1,60$  (**37**) und  $+2,24$  ppm (**37**) auf. Auch alle anderen Signale des Liganden im <sup>1</sup>H wie auch im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **36** und **37** werden mehr oder minder im tieferen Feld detektiert, vergleichbar mit **34** und **35**.

Beide Verbindungen bilden bei Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **36** bzw. **37** in Dichlormethan schon nach wenigen Stunden kleine gelbe Kristallblöcke. In der Kristallstruktur von **36** bzw. **37** ist das Metallzentrum quadratisch-planar von einem zweizählig gebundenen PAsCH- und zwei *cisoiden* Chloridoliganden umgeben. Da beide Komplexverbindungen isotyp in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 4 kristallisieren, sind in Abbildung 5.8 auf der nächsten Seite beide Kristallstrukturen wiedergegeben. Im Kristall von **36** und **37** sind jeweils zwei Moleküle über den Chinolinring von PAsCH durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung miteinander in Kontakt (Ring zu Ring Abstand ca.  $3,60 \text{ \AA}$  (**36**) und  $3,67 \text{ \AA}$  (**37**)) (siehe Abbildung 5.9 auf der nächsten Seite). Die M1–N1 Bindungen (M = Pd, Pt) von  $2,077(2) \text{ \AA}$  (**36**) und  $2,057(5) \text{ \AA}$  (**37**) sind typisch für eine Pd/Pt–N(sp<sup>2</sup>)-Bindung. Die M1–Cl-Abstände sind aufgrund der ihnen gegenüberliegenden unterschiedlichen Donoratome nicht

### 5.3. Übergangsmetallkomplexe von PASCH



**Abbildung 5.8.:** ORTEP-Darstellung von **36** (links) und **37** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36**: Pd1–N1 2,077(2), Pd1–As1 2,2944(5), Pd1–Cl1 2,2876(8), Pd1–Cl2 2,3598(8); N1–Pd1–As1 84,96(6), N1–Pd1–Cl2 95,54(6), Cl1–Pd1–Cl2 92,65(3), As1–Pd1–Cl1 86,85(3), Pd1–As1–C8 98,95(8), Pd1–As1–C10 118,3(2), Pd1–As1–C16 117,01(8); Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 5,6(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **37**: Pt1–N1 2,057(5), Pt1–As1 2,2940(7), Pt1–Cl1 2,2910(15), Pt1–Cl2 2,3398(14); N1–Pt1–As1 85,22(12), N1–Pt1–Cl2 94,78(13), As1–Pt1–Cl1 90,79(4), Cl1–Pt1–Cl2 89,14(6), Pt1–As1–C8 99,27(15), Pt1–As1–C10 123,80(13), Pt1–As1–C16 115,20(16); Torsionswinkel N1–C9–C8–As1 –0,7(6).

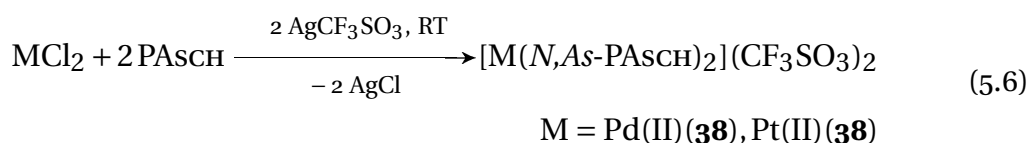


**Abbildung 5.9.:**  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **36** im Kristall.

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

gleich lang (2,2876(8), 2,3598(8) Å (**36**); 2,2910(15), 2,3398(14) Å (**37**)), aber zusammen mit M1–As1 (2,2944(5) Å (**36**), 2,2940(7) Å (**37**)) vergleichbar mit denen der entsprechenden Pd(II)- bzw. Pt(II)-Komplexe **6** bzw. **7** von PAsMA. Beide Verbindungen schließen einen N1–M1–As1 Bisswinkel von 85° ein, der As1–M1–Cl1 Winkel von 86,85(3)° für **36** und 90,79° für **37** ist deutlich kleiner als der N1–M1–Cl2 Winkel (95,54(6)° (**36**), 94,78(13)° (**37**)), vermutlich wegen der geringen Beweglichkeit des im Ring fixierten Stickstoffs gegenüber dem AsPh<sub>2</sub>-Rest. Die tetraedrische Anordnung von Arsen in **36** ist weniger stark gestört als in **37** (M1–As1–Cn (n = 8, 10, 16) 99°–118° (**36**) vs. 99°–123° (**37**)). Aber im Unterschied zu **7** ist der planare Fünfring-Metallazyklus von **36** deutlich verdrillt (Torsionswinkel N1–C–C–As1 5,6(3) (**36**) vs. 0,8(3)° (**37**)).

Um die Komplexe [M(*N,As*-PAsCH)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd(II) (**38**), Pt(II) (**39**)) zu erhalten – an denen zwei PAsCH-Liganden an das Metallzentrum chelatierend binden – werden zwei äquivalente PAsCH mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PdCl<sub>2</sub> bis zum vollständigen Lösen der Metallsalze gerührt und anschließend mit AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unter Lichtausschluß versetzt, um die beiden Chloridoliganden abzuspalten.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **38** und **39** zeigt nun im Gegensatz zu dem von **36** und **37** eine kaum merkliche Tieffeldverschiebung des Protonensignals von H1 (+0,06 (**38**) und +0,02 ppm (**39**)). Die restlichen Signale des Liganden werden wie bei den PAsCH-Komplexen **31** und **32** kaum durch die Komplexbildung beeinflusst.

**38** und **39** sind im Gegensatz zu **36** und **37** lichtempfindlich und färben sich nach wenigen Tagen gräulich bis schwarz unter Lichteinwirkung. Einkristalle beider Verbindungen bilden sich beim Überschichten einer Dichlormethanlösung von **38** bzw. **39** mit *n*-Pentan. Sie konnten zwar für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden, allerdings waren die Datensätze nicht vollständig verfeinerbar. In der Kristallstruktur von **38** und **39** erkennt man aber, dass zwei PAsCH-Liganden zweizählig über κ<sup>2</sup>-*N,As* an das Metallzentrum binden. Beide Strukturen besitzen ein Inversionszentrum am Metallzentrum, sodass die beiden Seiten der N<sub>2</sub>MAs<sub>2</sub>-Ebene (M = Pd(II), Pt(II)) gleich sind. Da *n*-Pentan mit auskristallisiert war, was oftmals die Lösung von Strukturen erheblich erschwert, wurde **38** bzw. **39** in Toluol gelöst und mit *c*-Hexan überschichtet, das

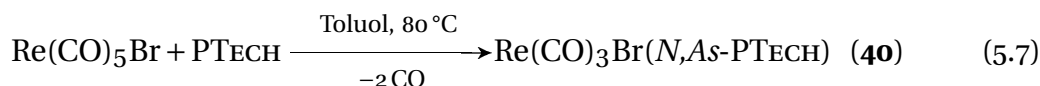
eine geringere Fehlordnung als *n*-Pentan im Kristall aufweist. Allerdings fiel bei diesen Kristallisationsversuchen ein Öl an, das sich nicht verfestigen ließ.

Auch der Versuch, anstelle von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  das bereits bei den anderen Synthesen erfolgreich eingesetzte  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur Abspaltung der Chloridoliganden am Metallzentrum zu verwenden, scheiterte. Hier zeigt das Massenspektrum der isolierten Substanzen das typische Zerfallsmuster von **36** bzw. **37**. Anscheinend ist  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Verbindung mit arsenhaltigen Liganden nicht in der Lage, die beiden Chloridoliganden abzuspalten und zwei Chelatliganden an Metallzentren zu binden.

## 5.4. Übergangsmetallkomplexe von PTECH

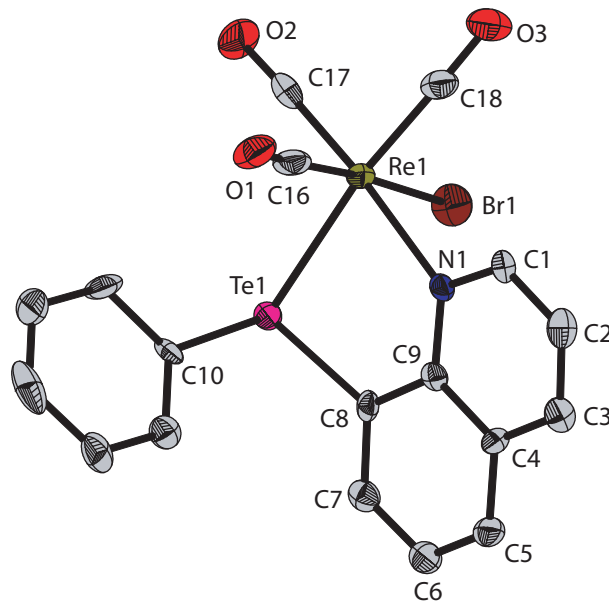
### 5.4.1. Rhenium(I) (**40**)

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  reagiert mit PTECH in Toluol bei  $80^\circ\text{C}$  unter zweifacher Carbonylabspaltung zum neutralen, hellgelben Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{N,As-PTECH})$  (**40**), der im Gegensatz zu den bisher behandelten Rhenium(I)-Komplexen kaum Zersetzungerscheinungen an Luft zeigt.

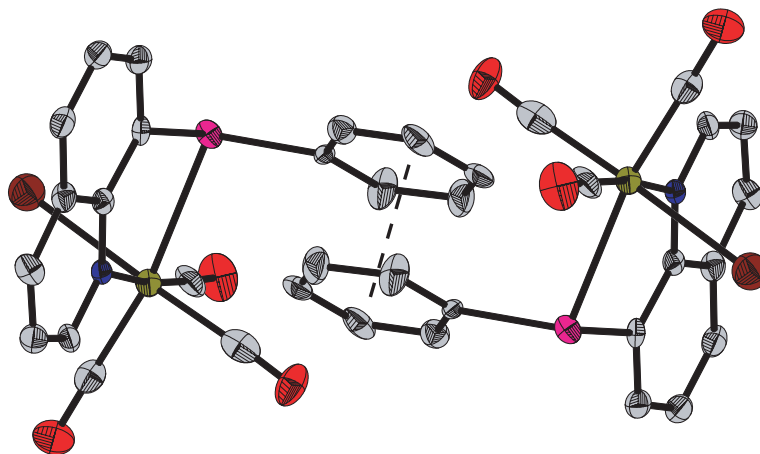


Die Einflüsse auf die Signale des PTECH-Liganden durch die Koordination sind im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **40** stärker ausgeprägt als bei **31**. Das zum Stickstoff benachbarte Protonensignal H<sub>1</sub> wird deutlich im tieferen Feld bei  $\delta$  9,75 ppm detektiert (vgl. unkoord. PTECH:  $\delta$  8,88 ppm). Auch H<sub>5</sub> und H<sub>7</sub> des Chinolinsystems werden deutlich entschirmt (ca. + 1,00 ppm), während H<sub>3</sub> zu höheren Feld verschoben wird ( $\delta$  8,00 ppm vs. unkoord. PTECH  $\delta$  8,11 ppm). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum wirkt sich die Komplexbildung erwartungsgemäß besonders auf die Signale der zu Tellur und Stickstoff direkt benachbarten C-Atome von PTECH aus. Besonders das zum Stickstoff benachbarte C<sub>1</sub> und das quartäre C-Atom der Phenylgruppe am Tellur (C<sub>q</sub>-Te) werden deutlich entschirmt (+ 11,41 und + 13,56 ppm), während das zweite quartäre C-Atom (C<sub>8</sub>) am Tellur eine geringere Tieffeldverschiebung erfährt (+ 6,67 ppm). Weiterhin kann man im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **40** das typische Muster für eine *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Anordnung der CO-Liganden erkennen ( $\delta$  197,64, 195,92, 195,64 ppm). Im IR Spektrum sind die 3 unterschiedlichen CO-Valenzschwingungen bei  $\nu$  2018 (A'), 1918 (A') und  $1890\text{ cm}^{-1}$  (A'') detektiert. Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **40** zeigt jedoch eine neue hochfeldverschobene Resonanz bei  $\delta$  550 ppm und nicht wie erwartet, eine typische Tieffeldverschiebung (unkoord. Ligand  $\delta$  618 ppm).

## 5. Chinolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 5.10.:** ORTEP-Darstellung von **40** im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–N1 2,232(8), Re1–Te1 2,7131(11), Re1–Br1 2,5962(17), Re1–C16 1,882(12), Re1–C17 1,866(11), Re1–C18 1,935(15); N1–Re1–Te1 81,97(19), N1–Re1–Br1 85,7(2), Te1–Re1–Br1 79,28(4), N1–Re1–C16 174,2(4), N1–Re1–C17 91,8(4), N1–Re1–C18 95,3(4), Te1–Re1–C16 92,4(3), Te1–Re1–C17 97,9(3), Te1–Re1–C18 170,3(3), Re1–Te1–C8 90,3(3), Re1–Te1–C10 105,9(2). Torsionswinkel N1–C9–C7–Te1 –6,9(12).



**Abbildung 5.11.:**  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen von **40** im Kristall.



Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **40** in Toluol bzw. bei Aufbewahrung einer konzentrierten Lösung von **40** in Dichlormethan oder Toluol bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bilden sich kleine farblose Kristallnadeln. Die Röntgenstrukturanalyse von **40** zeigt die typische *fac*-Anordnung der CO-Liganden am Rheniumzentrum mit Abständen Re1–Cn ( $n = 16, 17$ ) von 1,882(12) und 1,866(11) Å und einem etwas größeren Abstand Re1–C18 1,935(15) Å (zum Bromidoliganden *trans*-ständig, siehe Abbildung 5.10 auf der vorherigen Seite). Der zweizählig gebundene PTECH-Ligand komplettiert die oktaedrische Koordinationssphäre von Re(I). **40** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Elementarzelle beinhaltet zwei Moleküle, die über die Phenylringe des TePh-Restes eine intermolekulare  $\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkung zeigen (Ring-zu-Ring-Abstand 3,86 Å, siehe Abbildung 5.11 auf der vorherigen Seite). Durch diesen Packungseffekt wird Te1 deutlich aus der Ligandenebene herausbewegt (Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1  $-6,9(12)^{\circ}$  vs. unkoordinierter PTECH  $-2,7(3)^{\circ}$ ), sodass der Fünfring-Metallazyklus eine leicht verdrehte „Briefumschlag“-Konformation aufweist (Interplanarwinkel  $19,8^{\circ}$ ). Hierdurch wird der C8–Te1–C10 Winkel von  $96,4(4)^{\circ}$  jedoch kaum beeinflusst (vgl. unkoord. PTECH  $95,80^{\circ}$ ), aber die Te1–C10 Bindung ist deutlich gestreckt (2,141(9) Å vs. unkoord. PTECH 2,119(3) Å). Die oktaedrische Konfiguration von Re(I) ist gestört aufgrund der Bildung des Chelatrings (Bisswinkel N1–Re1–Te1  $81,97(19)^{\circ}$ ). Die Abstände Re1–Te1 von 2,7131(11) und Re1–N1 2,232(8) sind etwas größer als die von **27** (Re1–Te1 2,7495(13) Å, Re1–N1 2,197(6) Å). Damit ist die Re1–N1 Bindung wie schon bei **31** (Re1–N1 2,240(3) Å) deutlich länger als man für ein  $sp^2$ -hybridisiertes Stickstoffatom erwarten würde<sup>178</sup>. Ungewöhnlich ist auch der sehr kleine Winkel zwischen Br1 und Te1 (Te1–Re1–Br1  $79,28(4)^{\circ}$ ), der nicht durch augenfällige sterische Hindernisse im Kristall erklärt werden kann.

#### 5.4.2. Ruthenium(II) (**41**)

Im Gegensatz zu PASCH kommt es zwischen PTECH und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  auch bei Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu keiner Umsetzung. Mit der entsprechenden *p*-Cymol-Verbindung  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  gelingt allerdings die Bildung des  $\kappa^2$ -*N,Te*-Chelatkomplexes  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{N,Te-PTECH})]\text{PF}_6$  (**41**) bei Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Ohne  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ist der Umsatz nicht vollständig. **41** ist ein orange-rotes Öl, das sich nach längerer Zeit im Vakuum verfestigt. Die Verbindung ist sehr gut in chlorierten Lösungsmitteln löslich und zeigt kaum Zersetzungserscheinungen an Luft. Einkristalle konnten leider nicht durch die üblichen Kristallisationsmethoden erhalten werden.

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

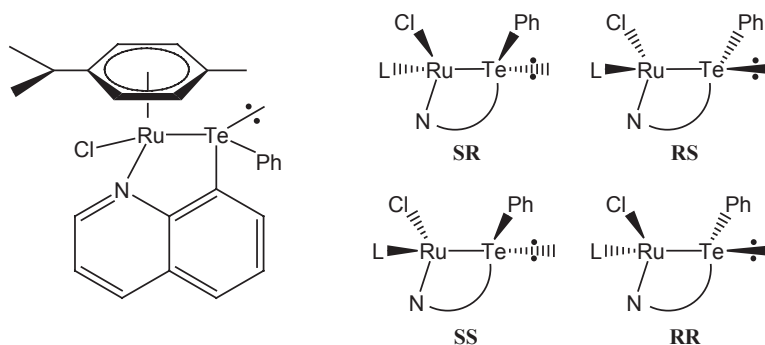
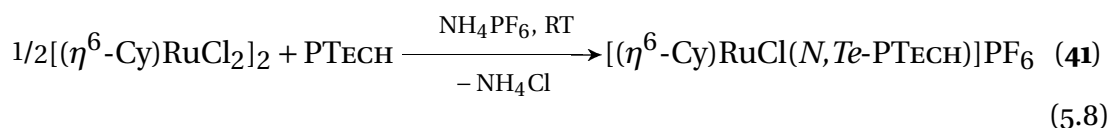


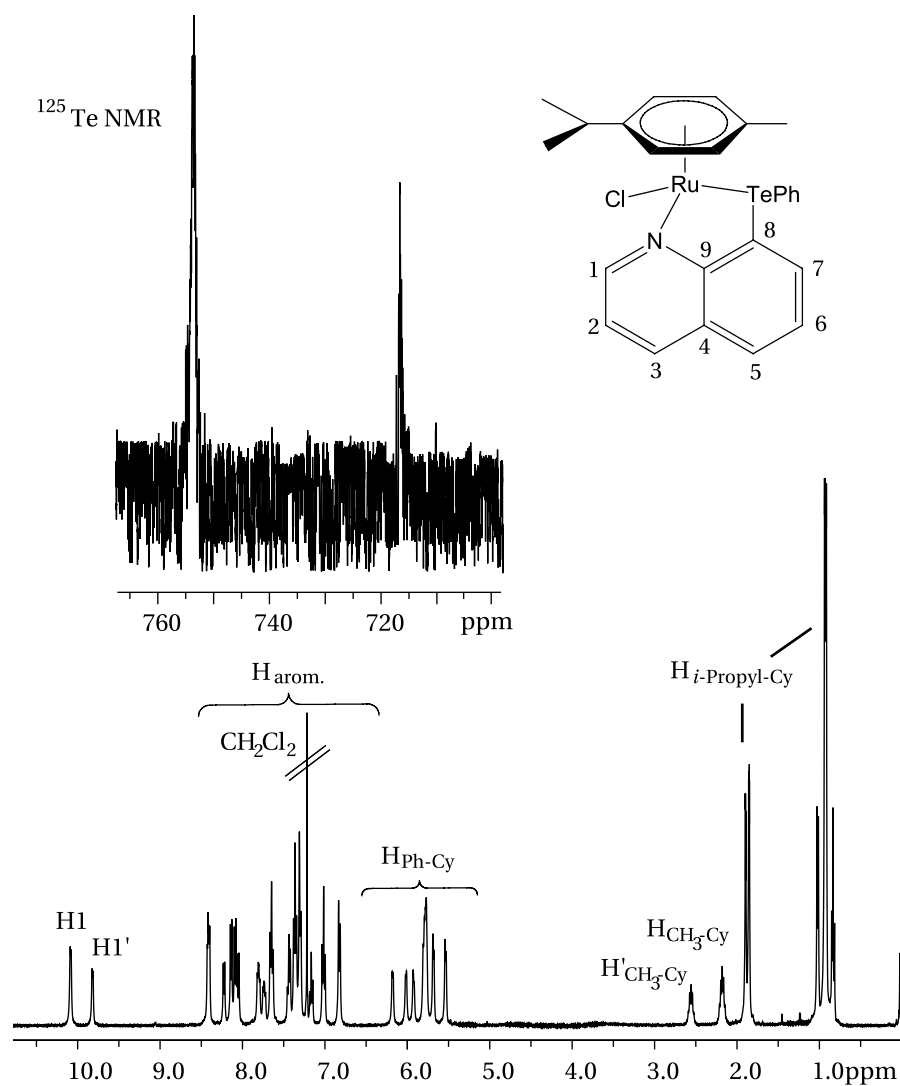
Abbildung 5.12.: Stereochemie von **41**



**41** besitzt zwei asymmetrische Zentren (Tellur und Ruthenium(II)). Wie in Abbildung 5.12 dargestellt, resultieren daraus 4 Stereoisomere (RS, SR, RR und SS). Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **41** können daher zwei Signale für die jeweiligen Paare bei  $\delta$  753 (RR/SS) und  $\delta$  716 ppm (RS/SR) im Verhältniss 0,7:1 beobachtet werden. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt sich das gleiche Intensitätsverhältniss der RS/SR und RR/SS Diastereomere, allerdings überlappen die Signale teilweise, besonders im aromatischen Bereich von **41**. Die Protonensignale von H1 beider Diastereomere im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **41** werden tiefelfverschoben bei  $\delta$  10.12 (RS/SR) und 9.86 ppm (SS/RR) detektiert. Auch alle anderen Signale des PTECH-Liganden werden analog zu **40** mehr oder minder entschirmt (siehe  $^1\text{H}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **41** in Abbildung 5.13 auf der nächsten Seite).

Beim Überschichten einer Lösung von **41** in Dichlormethan mit *n*-Pentan fällt ein hellrotes Öl aus, welches sich nicht kristallisieren ließ. Wahrscheinlich ist eine getrennte Kristallisation durch das fast gleiche Verhältniss der Diastereomere (0,7:1) unter diesen Bedingungen erschwert.

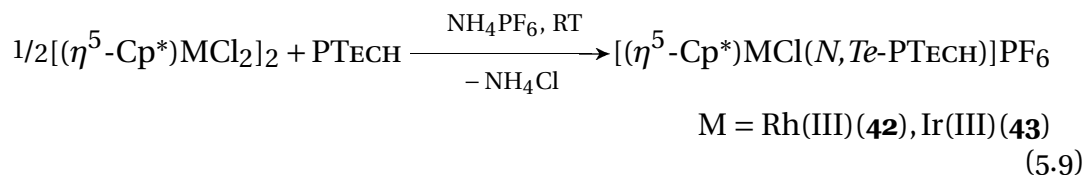
Auffallend ist, dass beim PTEMA- (**11**) bzw. HTEININ-Komplex (**28**) keine Signale beider Diastereomere in den NMR-Spektren zu beobachten sind, obwohl auch **11** und **28** asymmetrische Zentren sowohl am Tellur als auch am Rutheniumzentrum besitzen. Anscheinend bildet sich hier bevorzugt nur ein Diastereomeren-Paar aus. Betrachtet man die Molekülstruktur von **11** (siehe Abbildung 3.8 auf Seite 26), so handelt es sich hierbei um das RS/SR-Diastereoisomer.



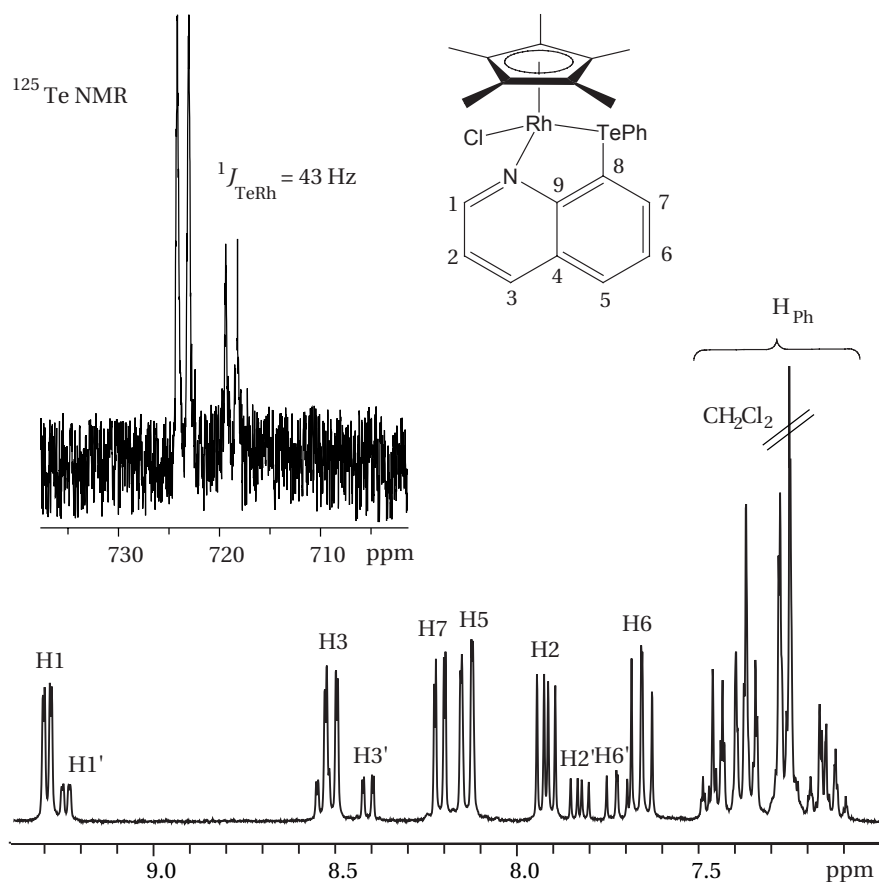
**Abbildung 5.13.:**  $^1\text{H}$  (unten) und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum (oben) von **41**; Die Protonensignale der SS/RR-Diastereomere werden durch  $\text{H}'$  gekennzeichnet.

### 5.4.3. Rhodium(III) (**42**) und Iridium(III) (**43**)

Mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh(III)}, \text{Ir(III)}$ ) bildet PTECH in Dichlormethan bei Raumtemperatur bei Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  die Komplexe  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2(\text{N}, \text{Te-PTECH})$  ( $\text{M} = \text{Rh(III)}$  (**42**),  $\text{Ir(III)}$  (**43**)) quantitativ.



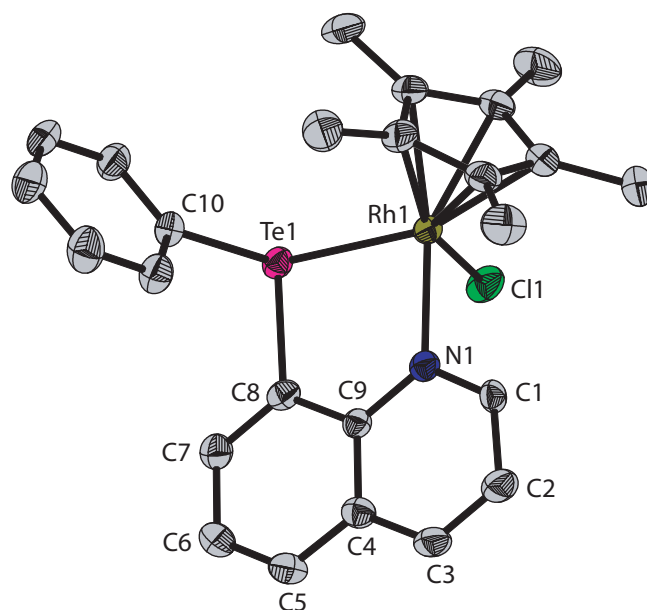
## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden



**Abbildung 5.14.:**  $^1\text{H}$  und (unten)  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum (oben) von **42**; Die Protonensignale der SS/RR-Diastereomere werden durch  $\text{H}'$  gekennzeichnet.

Im Gegensatz zu **29** und **30** sind im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **42** und **43** (analog zu **41**) zwei Signale im Verhältnis 1:0,3 (RS/SR : SS/RR) zu sehen, da auch hier vier unterschiedliche Stereomere auftreten. Die Resonanzen für **42** bei  $\delta$  724 (RS/SR) und 720 ppm (RS/SR) sind jeweils zu einem Dublett mit einer  $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplungskonstanten von 43 Hz und damit deutlich kleiner als bei **12** und **29** (83 und 102 Hz) aufgespalten. In der Literatur sind allerdings solch kleine  $^1J_{\text{TeRh}}$ -Kopplungen beschrieben<sup>179</sup>. Die  $^{125}\text{Te}$ -NMR Signale der Diastereomere von **43** werden bei  $\delta$  638 (RS/SR) und 632 ppm (RS/SR) detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **42** und **43** sind ebenfalls die Signale beider Diastereomere im gleichen Verhältnis zu sehen und wie bei **41** teilweise im aromatischen Bereich überlagert. Das Protonensignal  $\text{H}_1$  wird etwas weniger stark als bei **41** entschirmt und bei  $\delta$  9,29 (RS/SR) und 9,01 ppm (SS/RR) (**42**) bzw.  $\delta$  9,31 (RR/SS) und 9,23 ppm (RR/SS) (**43**) detektiert (siehe  $^1\text{H}$  und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **41** in Abbildung 5.13 auf der vorherigen Seite).

Der Versuch, Einkristalle für **42** und **43** durch Diffusion von *n*-Pentan in eine



**Abbildung 5.15.:** ORTEP-Darstellung von **42** im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–N1 2,131(2), Rh1–Te1 2,6071(4), Rh1–Cl1 2,4088(9); N1–Rh1–Te1 84,48(7), N1–Rh1–Cl1 83,55(7), Te1–Rh1–Cl1 81,87(3), Rh1–Te1–C8 90,67(9), Rh1–Te1–C10 110,70(8), C8–Te1–C10 94,79(12), Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1  $-0,8(4)$ .

Lösung der entsprechenden Komplexverbindung in Dichlormethan, oder aus einer konzentrierten Lösung bei  $-10^\circ\text{C}$  zu erhalten, gelang nur bei **42**. Im Falle von **43** schied sich stets ein gelbes Öl ab, welches sich im Vakuum zwar verfestigte, aber nicht durch bewährte Methoden kristallisieren ließ.

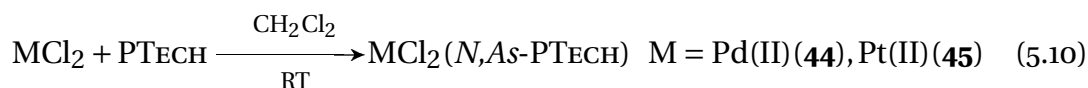
**42** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $Z = 4$  (siehe Abbildung 5.15). Die Molekülstruktur zeigt das SR-Isomer. Anders als bei **40** bzw. dem Liganden selbst treten im Kristall von **42** keine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen innerhalb der Elementarzelle auf. Die klassische oktaedrische Anordnung um das Iridiumzentrum ist deutlich gestört. Die Winkel N1–Rh1–Cl1 =  $83,55(7)^\circ$  und Te1–Rh1–Cl1 =  $81,87(3)^\circ$  werden stark gestaucht, wohl aufgrund der sterischen Hinderung des Cp\*-Liganden und der Organylreste am Tellur. Der Bisswinkel N1–Rh1–Te1 =  $84,48(7)^\circ$  ist vergleichbar mit dem in **29** ( $84,57(6)^\circ$ ). Der Fünfring-Metallazyklus zeigt überraschend eine planare Konformation mit einem Interplanarwinkel von  $0,08^\circ$  und einem Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1 von  $-0,8(4)^\circ$ . Der Winkel C10–Te1–C8 ( $94,79(12)^\circ$ ) ist geringfügig kleiner als im unkoordinierten PTECH ( $95,80^\circ$ ). Der Abstand zwischen dem Cp\*-Liganden und dem Phenylring des TePh-Restes ist im Ge-

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

gensatz zu den anderen in dieser Arbeit beschriebenen *N,Te*-Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexen relativ kurz (ca. 4,20 Å), was auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen ist. Die Bindungslänge Rh1–N1 (2.131(2) Å) ist vergleichbar mit **34** (Rh1–N1 2,132(4) Å). Der Abstand Rh1–Te1 = 2.6071(4) Å ist dagegen deutlich kürzer als der bei **29** (2,6371(10) Å), aber nicht ungewöhnlich<sup>143</sup>.

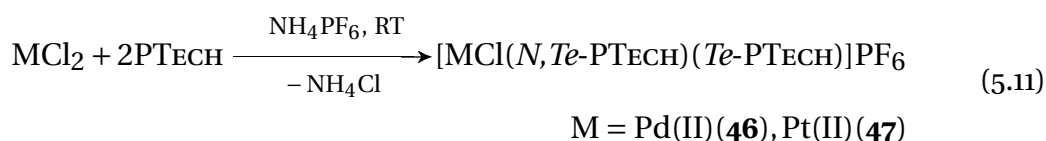
### 5.4.4. Palladium(II) (**44**, **46**) und Platin(II) (**45**, **47**)

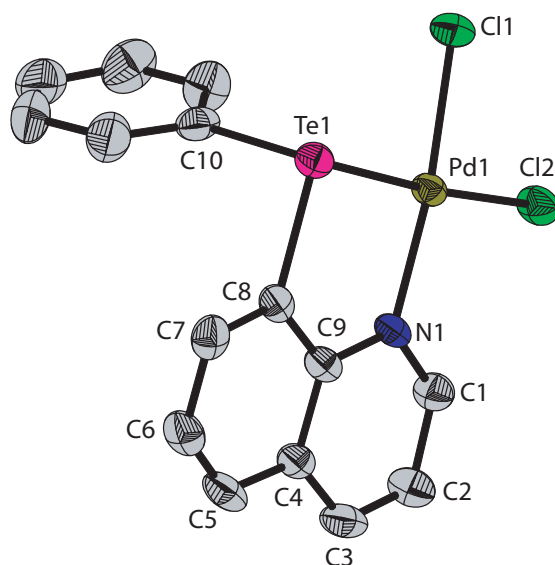
PTeCH reagiert wie PAsCH mit wasserfreiem PdCl<sub>2</sub> bzw. PtCl<sub>2</sub> in Dichlormethan unabhängig von der Stöchiometrie zu den neutralen, gelblichen κ<sup>2</sup>-*N,Te*-Chelatkomplexen des Typs MCl<sub>2</sub>(*N,Te*-PTeCH) (M = Pd(II) (**44**), Pt(II) (**45**)). Beide Verbindungen zeigen auch nach mehreren Wochen an Luft kaum Zersetzungerscheinungen.



Das <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum der isolierten Verbindung **44** zeigt eine neue Resonanz bei δ 784 ppm. Im Falle von **45** wird das <sup>125</sup>Te-NMR Signal bei 880 ppm in ein Dublett aufgespalten. Die <sup>125</sup>Te-<sup>195</sup>Pt-Kopplung beträgt 208 Hz und damit deutlich kleiner als bei der Platin(II)-Verbindung **16** von PTEMA (392 und 235 Hz). Die Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **44** und **45** sind gegenüber den Signalen des unkoordinierten PTeCH eher klein (bsp. H1 + 0,05 (**44**), + 0,08 ppm (**45**)).

In Anwesenheit von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> wird ein Chloridoligand von **44** bzw. **45** eliminiert und durch einen zweiten PTeCH-Liganden substituiert. Die Massenspektren sowie die Elementaranalysen weisen auf die Komplexverbindungen [MCl(*N,Te*-PTeCH)(*Te*-PTeCH)]PF<sub>6</sub> (M = Pd(II) (**46**), Pt(II) (**47**)) hin. Im <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum von **47** werden auch zwei Signale bei δ 760 und 773 ppm mit einer <sup>125</sup>Te-<sup>195</sup>Pt-Kopplung von ca. 220 Hz detektiert. Dagegen ist für **46** nur ein Signal bei 795 ppm im <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) erkennbar. Demzufolge existiert **46** in Lösung wahrscheinlich mit zwei einzähnig koordinierten *Te*-PTeCH-Liganden. Die Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **46** und **47** sind wie bei **44** und **45** eher klein.





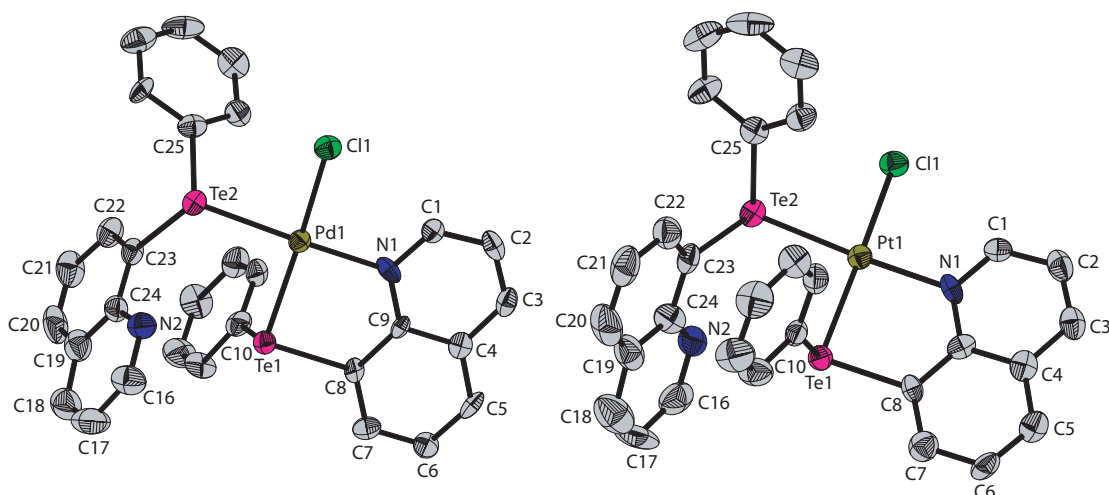
**Abbildung 5.16.:** ORTEP-Darstellung von **44** im Kristall. Wasserstoffatome und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–N1 2,100(3), Pd1–Te1 2,4778(8), Pd1–Cl1 2,3244(15), Pd1–Cl2 2,3662(12); Te1–Pd1–N1 88,38(9), N1–Pd1–Cl2 95,71(9), Te1–Pd1–Cl1 85,46(4), Cl1–Pd1–Cl2 90,38(5), Pd1–Te1–C8 90,77(10), Pd1–Te1–C10 98,84(11), C8–Te1–C10 92,52(14); Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1 –0,90(4).

In keinem Fall war es möglich, den zweiten Chloridoliganden des Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Komplexes mit Hilfe eines Überschusses an  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , durch Zugabe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  oder einem anderen Silbersalz abzuspalten, und den einzähnigen Liganden PTECH von **46** bzw. **47** in die zweizähnige Funktion zu überführen und somit die Komplexe  $[\text{M}(\text{N},\text{Te}\text{-PTECH})_2]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{PF}_6$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) zu bilden.

Die Komplexe **44–47** sind sehr stabil an Luft und zeigen auch nach mehreren Wochen kaum Zersetzung. In Gegensatz zu **44** und **45** sind **46** und **47** kaum löslich in chlorierten Lösungsmitteln und vollkommen unlöslich in Toluol. Mit Ausnahme von **45** konnten von allen Komplexen Kristalle durch Diffusion von *n*-Pentan in ihre Lösungen in Dichlormethan erhalten werden.

In Abbildung 5.16 ist die Molekülstruktur von **44** wiedergegeben. Ähnlich dem Aufbau von PTECH im Kristall beinhaltet die Elementarzelle von **44** vier einzelne Moleküle, die durch intermolekulares  $\pi$ - $\pi$ -stacking zwischen zwei direkt gegenüberliegenden Molekülen und zusätzlich zwischen den Phenylgruppen benachbarter Moleküle verbunden sind. Die freien Räume werden durch Dichlormethanmoleküle besetzt. Dadurch wird der C8–Te1–C10 Winkel gegenüber dem unkoordinierten PTECH Liganden deutlich verkleinert ( $92,25(14)^\circ$

## 5. Chinolinbasierende N,As- und N,Te-Liganden



**Abbildung 5.17.:** ORTEP-Darstellung von **46** (links) und **47** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **46**: N1–Pd1 2,143(5), Te1–Pd1 2,5045(8), Te2–Pd1 2,5394(8), Pd1–Cl1 2,3671(16); Te1–Pd1–N1 86,52(12), N1–Pd1–Cl1 97,00(13), Te1–Pd1–Te2 94,32(3), Te2–Pd1–Cl1 82,52(5), Pd1–Te1–C8 91,50(15), Pd1–Te1–C10 101,34(17), Pd1–Te2–C23 108,04(15), Pd1–Te1–C25 99,69(17), C8–Te1–C10 97,8(2), C23–Te2–C25 92,5(3); Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1 1,2(7), N2–C24–C23–Te2 0,6(7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **47**: N1–Pt1 2,152(4), Te1–Pt1 2,5080(6), Te2–Pt1 2,5469(7), Pt1–Cl1 2,3794(14); Te1–Pt1–N1 86,70(11), N1–Pt1–Cl1 95,35(12), Te1–Pt1–Te2 95,32(3), Te2–Pt1–Cl1 82,84(4), Pt1–Te1–C8 91,72(14), Pt1–Te1–C10 102,09(14), Pt1–Te2–C23 106,58(14), Pt1–Te1–C25 100,36(14), C8–Te1–C10 96,97(19), C23–Te2–C25 93,5(2); Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1 –1,7(7), N2–C24–C23–Te2 –1,5(7).

(**44**) vs.  $95.80^\circ$  (PTECH)). Das Palladiumzentrum zeigt eine gestörte Koordinationssphäre mit einem zweizähligen PTECH- und zwei *cisoiden* Chloridoliganden. Der Te1–Pd1–Cl1 Winkel von  $85,46(4)^\circ$  ist deutlich kleiner als in einer idealen quadratisch-planaren Struktur, wird aber durch den N1–Pd1–Cl1 Winkel von  $95,71(9)^\circ$  wieder ausgeglichen. Der Abstand Pd1–Te1 ( $2,4778(8)$  Å) ist größer als der in **15** ( $2,4833(10)$  Å). Die Pd1–Cl<sub>n</sub> Bindungen ( $n = 1, 2$ ) sind wie schon bei den N,As-Palladium(II)-Komplexen **6** und **36** deutlich voneinander verschieden ( $2,3244(15)$  und  $2,3662(12)$  Å), aber nicht ungewöhnlich<sup>107,180–182</sup>. Der Torsionswinkel N1–C9–C8–Te1 von  $-0,90(4)^\circ$  und ein Interplanarwinkel von  $0,07(3)^\circ$  beschreiben einen planaren Fünfring-Metallazyklus.

**46** und **47** kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . In Abbildung 5.17 sind die Molekülstrukturen von **46** und **47** wiedergegeben. Das Metallzentrum ist quadratisch-planar von zwei PTECH-Liganden



umgeben, wobei nur ein Ligand den Chelatingring formt, während der andere einzähnig über Tellur an das Metallzentrum gebunden ist. Ein Chloridoligand komplettiert die Koordinationssphäre. **46** und **47** sind somit entsprechend zu **15** und **16** aufgebaut.

Die Winkel Te1–M1–Te2 Winkel von  $94,32(3)^\circ$  (**46**) bzw.  $95,32(3)^\circ$  (**47**) sind merklich aufgeweitet gegenüber den idealen  $90^\circ$  einer quadratisch-planaren Anordnung, vermutlich aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der *cis*-ständigen Telluratome bzw. der Phenylringe am TePh-Rest. Der Bisswinkel N1–M1–Te1 von  $86,52(12)^\circ$  (**46**) bzw.  $86,70(11)^\circ$  (**47**) ist kleiner als der in **15** ( $88,41(13)^\circ$ ) bzw. **16** ( $89,04(11)^\circ$ ). Beide Komplexverbindungen zeigen intramolekulare  $\pi$ – $\pi$  Wechselwirkungen zwischen einem Chinolinrest und einem Phenylring des TePh-Restes des anderen Liganden (Ring zu Ring Distanz  $3,89 \text{ \AA}$ ). Dadurch wird der C8–Te1–C10 Winkel deutlich größer ( $97,8(2)^\circ$  (**46**),  $96,97(19)^\circ$  (**47**) vs.  $95,80^\circ$  (PTECH)). Die Bindung M1–Te2 (M = Pd(II), Pt(II)) des einzähnig koordinierten PTECH-Liganden von  $2,5394(8) \text{ \AA}$  (**46**) und  $2,5469(7) \text{ \AA}$  (**47**) ist aufgrund der stärkeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften von Stickstoff gegenüber dem Chlorid deutlich länger als die des zweizähnigen (M1–Te1 =  $2,5045(8) \text{ \AA}$  (**46**) bzw.  $2,5080(6) \text{ \AA}$  (**47**)). Mit Ausnahme von Pt1–Cl1 ( $2,3794(14) \text{ \AA}$ ) in **47** sind die Abstände M1–N1 ( $2,143(5) \text{ \AA}$  (**46**),  $2,152(4) \text{ \AA}$  (**47**)) und Pd1–Cl1 ( $2,3671(16) \text{ \AA}$  (**46**)) deutlich kleiner als die von **15** bzw. **16** (M1–N1  $2,167(6) \text{ \AA}$  (**15**),  $2,194(4) \text{ \AA}$  (**16**), M1–Cl1  $2,3537(19) \text{ \AA}$  (**15**),  $2,3543(15) \text{ \AA}$  (**16**)). Wie bereits erwähnt sind die beiden Telluratome am Metallzentrum *cis*-konfiguriert. Dies erklärt, warum es nicht möglich ist, durch Behandlung von **46** bzw. **47** mit  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  den zweiten Chloridoliganden abzuspalten und den dianionischen Bichelatkomplex zu bilden. Der TePh-Rest am Tellur in **46** und **47** ist im Gegensatz zu **15** bzw. **16** nicht frei drehbar.

## 5. Chinolinbasierende *N,As*- und *N,Te*-Liganden

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

### 6.1. Frühere Untersuchungen

Chelatliganden, die sowohl Organylarsen- als auch -tellurgruppen enthalten, spielen in der Synthese potentieller Liganden und folglich in der Komplexchemie eher eine untergeordnete Rolle. So ist als einziges Beispiel die von T. KEMMITT und W. LEVASON im Jahre 1988 dargestellte Verbindung *ortho*-(Dimethylarsino)phenylmethyltellan zu nennen<sup>183</sup>.

Obwohl vorausgesagt wurde, dass dieser „weiche“ Telluroether aufgrund der Donoreigenschaften des Diphenylarsanrestes die Möglichkeit besitzt, auch über Tellur an „harte“ Metallionen zu koordinieren, gibt es bislang keine Komplexe mit diesem *Te,As*-Chelat-Liganden. Auch für den entsprechenden Telluroether mit einem Dimethylphosphan in *ortho*-Stellung<sup>183</sup> finden sich keine Arbeiten zur Komplexchemie.

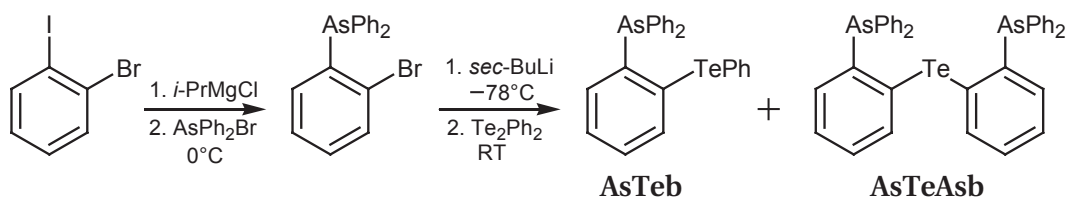
Dagegen sind Komplexe des verwandten Selenoethers vom Typ *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SeMe)Y (Y = PMe<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub> oder AsMe<sub>2</sub>)<sup>184</sup> mit Kobalt(II)<sup>185,186</sup>, Nickel(II, III)<sup>187-190</sup>, Platin(II) und Palladium(II, IV)<sup>189-192</sup> bereits diskutiert worden, wobei die SeMe-Gruppe an „harte“ Metallzentren bindet. Beispielsweise wurden Palladium(II)-Komplexe von 2-(Diphenylphosphanyl)-selenoanisol bezüglich ihrer kinetischen Eigenschaften bei Reaktionen mit Nucleophilen wie Thiocyanat oder Iodid untersucht<sup>193</sup>. Außerdem sind auch vierzählige, sogenannte „tripod“-artige Komplexe bekannt, die Phosphor und Selen beinhalten<sup>194,195</sup>.

Den Anstoß zur Synthese solcher mehrzähliger Liganden, die Arsen- und Tellur-Donoratome verbinden, gab Phenyl(2-diphenylphosphanylphenyl)tellan (TEB)<sup>196</sup>. Dieser *P,Te*-Chelatligand wurde von H. J. GYSLING und H. R. ROSS im Jahre 1986 dargestellt und mit K<sub>2</sub>[Pt(SCN)<sub>2</sub>] zum monomeren Komplex [Pt(TEB)(SCN)<sub>2</sub>] umgesetzt, der überdies auch kristallographisch belegt werden konnte.

### 6.2. Ligandensynthese (AsTEB und AsTEAsB)

Als Ausgangsprodukt zur Synthese von Phenyl(2-diphenylarsanylphenyl)tellan (AsTEB) wird Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol benötigt (siehe Abbildung 6.1). Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol wurde erstmals 1957 von MANN durch Behandlung von 2-Bromphenyldichloroarsan mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)MgBr dargestellt<sup>197,198</sup>.

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

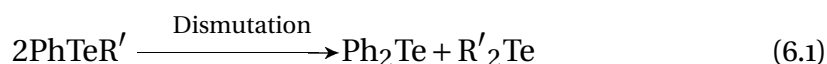


**Abbildung 6.1.:** Synthese von AsTeB

In dieser Arbeit wird eine einfachere Synthesemethode aus kommerziell erhältlichen bzw. einfach darzustellenden Ausgangsverbindungen vorgestellt: 1-Bromo-2-iodobenzol wird in einer Eintopfreaktion in Et<sub>2</sub>O unter Eiskühlung mit frisch hergestelltem *i*-Propylmagnesiumchlorid zunächst zu *o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BrMgCl umgesetzt, das anschließend mit AsPh<sub>2</sub>Br zum gewünschten Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol reagiert. Man erhält Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol nach säulenchromatographischer Reinigung in guter Ausbeute als gelbes Öl, das sich nach kurzer Zeit als gelber Feststoff verfestigen lässt.

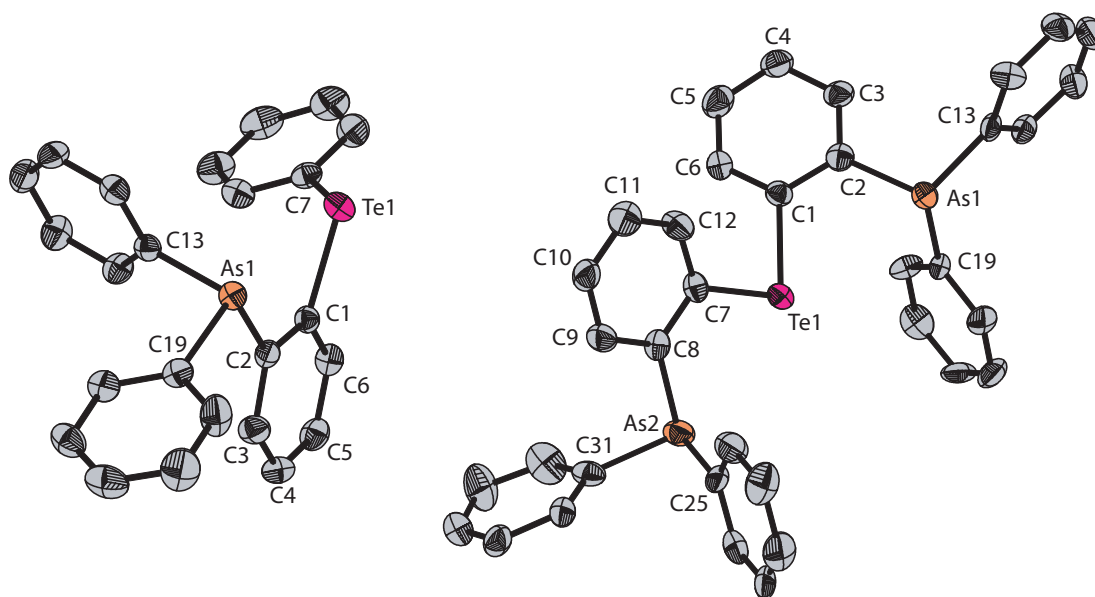
Die anschließende Reaktion zu AsTeB ähnelt der Syntheseroute von Phenyl(2-diphenylphosphanylphenyl)tellan<sup>196</sup>. Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol wird durch Lithierung mittels *sec*-Butyllithium in Anwesenheit von TMEDA in etherischer Lösung und anschließender Reaktion in guter Ausbeute mit Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> zum gewünschten AsTeB umgesetzt.

Wird neben Et<sub>2</sub>O auch THF als Reaktionsmedium verwendet, so kann als zweites Produkt Bis[2-(Diphenylarsino)phenyl]tellan (AsTeAsB) neben AsTeB isoliert werden (siehe Abbildung 6.1). Es scheint, daß AsTeB in Anwesenheit von THF unter den gegebenen Reaktionsbedingungen teilweise durch Dismutation zu AsTeAsB und Ph<sub>2</sub>Te zersetzt wird.



Auf diesen mutmaßliche Dismutationsverlauf deutet ein Resonanzsignal bei  $\delta$  699 ppm für Ph<sub>2</sub>Te im <sup>125</sup>Te NMR Spektrum der Reaktionslösung. Das <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum der schließlich gereinigten Verbindungen zeigt je ein einzelnes Signal bei  $\delta$  650 ppm (AsTeB) und  $\delta$  620 ppm (AsTeAsB). Die Ausbeute von AsTeAsB ist allerdings eher moderat (10–25 %), lässt sich aber durch Variation des Et<sub>2</sub>O/THF-Gemisches und zusätzlich durch die Reaktionszeit steuern. Die beste Ausbeute von AsTeAsB wurde bei einem Gemisch von E<sub>2</sub>O:THF 4:1 und einer Reaktionszeit von 24 h mit etwa 25 % erzielt, während sie in reinem Et<sub>2</sub>O bzw. THF und kurzer Reaktionszeit drastisch sinkt – im übrigen findet in rei-

## 6.2. Ligandensynthese (AsTEB und AsTEASB)



**Abbildung 6.2.:** ORTEP-Darstellung von AsTEB (links) bzw. AsTEASB (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von AsTEB: Te–C1 2,133(3), Te1–C7 2,120(3), As1–C2 1,970(3), As1–C13 1,964(3), As1–C19 1,971(3); C1–Te1–C7 96,13(11), C2–As1–C13 98,88(12), C2–As1–C19 99,31(13), C13–As1–C19 97,35(14); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 5,83(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von AsTEASB: Te1–C1 2,129(6), Te1–C7 2,112(6), As1–C2 1,980(6), As1–C13 1,964(6), As1–C19 1,945(7), As2–C8 1,958(6), As2–C25 1,945(8), As2–C31 1,939(6); C1–Te1–C7 95,8(2), C2–As1–C13 100,0(3), C2–As2–C19 97,9(2), C13–As2–C19 100,1(2), C8–As2–C25 99,2(3), C8–As2–C31 99,3(3), C25–As2–C31 99,1(3); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –11,8(6), Te1–C7–C8–As2 –3,9(6).

nem THF keine Reaktion zu AsTEB statt bzw. ist sie mit vielen Nebenprodukten verbunden.

Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man AsTEB und AsTEASB als orange Öle, die aber durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan in orangen (AsTEB) bzw. hellgelben Nadeln (AsTEASB) kristallisieren. Beide Verbindungen sind zwar als Feststoff an Luft einige Zeit handhabbar, unterliegen aber bereits in Lösung beim Reinigungsprozess, insbesondere beim Umkristallisieren, der Zersetzung bzw. Oxidation, was zu einem farblosen Niederschlag führt. Dieser kann allerdings durch Filtration oder aufgrund seiner Unlöslichkeit in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vom gewünschten AsTEB bzw. AsTEASB leicht abgetrennt werden.

Die Molekülstrukturen von AsTEB und AsTEASB sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Beide Komplexe kristallisieren im monoklinen System (Raumgruppe

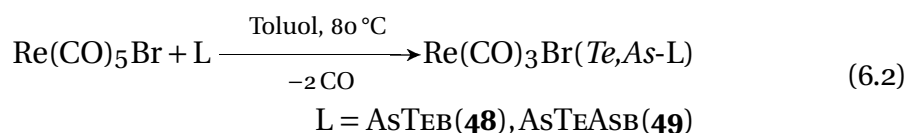
## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

$C_{2/c}$  ( $AsTeB$ );  $P_{21}$  ( $AsTeASB$ )). Dabei beinhaltet die asymmetrische Einheit von  $AsTeASB$  zwei Moleküle, die im Aufbau analog sind, aber deren Bindungslängen und Winkel leicht variieren (in Abbildung 6.2 auf der vorherigen Seite ist nur ein Molekül von  $AsTeASB$  gezeigt; Bindungslängen und Winkel des zweiten Moleküls werden im Folgenden in eckigen Klammern angegeben). Die Konfiguration am Tellur ist gewinkelt mit einem C–Te–C Winkel von  $96.13(11)^\circ$  in  $AsTeB$  bzw.  $95.8(2)^\circ$  [ $94.2(2)^\circ$ ] in  $AsTeASB$ . Mit Ausnahme des Abstandes Te1–C7 von  $AsTeB$  ( $2.120(3) \text{ \AA}$ ) und  $AsTeASB$  ( $2.112(6)$ , [ $2.125(7)$ ]  $\text{ \AA}$ ) sind die Te1–C1- als auch die As–C Bindungslängen beider Verbindungen deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien einer Te–C( $sp^2$ ) ( $2.11 \text{ \AA}$ ) bzw. As–C( $sp^2$ ) Einfachbindung ( $1.92 \text{ \AA}$ ) (siehe Bildtext von 6.2 auf der vorherigen Seite). Die trigonal pyramidale Geometrie um das Arsenatom in  $AsTeB$  und  $AsTeASB$  spiegelt sich in den C–As–C Bindungswinkeln wieder, welche in einem Bereich von  $97.85$ – $100.2^\circ$  liegen, wobei die Phenylringe eine propellerblattartige Stellung zueinander einnehmen. Aufgrund des großen Raumbedarfs der Organylgruppen sind Arsen und Tellur nicht coplanar, besonders bei  $AsTeASB$  (Torsionswinkel: Te1–C1–C2–As1  $5.833(5)^\circ$  ( $AsTeB$ ) vs. Te–C–C–As  $-3.9(6)$  [ $3.9(6)$ ],  $-11.8(6)$  [ $8.9(7)$ ]  $^\circ$  ( $AsTeASB$ )).

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von $AsTeB$ und $AsTeASB$

#### 6.3.1. Rhenium(I) (**48**), (**49**)

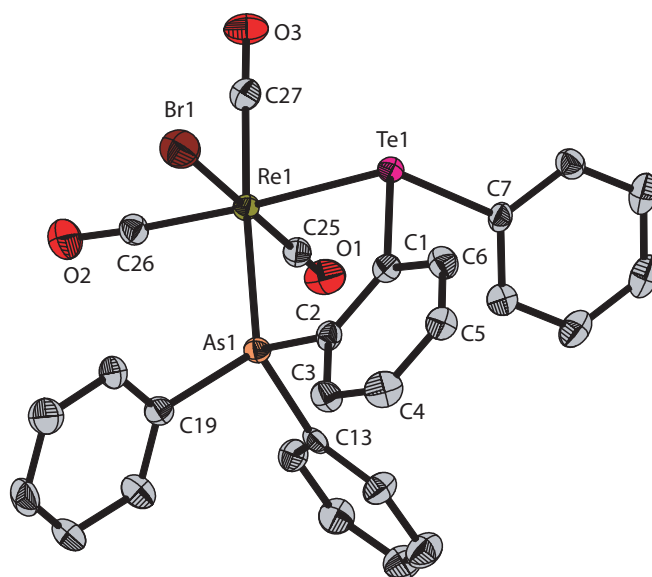
$Re(CO)_5Br$  reagiert mit  $AsTeB$  bzw.  $AsTeASB$  in Toluol bei  $80^\circ C$  unter Abspaltung zweier CO-Liganden zum Komplexotyp  $fac-Re(CO)_3Br(As, Te-L)$  ( $L = AsTeB$  (**48**),  $AsTeASB$  (**49**)).



Im Gegensatz zu **48** ist **49** nur teilweise in Toluol löslich. Schon nach wenigen Stunden fällt bei der Synthese von **49** ein grünlicher Niederschlag an, der durch mehrmaliges Waschen mit Toluol farblos wird. Beide Komplexe sind sehr beständig an Luft und zeigen kaum Zersetzungs- oder Oxidationserscheinungen. Kristalle von **48** bzw. **49** lassen sich durch Überschichten einer Lösung der entsprechenden Komplexverbindung in Toluol oder Dichlormethan mit *n*-Pentan bei  $-10^\circ C$  erhalten.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist für **48** in Abbildung 6.3 auf der nächsten Seite und für **49** in Abbildung 6.4 auf Seite 84 dargestellt. Der

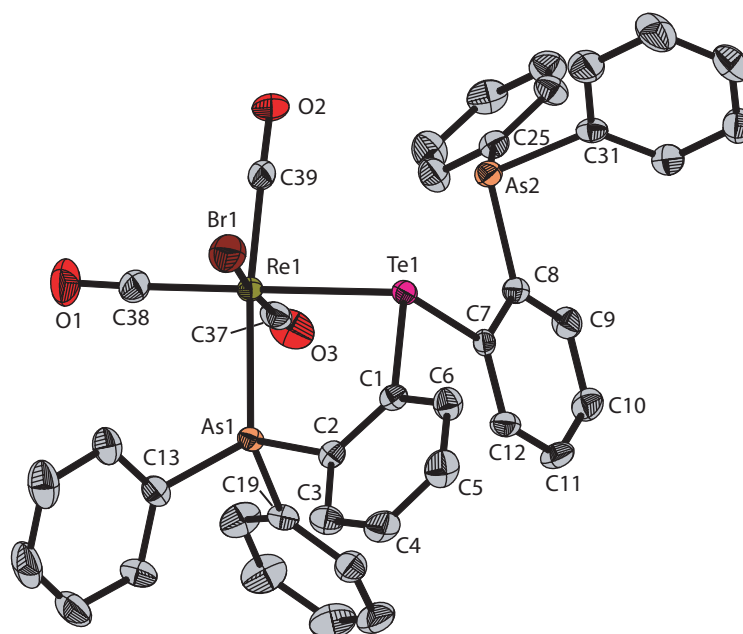
### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB



**Abbildung 6.3.:** ORTEP-Darstellung von **48** im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–Te1 2,7372(8), Re1–As1 2,5575(11), Re1–Br1 2,6086(12), Re1–C25 1,921(8), Re1–C26 1,915(7), Re1–C27 1,946(8); Te1–Re1–As1 83,29(4), Te1–Re1–Br1 79,25(4), As1–Re1–Br1 85,73(4), Re1–Te1–C1 100,26(19), Re1–Te1–C7 110,5(2), Re1–As1–C2 108,9(2), Re1–As1–C13 115,4(2), Re1–As1–C19 123,8(2), C1–Te1–C7 95,5(3); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 6,5(8).

dreizähliger Ligand AsTEASB bindet nur über zwei Koordinationsstellen (Te1, As1) an das Rheniumzentrum von **48**. Somit besitzen **48**, als auch **49** eine oktaedrische Anordnung von einem Bromido-, drei CO- in typischer *fac*-Stellung und dem zweizähligen AsTEB- bzw. AsTEASB-Liganden am Rheniumzentrum. Die Konformation des Fünfring-Metallzyklus kann wie bei allen anderen  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{L})$  Komplexen (L = Ligand) als „Briefumschlag“ beschrieben werden, mit Re1 an der Spitze und einem Interplanarwinkel von  $29,4^\circ$  (**48**) bzw.  $32,5^\circ$  (**49**). Der Torsionswinkel Te–C–C–As von **49** zeigt, dass das Telluratom zum Arsenatom innerhalb des Re1–Te1–C1–C2–As1-Ringes sowie auch zum unkoordinierten  $\text{AsPh}_2$ -Rest nahezu coplanar steht (Te1–C1–C2–As1, Te1–C7–C8–As2:  $-0.44(6)$ ,  $2.77(5)^\circ$  vs. unkoord. AsTEASB:  $-3.9(6)$  [ $3.9(6)$ ],  $-11.8(6)$  [ $8.9(7)$ ]). Der Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 ( $6.5(8)^\circ$ ) von **48** ist nur etwas größer als der im unkoordinierten Liganden AsTEB ( $5.83(4)^\circ$ ). In beiden Komplexen ist die tetraedrische Konfiguration am As1 stark verzerrt (Re–As–C  $108$ – $123^\circ$  (**48**);  $109$ – $121^\circ$  (**49**)) aufgrund der gegenseitigen sterischen Hinderung der Organylreste am As1 bzw. Te1. In **48** bzw. **49** hat Tellur einen Abstand zum Rheniumzentrum von ca.  $2,73 \text{ \AA}$ , der somit zwischen den gemessenen Werten von **27**

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.4.:** ORTEP-Darstellung von **49** im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Re1–Te1 2,7291(7), Re1–As1 2,5506(7), Re1–Br1 2,6124(10), Re1–C37 1,929(7), Re1–C38 1,929(6), Re1–C39 1,927(7); Te1–Re1–As1 83,10(2), Te1–Re1–Br1 77,26(3), As1–Re1–Br1 87,63(3), Re1–Te1–C1 98,71(15), Re1–Te1–C7 108,68(14), Re1–As1–C2 108,59(17), Re1–As1–C13 121,86(18), Re1–As1–C19 116,72(17), C8–As2–C25 100,0(2), C8–As2–C31 99,9(2), C25–As2–C31 101,7(2), C1–Te1–C7 98,2(2); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –0,44(6), Te1–C7–C8–As2 2,77(5).

(2,7131(11) Å) und **40** (2,7495(13) Å) liegt. Re1–As1 (2,55 Å) ist dagegen größer als bei **1** bzw. **31** (2,53 Å), während die Re1–Br1 Bindung von 2,61 Å beider Komplexverbindungen denen von **1** bzw. **31** entspricht (2,61 Å). Der Bisswinkel Te1–Re1–As1 von etwa 83° in beiden Komplexen **48** und **49** zeigt eine gestörte oktaedrische Koordinationssphäre von Re1. Der Winkel Te1–Re1–Br1 von 79,25(4)° (**48**) und 77,26(3)° (**49**) ist wie bei **40** deutlich gestaucht, was hier aber vermutlich auf sterische Gegebenheiten im Kristall zurückzuführen sein könnte.

Das  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum von **48** bzw. **49** zeigt eine neue Resonanz bei tieferem Feld, bei  $\delta$  736 für **48** (unkoord. AsTEB  $\delta$  651 ppm) bzw.  $\delta$  755 ppm für **49** (unkoord. AsTEASB  $\delta$  621 ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **48** und **49** wird das zum Arsenatom (im Falle von **49** das koordinierte Arsenatom) benachbarte H-Atom H<sub>3</sub> mehr oder weniger stark im tieferen Feld bei  $\delta$  8,23 ppm (**48**) (vgl. unkoord. AsTEB  $\delta$  7,48 ppm) bzw.  $\delta$  7,95 ppm (**49**) (vgl. unkoord. AsTEASB  $\delta$  7,49 ppm) detektiert. Auch H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub> werden deutlich entschirmt (+ 0,57, + 0,65 (**48**) und + 0,83, + 0,50 ppm (**49**)), die Protonensignale der Phenylgrup-

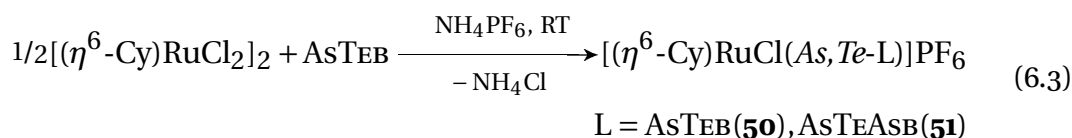


### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

pen am Arsen und Tellur von **48** und **49** spalten teilweise auf, erfahren aber durch die Koordination nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung. Die Protonensignale des unkoordinierten AsPh<sub>3</sub>-Restes von **49** werden dagegen teilweise hochfeldverschoben (bis zu -0,79 ppm). Im <sup>13</sup>C NMR Spektrum ergibt sich aufgrund der durchweg aromatischen C-Signale von AsTEB bzw. AsTEASB ein kompliziertes Muster, besonders im Falle von **49**, so dass die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Signale für die CO-Liganden dagegen sind deutlich und einzeln sichtbar durch die *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>-Anordnung ( $\delta$  190,37, 190,10, 187,91 ppm (**48**);  $\delta$  199,43, 198,21, 198,05 ppm (**49**)). Im IR Spektrum werden die drei unterschiedlichen CO-Valenzschwingungen bei  $\nu$  2032 (A'), 1957 (A') und 1901 cm<sup>-1</sup> (A'') (**48**) bzw. 2025 (A'), 1941 (A') und 1908 cm<sup>-1</sup> (A'') (**49**) detektiert.

#### 6.3.2. Ruthenium(II) (**50**), (**51**)

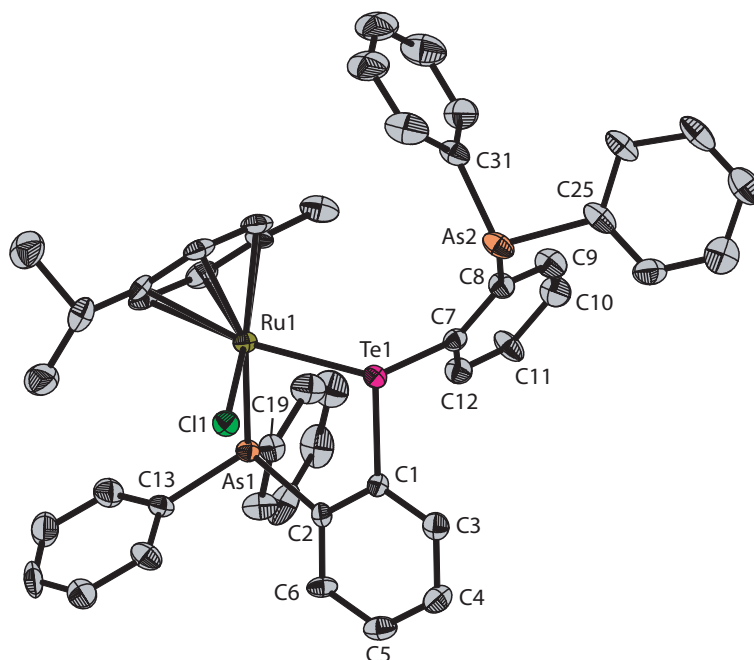
Bei der Umsetzung von AsTEB bzw. AsTEASB mit  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  in Anwesenheit von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Dichlormethan bilden sich nach etwa 24 h Reaktionszeit die Komplexverbindungen  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{As}, \text{Te-L})]\text{PF}_6$  (L = AsTEB (**50**), AsTEASB (**51**)).



Im <sup>125</sup>Te NMR Spektrum der isolierten Komplexe misst man ein Signal bei  $\delta$  1176 (**50**) bzw. 904 ppm (**51**) und somit deutlich im tieferen Feld als jene der unkoordinierten Liganden. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **50** bzw. **51** ist vergleichbar mit den Spektren von **48** bzw. **49**. Auch hier wird das Signal für H<sub>3</sub> mehr oder minder stark entschirmt und im tieferen Feld bei  $\delta$  7,96 (**50**) bzw. 7,69 ppm (**51**) detektiert. Die Protonensignale des unkoordinierten AsPh<sub>3</sub>-Restes von **51** werden wie bei **49** teilweise hochfeldverschoben. Die <sup>13</sup>C NMR Spektren zeigen analog zum Rheniumkomplex von AsTEB und AsTEASB (**48**, **49**) ein kompliziertes Muster, in dem die Signale nicht eindeutig identifizierbar sind.

Beide Verbindungen kristallisieren in hellroten Kristallblöcken bei Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **50** bzw. **51** in Dichlormethan. Allerdings verölen die Kristalle von **50** schnell, sodass nur von **51** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. In Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite ist die Molekülstruktur von **51** abgebildet, **51** kristallisiert im triklinen System, Raumgruppe  $P\bar{1}$ . An das Rutheniumzentrum bindet AsTEASB nur zweizählig. Ein Chlorido- und der *p*-Cymol-Ligand komplettieren die oktaedrische

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.5.:** ORTEP-Darstellung von **51** im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru1–Te1 2,6192(11), Ru1–As1 2,4160(11), Ru1–Cl1 2,419(2); Te1–Ru1–As1 85,65(4), Te1–Ru1–Cl1 76,41(6), As1–Ru1–Cl1 83,65(6), Ru1–Te1–C1 99,7(2), Ru1–Te1–C7 112,3(2), Ru1–As1–C2 110,0(2), Ru1–As1–C13 115,8(2), Ru1–As1–C19 120,6(2), C8–As2–C25 96,3(3), C8–As2–C31 99,4(4), C25–As2–C31 100,7(4), C1–Te1–C7 94,8(3); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 12,0(9), Te1–C7–C8–As2 3,3(9).

Koordinationssphäre. Diese wird durch den großen Raumbedarf des *p*-Cymol-Liganden und des  $\text{AsPh}_2$ -Restes von  $\text{AsTeAsB}$  im Kristall dominiert. Der Winkel Te1–Ru1–Cl1 ist mit  $76,41(6)^\circ$  extrem klein, auch die Winkel Te1–Ru1–As1 ( $85,65(4)^\circ$ ) und As1–Ru1–Cl1 ( $83,65(6)^\circ$ ) sind deutlich kleiner als die in einem idealen Oktaeder. Die tetraedrische Konfiguration um das koordinierte Arsenatom ist ebenfalls deutlich verzerrt (Ru1–As1–C  $115,8(2)$ ,  $120,6(2)$ ,  $96,3(3)^\circ$ ), die pyramidale Anordnung der Organylreste um das unkoordinierte Arsenatom ist dagegen mit  $\text{AsTeAsB}$  vergleichbar (C–As2–C Winkel um die  $99^\circ$ ). Die „Briefumschlag“-Konformation des Fünffing-Metallazyklus wird stark verdrillt, da im Gegensatz zu **49** das Telluratome wegen der sterischen Hinderung der Organylreste am Tellur sowie am Ruthenium deutlich aus der Ligandenebene ausweichen muss; der Torsionswinkel ist allerdings vergleichbar mit dem im unkoordinierten  $\text{AsTeAsB}$  (Te1–C1–C2–As1  $12,0(9)^\circ$  (**50**) vs.  $-11,8(6)^\circ$  ( $\text{AsTeAsB}$ )). Der Bindungsabstand Ru1–Te1 von  $2,692(11)$  Å ist etwas größer als in **11** ( $2,6037(8)$  Å), Ru1–As1 ( $2,4160(11)$  Å), liegt im Bereich zwischen **2** ( $2,400$  Å) und **19** ( $2,4361(8)$  Å).

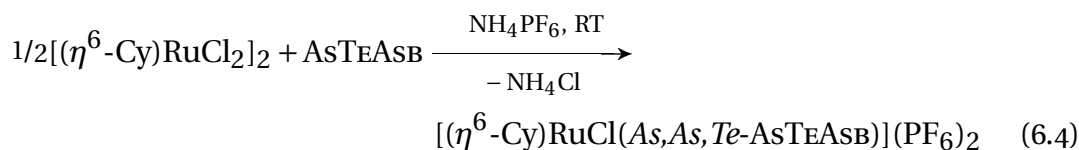
### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

Der Abstand des Chloridoliganden zum Rutheniumzentrum (2,419(2) Å) ist allerdings größer als in den bereits beschriebenen Ruthenium(II)-Komplexen **2**, **11** und **19**.

Im Kristall liegen die Moleküle in dimeren Einheiten vor. Jeweils ein Phenylring des koordinierten Arsenatoms bildet eine schwache  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zum unkoordinierten Te(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)As-Gerüst des anderen Moleküls aus. Die beiden fast parallel stehenden Ringebenen (Abweichung ca. 9,34°) haben einem Abstand von etwa 3,94 Å zueinander.

Wird AsTEASB mit  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$  und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Dichlormethan mehrere Tage unter leichter Wärmeeinwirkung (30 °C) gerührt, so zeigt das <sup>125</sup>Te NMR Spektrum der Reaktionslösung neben den Signal von **51** ( $\delta$  904 ppm) eine neue Resonanz bei 880 ppm (Verhältnis 2:1). Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum kann man neben den Protonensignalen von **51** weitere Signale erkennen, die im selben Verhältnis zu den Signalen von **51** stehen wie die beiden Signale im <sup>125</sup>Te NMR Spektrum. Allerdings überlappen diese teilweise mit den Protonensignalen von **51**. Ein Versuch, die beiden Komplexverbindungen säulenchromatographisch zu trennen (Laufmittel CHCl<sub>2</sub>:*n*-Hexan 1:9) scheiterte an der Luft- und Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe. Auch die üblichen Kristallisationsmethoden, sowie der Versuch, die Reaktionsbedingungen zu variieren (Toluol als Reaktionsmedium und schrittweise Erhöhung der Temperatur auf 80 °C) brachten keinen Erfolg.

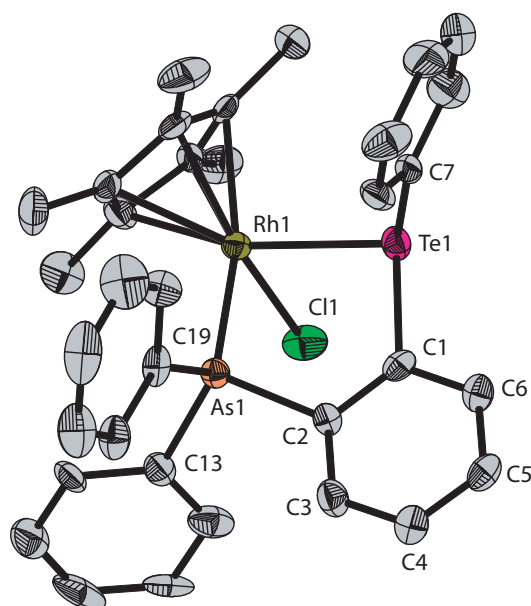
Man kann nur vermuten, dass es sich bei dem „Nebenprodukt“ um den Komplex  $[(\eta^6\text{-Cy})\text{RuCl}(\text{As},\text{As},\text{Te-AsTEASB})](\text{PF}_6)_2$  handelt, bei dem auch das zweite Arsenatom an Ruthenium bindet und somit AsTEASB dreizählig fungiert (vgl. Schema 6.4).



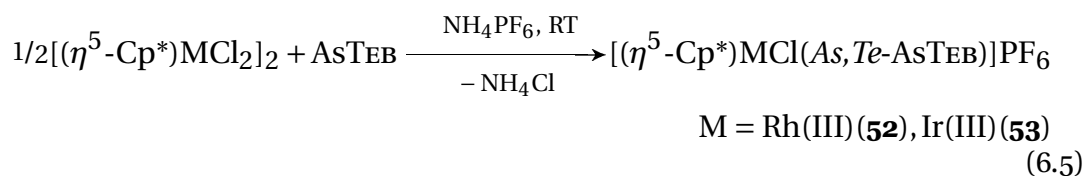
#### 6.3.3. Rhodium(III) (**52**), (**55**, **56**) und Iridium(III) (**53**), (**54**)

Die Reaktion von AsTEB mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  (M = Rh(III), Ir(III)) in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt in beiden Fällen nur in Anwesenheit von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zu einer quantitativen Umsetzung zu  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}(\text{As},\text{Te-AsTEB})]\text{PF}_6$  (M = Rh(III) (**52**), Ir(III) (**53**)). Die Verbindungen werden als rotes (**52**) bzw. gelbes Öl (**53**) erhalten, das sich nach einiger Zeit im Vakuum verfestigt. Unter Luftfeuchtigkeit zersetzen sich beide Verbindungen bereits nach wenigen Tagen.

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.6.:** ORTEP-Darstellung von **52** im Kristall. Wasserstoffatome,  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion und *n*-Pentan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–Te1 2,603(3), Rh1–As1 2,407(6), Rh1–Cl1 2,409(18); Te1–Rh1–As1 87,89(3), Te1–Rh1–Cl1 78,38(1), As1–Rh1–Cl1 84,88(2), Rh1–Te1–C1 98,92(12), Rh1–Te1–C7 111,16(15), Rh1–As1–C2 110,13(10), Rh1–As1–C13 114,95(15), Rh1–As1–C19 120,53(2), C1–Te1–C7 95,66(2); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –27,30(2).



Für **52** findet man im  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum ein Dublett bei  $\delta$  887 ppm, mit einer  $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplungskonstante von 103 Hz, die mit der  $^1J_{\text{TeRh}}$ -Kopplung von **29** (102 Hz) vergleichbar ist. Das  $^{125}\text{Te}$  NMR Signal von **53** wird bei  $\delta$  821 ppm detektiert. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren beider Komplexverbindungen sind analog und zeigen einen vergleichbaren Einfluss auf die Signale des Liganden AsTeB durch Komplexierung, analog zu **48** und **50**.

Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **52** bzw. **53** in Dichlormethan scheidet sich in beiden Fällen ein Öl ab, aus dem nach mehreren Wochen feine Kristallnadeln wachsen. Beide Verbindungen kristallisieren jedoch nicht isotyp. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

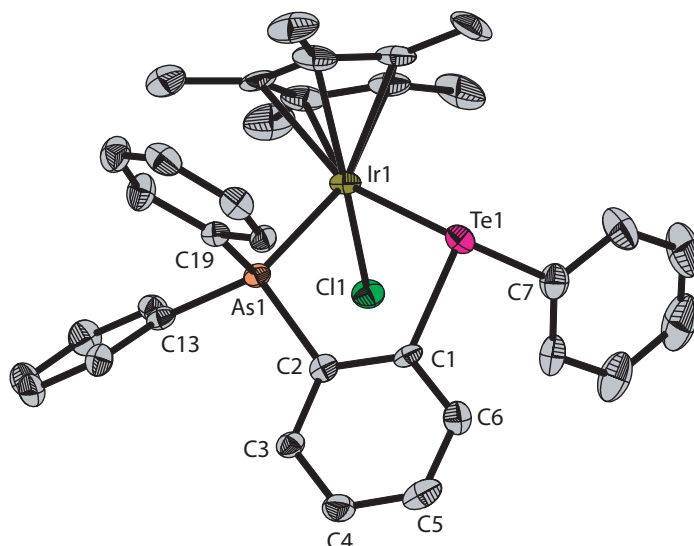
ergibt für **52** ein monoklines System, Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$  und einem  $n$ -Pentan als Solvens, während **53** in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$  kristallisiert.

Die Molekülstrukturen von **52** bzw. **53** sind in den Abbildungen 6.6 auf der vorherigen Seite und 6.7 auf der nächsten Seite wiedergegeben. Die Metallzentren sind oktaedrisch von einem zweizählig gebundenen AsTEB-, einem Chlorido- und dem Cp\*-Liganden koordiniert. Die Abstände M1–Te1 von 2,603(3) Å (**52**) bzw. 2,5853(6) Å (**53**) sind etwas bzw. deutlich kürzer als die in den analogen Komplexverbindungen: Rh1–Te1 2,6371(10) Å (**29**), 2,6071(4) Å (**42**); Ir1–Te1 2,6285(8) Å (**4**), 2,6272(11) Å (**30**). Der Abstand von Arsen zum Iridiumzentrum von **53** (Ir1–As1 2,4011(6) Å) liegt zwischen denen von **5** bzw. **35** (ca. 2,39 Å) und **22** (2,4197(9) Å), während Rh1–As1 (2,407(6) Å) in **52** im Vergleich deutlich kürzer ist als die entsprechenden Abstände in den anderen arsenhaltigen Rhodium(III)-Komplexen (**20** (2,4264(7) Å), **34** (2,4167(9) Å)). Die Länge der M1–Cl1 Bindung von 2,409(2) Å (**52**) bzw. 2,3926(13) Å (**53**) ist dagegen vergleichbar mit denen der entsprechenden Komplexe von Rhodium(III) bzw. Iridium(III). Die oktaedrische Koordinationssphäre des Metallzentrums in **52** stärker verzerrt als in **53**. Der Te1–Rh1–Cl1 Winkel von 78,38(1)° ist deutlich kleiner als Te1–Ir1–Cl1 (90,31(4)). Demgegenüber ist der Bisswinkel Te1–Ir1–As1 (84,670(9)°) von **53** mehr gestaucht als der von **52** (Te1–Rh1–As1 87,89(3)°).

Die Unterschiede beider Komplexverbindungen liegen vor allem in der Geometrie der Chelatringe. Der Fünfring-Metallazyclus von **52** ist fast planar (Interplanarwinkel 0,13°), wenn auch deutlich verzerrt (Torsionswinkel Te1–Cl1–C2–As1 –7,30(2)°). Der Chelatring von **53** besitzt dagegen die typische „Briefumschlag“-Konformation. Diese ist aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkung im Kristall von **53** kaum verdrillt. Tellur und Arsen liegen fast coplanar zueinander (Torsionswinkel Te1–Cl1–C2–As1 –2,1(5)°).

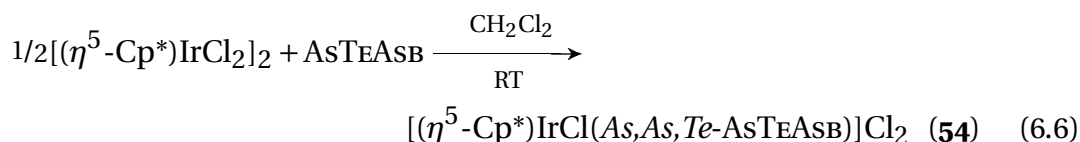
Die Reaktion von AsTEASB mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  (M = Rh(III), Ir(III)) in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Spaltung des chlorverbrückten Dimers  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  mit anschließender Koordination von AsTEASB gelingt auch ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Das  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal bei  $\delta$  1017 ppm und damit wesentlich im tieferen Feld als das des unkoordinierten Liganden AsTEASB ( $\delta$  621 ppm). Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist wesentlich einfacher strukturiert als die Spektren von **49** bzw. **51**. Alle Signale werden mehr oder minder tieffeldverschoben. Die zum jeweiligen Arsenatom benachbarten H-Atome (H3 und H9) werden isochron bei  $\delta$  8,73 ppm detektiert. Auch die entsprechenden Signale von H4/H10, H5/H11 und H6/H12 sind isochron und nicht wie bei **49** und **51** durch die unterschiedliche Umgebung beider AsPh<sub>2</sub>-Reste

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



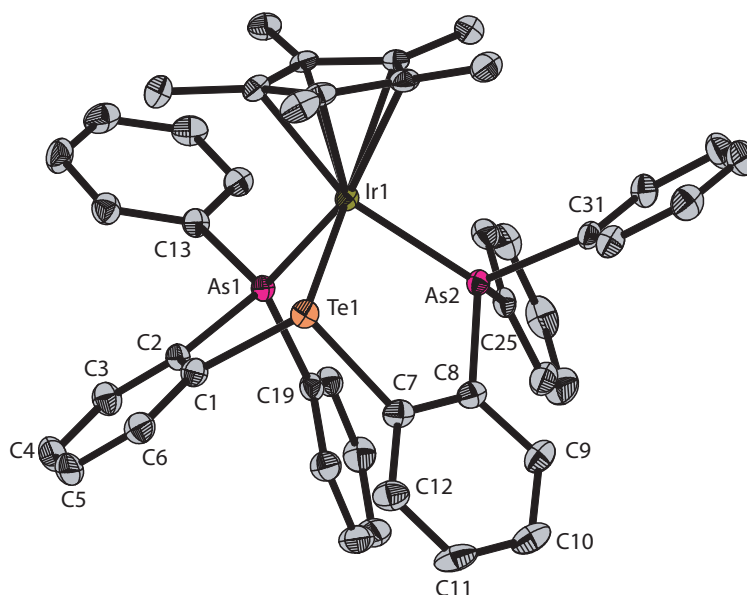
**Abbildung 6.7.:** ORTEP-Darstellung von **53** im Kristall. Wasserstoffatome und  $\text{PF}_6^-$ -Gegenanion sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1–Te1 2,5853(6), Ir1–As1 2,4011(6), Ir1–Cl1 2,3926(13); Te1–Ir1–As1 84,670(19), Te1–Ir1–Cl1 90,31(4), As1–Ir1–Cl1 86,82(4), Ir1–Te1–Cl1 98,45(14), Ir1–Te1–C7 105,40(15), Ir1–As1–C2 107,52(14), Ir1–As1–C13 118,24(15), Ir1–As1–C19 101,9(2), Cl1–Te1–C7 96,9(2); Torsionswinkel Te1–Cl1–C2–As1 –2,1(5).

aufgespalten. Im Gegensatz zu **49** und **51** bindet AsTeASB im Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{As},\text{As},\text{Te-AsTeASB})\text{Cl}_2]$  (**54**) dreizählig an das Iridiumzentrum.

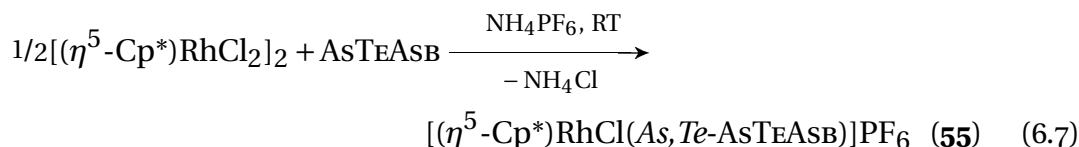


Im Gegensatz zum o. g. Iridium(III)-Komplex reagiert der analoge Rhodium(III)-Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  ohne Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  nicht quantitativ mit AsTeASB. Das  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta$  876 ppm mit einer  $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplungskonstanten von 58 Hz, die damit deutlich kleiner als bei **52**, aber vergleichbar mit **42** (43 Hz) ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des isolierten Produktes ähnelt wieder den Spektren von **49** und **51**. Im Massenspektrum wird ein Signal bei  $m/z = 1012$  gemessen, was für den Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(\text{As},\text{Te-AsTeASB})\text{PF}_6]$  (**55**) spricht, bei dem AsTeASB nur zweizählig an das Metallzentrum bindet (vgl. Schema 6.7 auf der nächsten Seite).

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

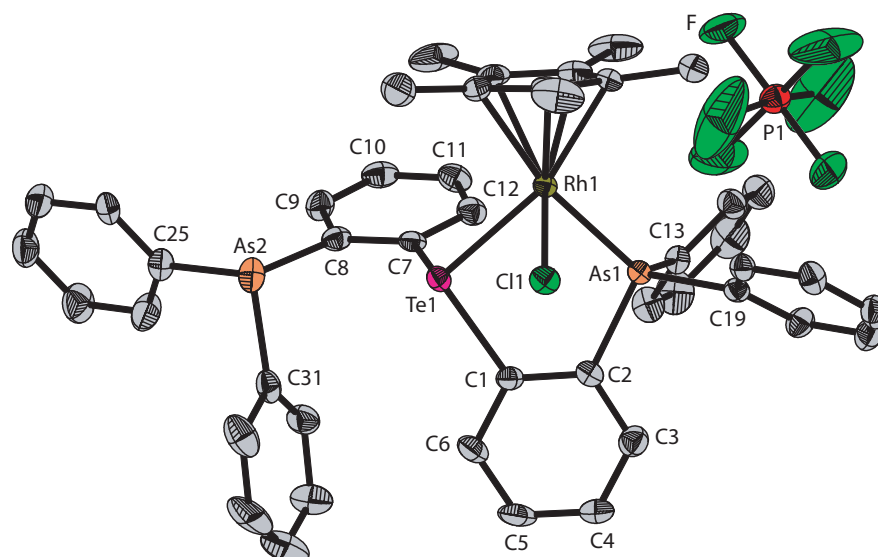


**Abbildung 6.8.:** ORTEP-Darstellung von **54** im Kristall. Wasserstoffatome und die beiden  $\text{Cl}^-$ -Gegenanionen sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1–Te1 2,5742(6), Ir1–As1 2,4464(8), Ir1–As2 2,4153(6); Te1–Ir1–As1 86,06(3), Te1–Ir1–As2 88,36(3), Ir1–Te1–C1 98,97(9), Ir1–Te1–C7 98,96(9), Ir1–As1–C2 108,22(10), Ir1–As1–C13 114,97(10), Ir1–As1–C19 124,39(10), Ir1–As2–C8 109,55(11), Ir1–As2–C25 115,55(10), Ir1–As2–C31 117,65(10), C1–Te1–C7 96,87(13); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 5,0(4), Te1–C7–C8–As2 –11,0(4).



Einkristalle beider Komplexe, geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse, bilden sich schon nach wenigen Stunden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **54** bzw. **55**. Sie kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$  (**54**) bzw. 2 (**55**). Die Strukturaufklärung von **54** in Abbildung 6.8 bestätigt, dass AsTEASB als dreizähliger Ligand fungiert. Der zweifach positiv geladene Komplex wird durch zwei Chlorid-Gegenanionen ausgeglichen. Demgegenüber bindet AsTEASB nur zweizählig an das Rhodiumzentrum von **55**, so dass ein Chlorido- und der Cp\*-Ligand die oktaedrische Koordinationssphäre komplettieren (siehe Molekülstruktur in Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite). Im Kristall von **54** kommt es zusätzlich zu einer intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Phenylgruppen der beiden Arsane (Ring zu

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.9.:** ORTEP-Darstellung von **55** im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1–Te1 2,6002(9), Rh1–As1 2,4374(9), Rh1–Cl1 2,4178(12); Te1–Rh1–As1 87,05(4), Te1–Rh1–Cl1 80,29(3), As1–Rh1–Cl1 83,97(4), Rh1–Te1–C1 98,67(11), Rh1–Te1–C7 106,27(10), Rh1–As1–C2 107,00(12), Rh1–As1–C13 123,10(11), Rh1–As1–C19 117,38(12), C8–As2–C25 101,18(17), C8–As2–C31 97,94(16), C25–As2–C31 98,35(18), C1–Te1–C7 101,38(15); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –3,8(4), Te1–C7–C8–As2 –9,9(4).

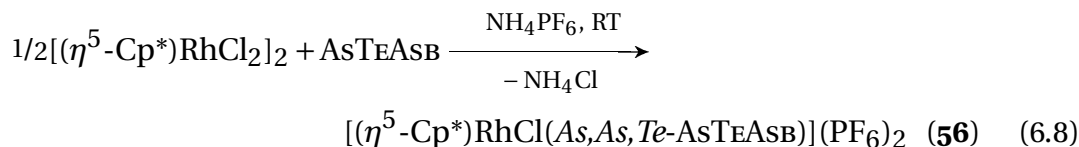
Ring Abstand ca. 3,70 Å zwischen Phenylgruppen beginnend mit C19 und C25; in Abbildung 6.8 auf der vorherigen Seite nicht gezeigt). Die beiden Bisswinkel Te1–Ir1–As<sub>n</sub> (n = 1, 2) von **54** sind mit 86,06(3) und 88,36(3)° trotz der Bildung von zwei Fünfring-Metallzyklen deutlich größer als bei **53** (84,670(19)°), während die Bisswinkel Te1–Rh1–As1 von **55** und **52** etwa gleich groß sind (87°). Der Fünfring-Metallazyklus von **55** zeigt eine deutliche, aber verzerrte „Briefumschlag“-Konformation mit einem Interplanarwinkel von 31,49° und einem Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 von –9,9(4)°. Die Konformationen der beiden Chelatringe von **54** sind dagegen unterschiedlich. Ein Chelatring zeigt die typische, kaum verzerrte „Briefumschlag“-Konformation mit einem Interplanarwinkel von 28,34° und einem Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 von –3,8(4)°, während der zweite Chelatring fast planar ist (Te1–C7–C8–As2 –9,9(4)). Dadurch wird eine günstige Stellung der Phenylringe und die Bildung von zwei Metallzyklen gewährleistet. Der Abstand Rh1–Te1 (2,6002(9) Å) von **55** ist vergleichbar mit dem in **52** (2,6030(3) Å), während Rh1–As1 (2,4374(9) Å) und Rh1–Cl1 (2,4178(12) Å) deutlich größer als bei **52** sind (Rh1–As1 2,407(6), Rh1–Cl1



### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

2,409(2) Å). Das gleiche Phänomen zeigt sich auch für die Abstände Ir1–Te1 (2,5742(6)) und Ir1–As (2,4464(8) Å, 2,4153(6) Å) von **54** im Vergleich zu **53** (Ir1–Te1 2,5853, Ir1–As1 2,4011 Å).

Wird AsTEASB mit  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Dichlormethan mehrere Tage unter leichter Wärmeeinwirkung (30 °C) gerührt, so färbt sich die anfangs rote Lösung von **55** zunehmend leuchtend orange. Das Dublett bei 876 ppm im  $^{125}\text{Te}$  NMR Spektrum von **55** ist verschwunden, während ein geringfügig tief-feldverschobenes Dublett bei  $\delta$  920 ppm mit einer etwas größeren  $^{125}\text{Te}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplungskonstanten (64 Hz) als bei **55** (57 Hz) auftaucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des isolierten hellorangenen Feststoffs ähnelt nun dem von **54**. Die Protonensignale H3/H9, H4/H10, H5/H11 und H6/H12 werden isochron detektiert. Alle Signale erfahren eine mehr oder weniger starke Tieffeldverschiebung. Anscheinend bildet sich nach längerer Reaktionszeit der zur Iridiumverbindung **54** analoge Komplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}(\text{As},\text{As},\text{Te-AsTEASB})](\text{PF}_6)_2$  (**56**).



Beim Überschichten einer Lösung von **56** in Dichlormethan mit *n*-Pentan bei –10 °C bilden sich orangefarbene Kristallplättchen, die beim Versuch, sie röntgenographisch zu untersuchen, schnell verölen, sodass bislang keine Molekülstruktur von **56** bestimmt werden konnte.

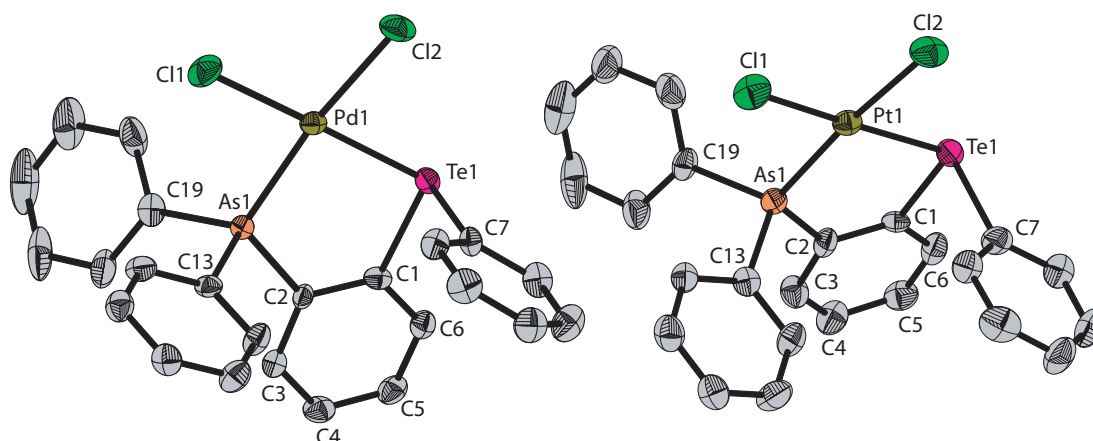
#### 6.3.4. Palladium(II) (**57**, **59**, **60**), (**61**, **63**) und Platin(II) (**58**), (**62**, **64**)

Die Reaktion von AsTEB mit wasserfreiem  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{PtCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt, auch bei Überschuss an AsTEB, stets den neutralen Komplex  $\text{MCl}_2(\text{As},\text{Te-AsTEB})$  (M = Pd(II) (**57**), Pt(II) (**58**)) mit nur einem zweizähligen AsTEB-Liganden. Beide Komplexe sind teilweise löslich in chlorierten Lösungsmitteln, sodass bei der Reaktion nach etwa 6 h ein gelber (**57**) bzw. farbloser Niederschlag (**58**) anfällt.



Ihre NMR-Spektren ähneln denen der bereits diskutierten Komplexverbindungen mit AsTEB. Da **57** bzw. **58** in Toluol und Benzol praktisch unlöslich sind

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.10.:** ORTEP-Darstellung von **57** (links) und **58** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **57**: Pd1–Te1 2,4951(8), Pd1–As1 2,3223(8), Pd1–Cl1 2,3338(16), Pd1–Cl2 2,3573(15); Te1–Pd1–As1 89,60(2), Te1–Pd1–Cl2 84,99(11), As1–Pd1–Cl1 89,26(4), Cl1–Pd1–Cl2, 96,19(6), Pd1–Te1–Cl1 100,19(14), Pd1–Te1–C7 99,25(14), Pd1–As1–C2 110,70(14), Pd1–As1–C13 111,40(13), Pd1–As1–C19 118,51(16), C1–Te1–C7 93,85(17); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 5,2(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **58**: Pt1–Te1 2,4873(9), Pt1–As1 2,3184(10), Pt1–Cl1 2,327(2), Pt1–Cl2 2,349(2); Te1–Pt1–As1 90,18(3), Te1–Pt1–Cl2 86,98(6), As1–Pt1–Cl1 90,67(6), Cl1–Pt1–Cl2 92,23(9), Pt1–Te1–Cl1 99,40(19), Pt1–Te1–C7 100,3(2), Pt1–As1–C2 110,6(2), Pt1–As1–C13 110,9(2), Pt1–As1–C19 118,2(2), C1–Te1–C7 93,4(3); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 5,0(8)

und nur eine geringe Löslichkeit in deuteriertem Chloroform bzw. Dichlormethan besteht, konnten keine  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektren gemessen werden.

Kristalle beider Verbindungen lassen sich durch Überschichten der Reaktionslösungen von **57** bzw. **58** in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten, die isotyp im monoklinen System, Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  kristallisieren. Jeweils zwei Moleküle zeigen in der Elementarzelle  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einem Phenylring am Arsenatom und einem Phenylring am Telluratome des benachbarten Moleküls. In Abbildung 6.10 sind die Molekülstrukturen von **57** und **58** gezeigt. Im Bildtext sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel beider Komplexverbindungen aufgeführt. Das Metallzentrum ist nahezu ideal quadratisch-planar von einem zweizähnig koordinierten AsTEB und zwei *cisoid* zueinander stehenden Chloridoliganden umgeben. Lediglich der Winkel Te1–M1–Cl2 (M = Pd(II), Pt(II)) wird auf  $84,99(11)^\circ$  (**57**) bzw.  $86,98(6)^\circ$  (**58**) gestaucht. Der Fünfring-Metallazyklus der Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindung ist planar und wird nur leicht verdrillt. Der Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 von etwa  $5^\circ$  ist nur geringfügig kleiner als der des unkoordinierten

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTeASB

nierten Liganden (5,83(4)°). Die Abstände der Chloridoliganden zum Metallzentrum sind aufgrund der ihnen gegenüberliegenden unterschiedlichen Donoratome verschieden (M1–Cl 2,3338(16), 2,3573(15) Å (**57**); 2,327(2), 2,349(2) Å (**58**)), aber mit tellurhaltigen Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Komplexen mit *cis*-konfigurierten Chloridoliganden vergleichbar<sup>107,180–182</sup> (siehe auch **44**: Pd1–Cl1 2,3244(15), 2,3662(12) Å). Die M1–As1 Bindungen (2,3223(8) Å, **57**; 2,3184(10) Å, **58**) sind größer als die M1–As1 Abstände der Palladium(II)- **36** (2,2944(5) Å) bzw. **6** (2,2973(5) Å) bzw. Platin(II)-Verbindung **7** (2,2961(5) Å). Der Abstand M1–Te1 von 2,4951(8) Å (**57**) bzw. 2,4873(9) Å (**58**) ist ebenfalls nicht ungewöhnlich für Komplexe mit *cis*-konfigurierten Chloridoliganden<sup>107,180–182</sup>.

Der Versuch, auch die Komplexe [M(As,Te-AsTEB)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd(II), Pt(II)) zu erhalten, an denen zwei AsTEB-Liganden an das Metallzentrum koordinieren, gelang mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> nicht. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ist wie im Falle von PAsCH (vgl. **38** und **39** im Abschnitt 5.3.4 auf Seite 64) wahrscheinlich zu schwach, um die Chloridoliganden abzuspalten.

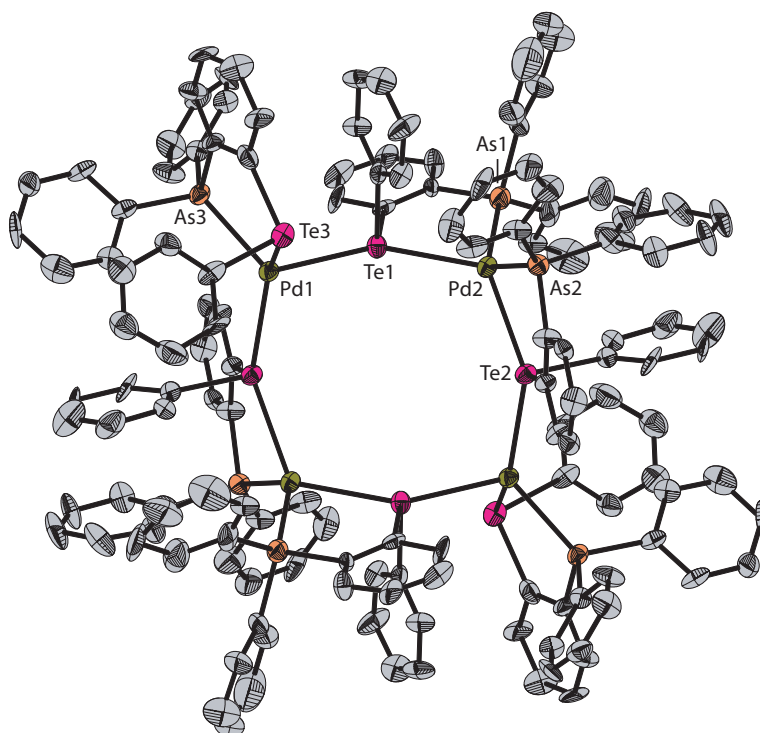
Stattdessen wird AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> unter Lichtausschluß zur Reaktionslösung von AsTEB und PdCl<sub>2</sub> in Dichlormethan hinzugegeben\*. Schon nach kurzer Zeit fällt bei der Reaktion ein gräulicher Niederschlag aus. Dieser wird von der hellgelben Reaktionslösung abgetrennt und verworfen. Die gelbe Lösung wird mit *n*-Pentan überschichtet, wobei nach etwa zwei Wochen kleine farblose Kristallblöcke entstehen.

In Abbildung 6.11 auf der nächsten Seite ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zu sehen. Bemerkenswerterweise entsteht nicht wie vermutet der Komplex [Pd(As,Te-AsTEB)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sondern ein Achtring aus alternierenden Palladium-Telluratomen (siehe Abbildung 6.11 auf der nächsten Seite). Insgesamt sind sechs chelatisierende AsTEB-Liganden in den Komplex mit einbezogen. Vier Liganden bilden über Tellur den Achtring mit Palladium (verbrückende AsTEB-Liganden), während zwei weitere Liganden ausserhalb des Ringes an je ein ringbildendes Palladium gebunden sind (AsTEB-Chelatliganden). Der kationische Komplex kristallisiert mit vier Triflatanionen (in der Abbildung nicht gezeigt), womit sich formal die Komplexverbindung [Pd<sub>4</sub>(As,Te-AsTEB)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**59-Pd**) ergibt.

Der Datensatz von **59-Pd** ist relativ schlecht. Höchstwahrscheinlich ist *n*-Pentan mit auskristallisiert, was aus dem Datensatz „herausgeschnitten“ wurde, da eine Verfeinerung nicht möglich war. **59-Pd** besitzt ein Inversionszentrum im Pd–Te-Achtring, also C<sub>i</sub>-Symmetrie (Te = Te'). Betrachtet man die Molekülstruktur von **59-Pd**, so kommt auf jedes Palladiumatom nur ein Triflatanion. Jedes Palladiumatom ist nicht mehr quadratisch-planar von seinen Li-

\* mit PtCl<sub>2</sub> ist überraschenderweise keine Reaktion zu beobachten

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

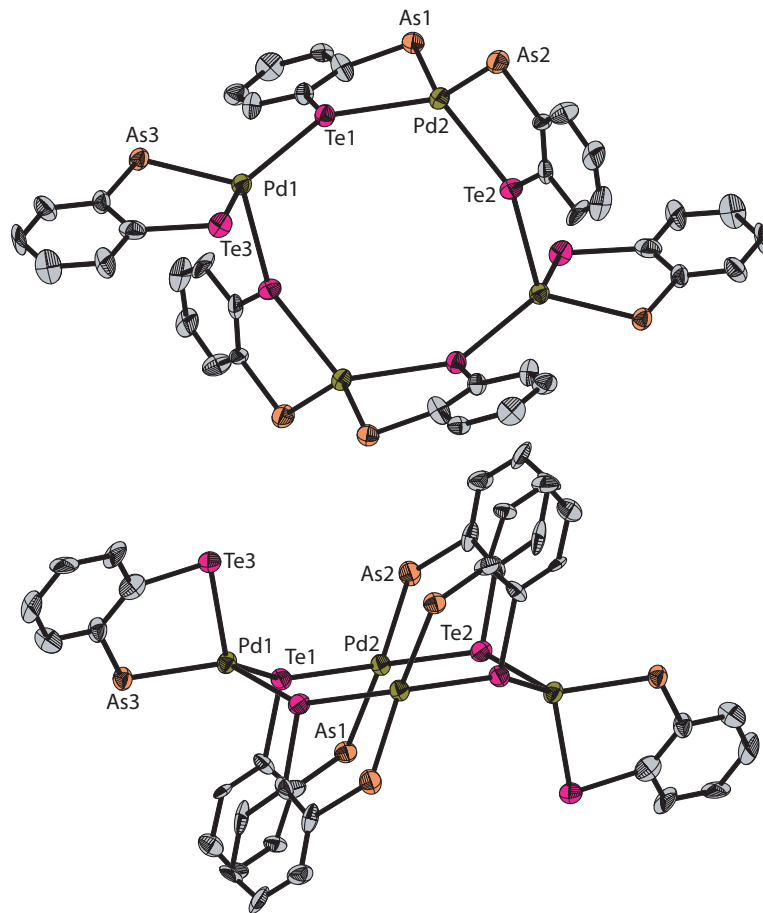


**Abbildung 6.11.:** ORTEP-Darstellung von **59** im Kristall. Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–Te1 2,8195(17), Pd1–Te1' 2,7468(14), Pd2–Te1 2,8088(13), Pd2–Te2 2,8164(14), Pd1–Te3 2,8232(15), Pd2–As1 2,572(2), Pd2–As2 2,5865(18), Pd1–As3 2,5632(17); Te3–Pd1–As3 85,09(5), Te1–Pd2–As1 83,16(6), Te2–Pd2–As2 82,34(5), Te1–Pd1–Te1' 105,58(4), Te1–Pd2–Te2 119,71(5) Pd1–Te1–Pd2 146,76(4), Pd2–Te2–Pd1' 746.02(4) (Identität der Palladiumatome wird im Unterkapitel „Nachtrag“ geklärt).

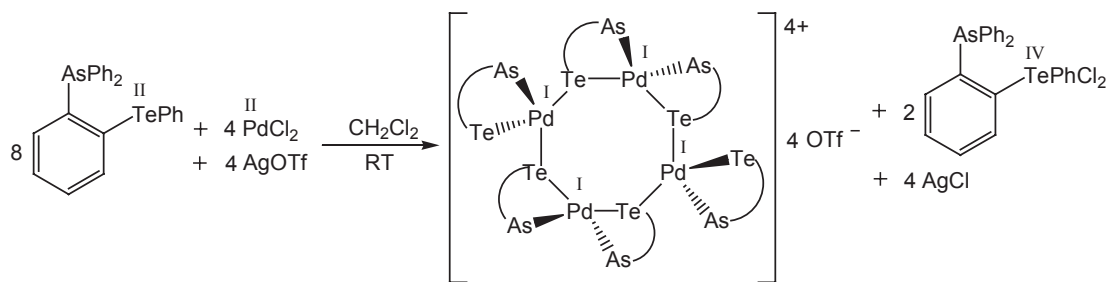
ganden umgeben, wie man für Palladium(II) erwarten würde, sondern verzerrt tetraedrisch, mit einem Te–Pd–Te Ringwinkel von 119,71(5) und 105,58(4)°. Der Achtring besitzt auch nicht die klassische „Kronen“-Form, sondern ist eher abgeflacht mit einer leichten Abwinkelung der Palladiumspitzen zu den extern koordinierten AsTEB-Liganden (Pd1, Pd1', siehe vereinfachte Darstellung von **59-Pd** in Abbildung 6.12 auf der nächsten Seite). Die Pd–Te Abstände sind gegenüber einer typischen Pd(II)–Te-Bindung (2,4–2,6 Å) stark verlängert (2,747–2,823 Å).

Ähnliche Palladium-Tellur-Ringe sind bereits bekannt. 1990 beschrieb erstmals W. LEVASON die Darstellung des Palladium-Tellur-verknüpften Achtrings  $[\text{Pd}(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{TeMe})\text{Te})\text{I}]_4$  durch Erhitzen von  $\text{PdI}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{TeMe})_2$  in DMSO unter Abspaltung einer Methylgruppe am MeTe-Rest<sup>199</sup>. Diese Komplexverbindung zeigt die typische Kronenkonformation des Ringes mit quadratisch-

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTeASB



**Abbildung 6.12.:** Vereinfachte ORTEP-Darstellung von **59** aus zwei Perspektiven.



**Abbildung 6.13.:** Vermutete Redoxreaktion bei der Umsetzung von AsTEB mit PdCl<sub>2</sub> in Anwesenheit von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> zu **59-Pd**.

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

planar koordinierten Palladiumzentren. Es sind auch ähnliche Ringgeometrien wie die von **59-Pd** beschrieben<sup>200–204</sup>. Sie zeigen allerdings die klassische quadratisch-planare Koordinationssphäre um die Palladium(II)-Zentren. Auch deren Pd–Te-Abstände entsprechen eher einer (klassischen) Palladium(II)-Tellur-Bindung im Vergleich zu **59-Pd**.

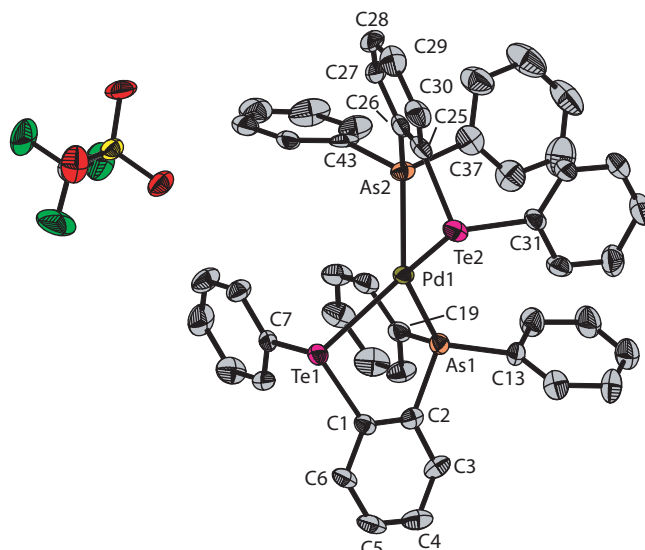
Die tetraedrische Anordnung und das Verhältnis der Triflatanionen zu den Palladiumatomen (1:1), lässt augenscheinlich darauf schließen, dass hier eine Palladium(I)-Spezies vorliegt. Das eingesetzte Palladium(II)-Salz muss während der Reaktion zu Palladium(I) reduziert worden sein. Als Reduktionsmittel könnte der Ligand AsTEB selbst dienen, dessen Te(II)Ph-Rest zu Te(IV)PhCl<sub>2</sub> oxidiert werden kann. Betrachtet man die eingesetzte Stöchiometrie bei dieser Reaktion (PdCl<sub>2</sub> : AsTEB : AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 1 : 2 : 2), so ist das Verhältnis von PdCl<sub>2</sub> zu AsTEB stimmig, wenn eine Redoxreaktion gemäß Abbildung 6.13 auf der vorherigen Seite angenommen wird; lediglich AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> liegt im Überschuss vor.

Obwohl die Molekülstruktur von **59-Pd** auf eine Palladium(I)-Spezies hindeutet und folglich paramagnetisch sein sollte, können problemlos NMR-Spektren von **59-Pd** aufgenommen werden. Im <sup>125</sup>Te NMR Spektrum der konzentrierten Reaktionslösung kann man neben einem starken Untergrundrauschen ein Signal bei  $\delta$  1457 ppm und ein stark verbreitertes Multiplett bei  $\delta$  553 ppm ausmachen. Das Signal bei tieferem Feld ( $\delta$  1457 ppm) könnte die oxidierte Te(IV)-Spezies von AsTEB sein, die anderen Signale stammen vom Pd-Te-Achtring, dessen Tellursignalaufspaltung sich durch die unterschiedliche Umgebung der beiden externen Telluratome im Vergleich zu den vier Telluratomen im Ring ergibt. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren von **59-Pd** sowie eine Magnetmessung (um evtl. das Vorliegen einer Pd(I)-Spezies zu bestätigen) konnten aufgrund der Nichtreproduzierbarkeit der Synthese des Komplexes nicht gemessen werden. Wenn es sich um eine Palladium(I)-Spezies handeln sollte, könnte der Grund für die NMR-Aktivität der Verbindung in Superaustausch-Phänomenen zwischen zwei durch Tellur verbrückten Palladiumatome liegen.

Bei Wiederholung des Versuches bzw. auch bei stöchiometrischem Einsatz von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> zur Bildung von **59-Pd** fällt ebenfalls ein gräulich schwarzer Niederschlag an, welcher von der gelben Lösung abgetrennt und verworfen wurde. Ein Kristallisationsversuch aus einer Dichlormethan/*n*-Pentan Lösung gelingt allerdings nicht. Daher wurde die isolierte Substanz in Toluol aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Nach ein paar Tagen bildeten sich farblose Kristallbalken.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **60-Pd** in Abbildung 6.14 auf der nächsten Seite zeigt nun ein Palladiumzentrum, an dem zwei AsTEB-Liganden zweizählig gebunden sind. Die asymmetrische Einheit enthält zwei

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTeASB

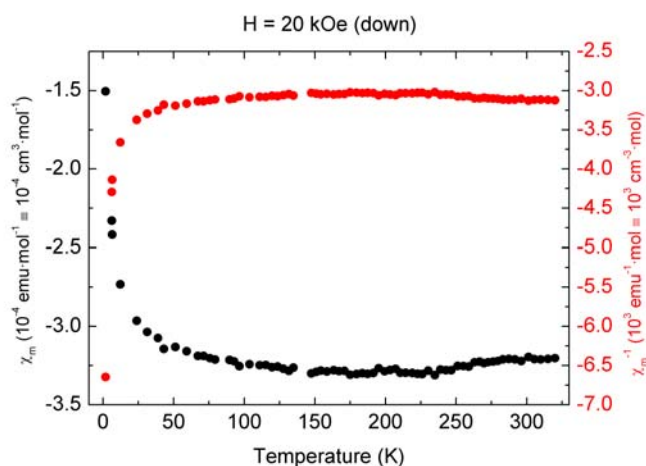


**Abbildung 6.14.:** ORTEP-Darstellung von **60-Pd** im Kristall. Wasserstoffatome, Toluol und *c*-Hexan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–Te1 2,7802(9) [2,7700(9)], Pd1–Te2 2,7970(12) [2,7700(9)], Pd1–As1 2,5791(13) [2,5956(12)], Pd1–As2 2,5705(11) [2,6009(10)]; Te1–Pd1–As1 83,16(4) [83,61(4)], Te2–Pd1–As2 82,96(3) [83,20(3)], Te1–Pd1–Te2 119,72(3) [117,66(3)], As1–Pd1–As2 113,89(4) [110,94(4)], Pd1–Te1–C1 96,21(19) [97,22(19)], Pd1–Te1–C7 103,13(18) [97,64(17)], Pd1–Te2–C25 95,2(2) [95,7(2)], Pd1–Te2–C31 93,8(2) [96,2(2)], Pd1–As1–C2 107,3(2) [107,0(2)], Pd1–As1–C13 128,9(2) [130,5(2)], Pd1–As1–C19 110,5(3) [100,7(3)], Pd1–As2–C26 106,6(2) [106,6(2)], Pd1–As2–C37 119,0(3) [113,0(2)], Pd1–As2–C43 122,1(2) [127,6(2)]; Torsionswinkel Te1–C1–C2–As2 1,6(8) [5,6(8)], Te1–C25–C26–As2 –2,3(9) [–0,5(9)] (Identität der Palladiumatome wird im Unterkapitel „Nachtrag“ geklärt).

unabhängige, gleich aufgebaute Moleküle (Abstände und Winkel des zweiten Moleküls werden in eckigen Klammern aufgeführt). Beide Kationen werden augenscheinlich durch je ein Triflatanion begleitet. Die Koordinationssphären um die Palladiumzentren sind wie bei **59-Pd** tetraedrisch, wenn auch aufgrund der Bildung zweier Chelatringe stark verzerrt (As1–Pd1–As2 113,89(4)° [110,94(4)°], Te1–Pd1–Te2 119,72(3)° [117,66(3)°], As–Pd1–Te 83,16(4)° [83,61(4)°], 82,96(3)° [83,20(3)°]). Die Abstände Pd1–Te von 2,7802(9) [2,7700(9)], 2,7970(12) [2,7700(9)] Å und Pd1–As von 2,5791(13) [2,5956(12)], 2,5705(11) [2,6009(10)] Å sind ebenfalls extrem lang für eine Palladium(II)-Spezies und vergleichbar mit **59-Pd**. Formal gesehen bildet sich die Komplexverbindung [Pd(As,Te-AsTEB)<sub>2</sub>]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (**60-Pd**), die offensichtlich wie **59-Pd** ein Palladium(I)-Zentrum besitzt.

Allerdings zeigt eine temperaturabhängige Messung der magnetischen Sus-

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.15.:** Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von **60**

zeptibilität von **60-Pd** (SQUID-Magnetometer), dass die Verbindung (bis auf vernachlässigbare Verunreinigungen) diamagnetischer Natur ist (siehe Abbildung 6.15). Darüberhinaus können von **60-Pd** ebenfalls problemlos NMR-Spektren aufgenommen werden. Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine andere Signalverteilung als bei **59-Pd**. Es sind nur noch zwei Signale bei  $\delta$  1408 (Te(IV)-AsTEB?) und 554 ppm zu erkennen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **60-Pd** ähneln dem von **57** und zeigen keine weiteren Auffälligkeiten.

Somit ist **60-Pd** keine paramagnetische Palladium(I)-Verbindung. Die tetraedrische Koordination und die extrem langen Te–Pd und As–Pd-Abstände sprechen allerdings gegen einen Palladium(II)-Komplex (siehe hierzu zum Vergleich die Kristallstruktur der Palladium(II)-Verbindungen **63** von AsTEAsB mit Palladium(II) im letzten Teil dieses Abschnittes). Zudem fehlt in der Kristallstruktur ein zweites Triflatanion bzw. ein anderes Gegenanion um den kationischen Komplex auszugleichen. Von diesem Standpunkt aus scheint ein neutraler Palladium(0)-Komplex wahrscheinlich. Die Triflat-Einheit ist allerdings nicht protoniert, und die Bindungsabstände C–F (1,31–1,34 Å) und S–O (1,43–1,45 Å) sprechen eindeutig für die anionische Natur des Triflats. In der Kristallstruktur von **60-Pd** liegen außerdem noch je zwei Toluol- und *c*-Hexan-Moleküle vor, welche aber keine ungewöhnlichen strukturellen Merkmale aufweisen. Wodurch das Triflatanion beim Vorliegen eines Palladium(0)-Komplexes ausgeglichen wird, kann durch die Kristallstruktur nicht geklärt werden.



### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTeASB

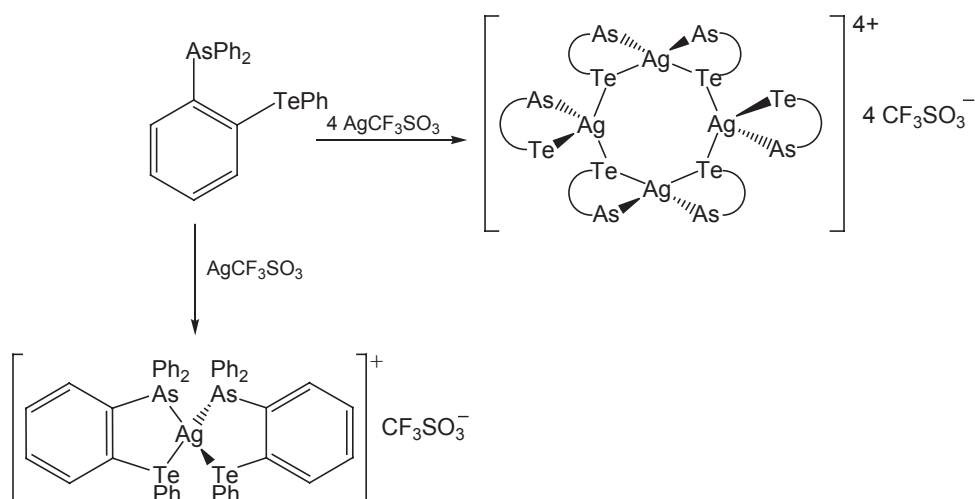


Abbildung 6.16.: Silber(I)-Komplexe von **59** und **60**

#### Nachtrag zu den Verbindungen **59-Pd** und **60-Pd**

Bei den beiden o. g. Verbindungen **59-Pd** und **60-Pd** wurde wegen der eingesetzten Edukte und üblichen Synthese das Vorliegen von Palladium-Komplexen vermutet. Nach einem Hinweis von Prof. Sünkel – der ein ähnliches Phänomen bei Verwendung von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> beobachtet hat – könnten auch die Silber(I)-Komplexe [Ag<sub>4</sub>(As,Te-AsTEB)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**59-Ag**) bzw. [Ag(As,Te-AsTEB)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (**60-Ag**) durch Reaktion des AsTEB-Liganden mit Silbertriflat entstanden sein (siehe Abbildung 6.16).

Da Silber(I) kationische, tetraedrisch koordinierte Komplexverbindungen diamagnetischer Natur bildet, wäre im Gegensatz zur bisherigen Annahme von „Palladium(I/0)“ als Metallzentrum nicht nur die Messung von NMR-Spektren beider Verbindungen erklärbar, sondern auch die tetraedrische Koordination und die Anzahl der Triflat-Gegenanionen (auf jedes Silber(I)-Atom kommt nur ein Gegenanion) in **59-Ag** bzw. **60-Ag** erklärbar. Vergleicht man zudem die Abstände von Arsen bzw. Tellur zum Metallzentrum in der Kristallstruktur von **59-Ag** bzw. **60-Ag** mit in der Literatur bekannten Ag(I)–As (2,4–2,5 Å) bzw. Ag(I)–Te-Abständen (2,7–2,8 Å), so stimmen diese ebenfalls gut überein (vgl. Abstände im Bildtext von Abbildung 6.11 auf Seite 96 bzw. 6.14 auf Seite 99)<sup>205–207</sup>.

Da Silber und Palladium sich nur um ca. 2 Molmassen unterscheiden (Pd: 106,42 g/mol, Ag: 107,87 g/mol), ist eine Untersuchung über Elementaranalyse (CHNS-Bestimmung) bzw. Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig. Daher wurde eine nachträgliche genaue massenspektroskopische Untersuchung (MS-FAB<sup>+</sup>) von **60** durchgeführt. Die Isotopenverteilung des Massenpeaks

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

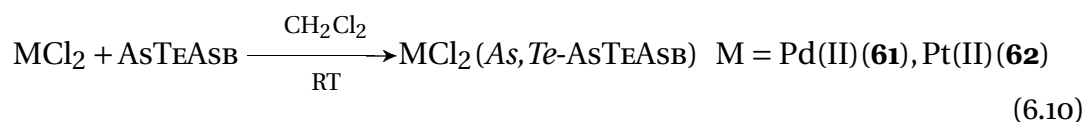
bei  $m/z = 1127,2$  ( $M^+$ ) bestätigt den Verdacht, dass **60** der Silber(I)-  $[\text{Ag}(\text{As}, \text{Te}-\text{AsTEB})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**60-Ag**) und nicht ein Palladium(I,0)-Komplex ist. Von diesem Standpunkt aus erhärtet sich der Verdacht, dass es sich bei dem vermeintlichen Palladium-Komplex **59-Pd** ebenfalls um die Silber(I)-Verbindung  $[\text{Ag}_4(\text{As}, \text{Te}-\text{AsTEB})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (**59-Ag**) handelt. Solche Ag-Te-Achtringe sind in der Literatur nicht unbekannt und zeigen ähnliche strukturelle Merkmale (Abstände, Winkel) wie **59-Ag**<sup>208</sup>.

Zuletzt soll noch darauf hingewiesen werden, dass das Auftreten einer Te(IV)-Spezies im  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von der Reaktionslösung **59-Ag** bzw. **60-Ag** wahrscheinlich auf eine Nebenreaktion von  $\text{PdCl}_2$  mit  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  und anschließender Reaktion mit nicht abreagierten  $\text{AsTEB}$  zu  $\text{AsTEBCl}_2$  und elementarem Silber zurückzuführen sein könnte.

Im Kapitel 7 auf Seite 109 wird außerdem auf quantenmechanischer Ebene (DFT-Berechnungen) diskutiert, welche Palladium-Spezies (Pd(II), Pd(I) oder Pd(0)) vorliegt, wenn man die beiden Silber(I)-Komplexe **59-Ag** und **60-Ag** als Palladium-Komplexe betrachten würde.

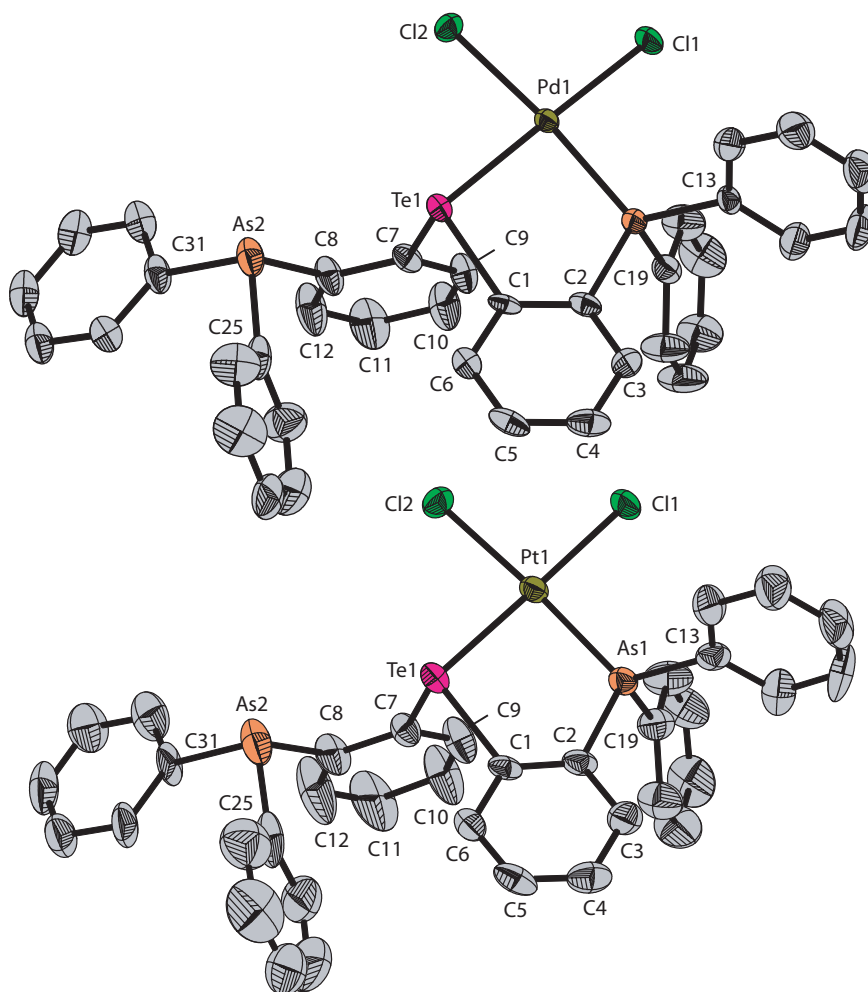
### Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe von AsTEAsB

Analog zur Reaktion von  $\text{AsTEB}$  reagiert  $\text{AsTEAsB}$  mit wasserfreiem  $\text{PdCl}_2$  bzw.  $\text{PtCl}_2$  in Dichlormethan auch bei Ligandenüberschuss zum neutralen Komplex  $\text{MCl}_2(\text{As}, \text{Te}-\text{AsTEAsB})$  ( $M = \text{Pd(II)}$  (**61**),  $\text{Pt(II)}$  (**62**)) mit einem zweizähligen  $\text{AsTEAsB}$ -Liganden.



Im Gegensatz zu **57** bzw. **58** sind beide Komplexverbindungen sehr gut in chlorierten Lösungsmitteln löslich. Schon nach wenigen Tagen bilden sich aus einem Dichlormethan/ $n$ -Pentan-Kristallisationsansatz der entsprechenden Verbindung gelbe (**61**) bzw. farblose Kristallnadeln (**62**). Beide Verbindungen sind isotyp (trikline Raumgruppe  $P-1$  mit  $Z = 1$  und einem  $n$ -Pentan als Solvens). In Abbildung 6.17 auf der nächsten Seite sind die Molekülstrukturen von **61** und **62** zu sehen. Die Anordnung um das Palladiumzentrum entspricht der von **57** bzw. **58**, da nur Tellur und ein Arsenatom an Palladium binden. Die Koordinationssphäre ist fast ideal quadratisch-planar. Lediglich der  $\text{Te1-M1-Cl2}$  Winkel von  $85,91(5)^\circ$  (**61**) bzw.  $86,64(5)^\circ$  (**62**) ist gestaucht. Der planare Fünfring-Metallazyklus ist deutlich verdrillt, da aufgrund des großen Raumbedarfs der Organylreste am Telluratom das  $\text{As1}$ -Atom merklich aus der Ligandenebene herausgedreht wird (Torsionswinkel  $\text{Te1-C1-C2-As1}$  ca.  $9^\circ$  von **61** bzw. **62**). Der

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB



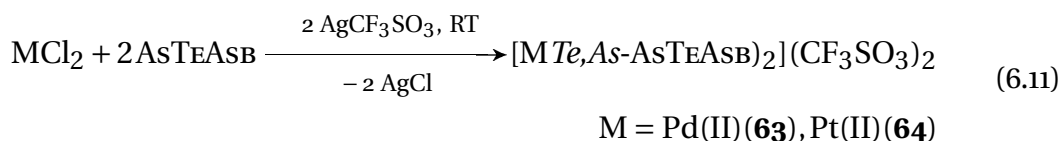
**Abbildung 6.17.:** ORTEP-Darstellung von **61** (oben) und **62** (unten) im Kristall. Wasserstoffatome und *n*-Pentan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **61**: Pd1–Te1 2,5015(10), Pd1–As1 2,3232(9), Pd1–Cl1 2,3557(14), Pd1–Cl2 2,3350(15); Te1–Pd1–As1 89,44(3), Te1–Pd1–Cl2 85,91(5), Pd1–As1–Cl1 89,52(4), Pd1–Te1–Cl1 99,68(13), Pd1–Te1–C7 99,85(13), Pd1–As1–C2 110,27(16), Pd1–As1–C13 118,74(15), Pd1–As1–C19 112,60(16), C8–As2–C25 96,5(2), C8–As2–C31 99,8(2), C25–As2–C31 98,9(2), C1–Te1–C7 95,32(18); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –9,0(5), Te1–C7–C8–As2 –1,6(6). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **62**: Pt1–Te1 2,5033(11), Pt1–As1 2,3188(10), Pt1–Cl1 2,3396(18), Pt1–Cl2 2,3500(17); Te1–Pt1–As1 90,10(3), Te1–Pt1–Cl2 86,64(5), Pt1–As1–Cl1 90,77(5), Pt1–Te1–Cl1 98,54(18), Pt1–Te1–C7 101,29(17), Pt1–As1–C2 109,2(2), Pt1–As1–C13 118,6(2), Pt1–As1–C19 112,8(2), C8–As2–C25 96,9(3), C8–As2–C31 98,2(3), C25–As2–C31 99,4(3), C1–Te1–C7 94,3(2); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –9,7(8), Te1–C7–C8–As2 –0,9(8)

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden

Abstand M1–Te1 (M = Pd(II), Pt(II)) von 2,5015(10) Å (**61**) bzw. 2,5033(11) Å (**62**) ist geringfügig länger als der von **57** (2,4951(8) Å) bzw. **58** (2,4873(9) Å). Der M1–As1 Abstand von 2,3232(9) Å (**61**) und 2,3188(10) Å (**62**) ist allerdings vergleichbar mit den Abständen von **57** (2,3223(8) Å) bzw. **58** (2,3188(10) Å). Aufgrund der unterschiedlichen  $\sigma$ -Donoreigenschaften von Tellur und Arsen sind die Bindungslängen der Chloridoliganden zum Metallzentrum unterschiedlich (M1–Cl 2,3557(14), 2,3350(15) (**61**); 2,3396(18), 2,3500(17) (**62**)), aber nicht ungewöhnlich.

Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum von **61** zeigt ein scharfes Signal bei  $\delta$  993 ppm, während das Signal von **62** bei  $\delta$  1004 ppm zu einem Dublett mit einer  $^{125}\text{Te}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstanten von 230 Hz aufspaltet und damit vergleichbar mit der  $^1J_{\text{TePt}}$ -Kopplung von **47** ist. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren ähneln eher denen von **54** und **56**. Die Protonensignale des koordinierten bzw. unkoordinierten  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{As}$ -Grundgerüsts werden isochron detektiert. Die Änderungen der Signale des  $\text{AsTeASB}$ -Liganden bleiben allerdings durch die Komplexierung eher klein.

Der Versuch, einen zweiten  $\text{AsTeASB}$  Liganden an Palladium(II) bzw. Platin(II) zu binden, gelingt nur durch Zugabe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ . Schon nach kurzer Zeit wird die Lösung von **61** dunkelbraun und es scheidet sich ein gräulich-weißer Niederschlag von  $\text{AgCl}$  ab. Im Falle von **62** wird die Lösung leuchtend rot. Der angefallene  $\text{AgCl}$ -Niederschlag wird von der jeweiligen Reaktionslösung abgetrennt und die Lösungen zur Reinigung mit *n*-Pentan überschichtet. Schon nach wenigen Stunden bilden sich gelbe (**63**) bzw. rote (**64**) Kristalle. Anders als bei  $\text{AsTeB}$  wird durch die Zugabe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  Palladium(II) nicht reduziert, sondern es entstehen jeweils die zu erwartenden quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexverbindungen  $[\text{MTe,As-AsTeASB}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  mit M = Pd(II) (**63**) und Pt(II) (**64**).



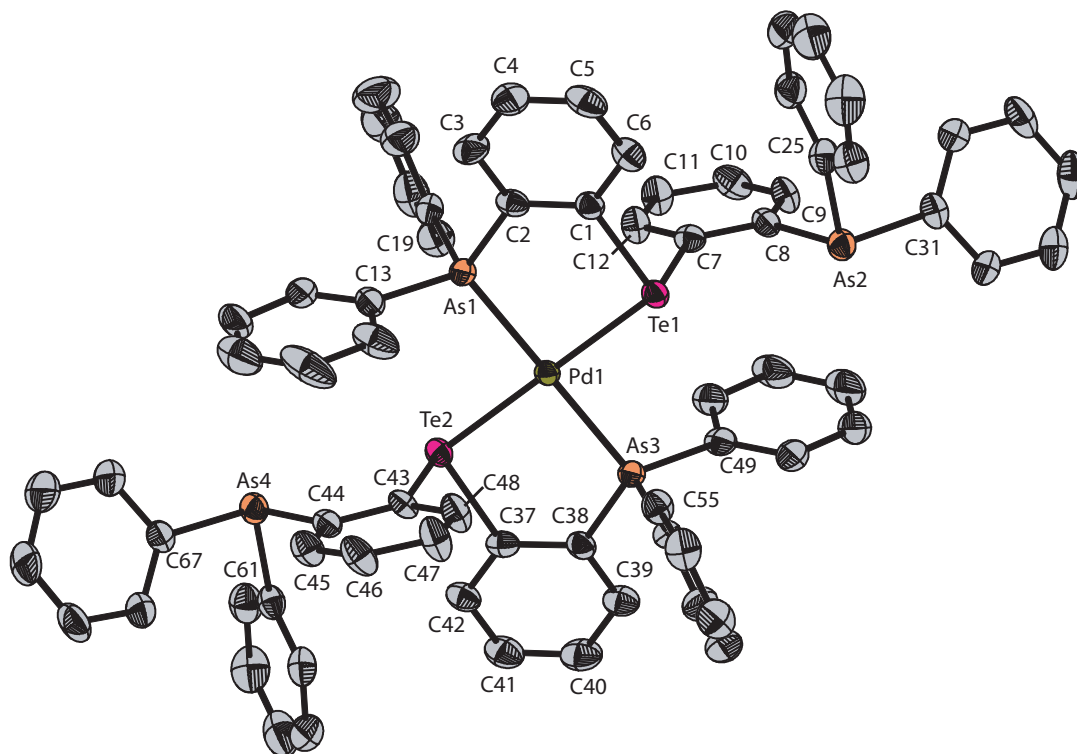
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass **63** und **64** isotyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisieren. Im Unterschied zu **63** ist allerdings **64** zentrosymmetrisch, sodass beide Seiten der  $\text{PtAs}_2\text{Te}_2$ -Ebene gleich sind. Die Molekülgestalt von **63** bzw. **64** wird erwartungsgemäß vom Raumanspruch der beiden sperrigen unkoordinierten  $\text{AsPh}_3$ -Reste bestimmt, sodass die Arsen- bzw. Telluratome *transoid* zueinander stehen (siehe Abbildung 6.18 auf Seite 106 und 6.19 auf Seite 107). Dadurch werden die Bindungen M1–Te (2,558(9), 2,587(9) Å (**63**); 2,5789(5) Å (**64**)) und M1–As (2,402(3),

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTEASB

2,404(3) Å (**63**); 2,3917(7) Å (**64**)) deutlich gestreckt im Vergleich zu denen von **61** (Pd1–Te1 2,5015(10), Pd1–As1 2,3232(9) Å) bzw. **62** (Pt1–Te1 2,5033(11), Pt1–As1 2,3188(10) Å); die Abstände sind aber für *trans*-ständige Tellur- bzw. Arsenatome nicht ungewöhnlich<sup>201,209–213</sup>. Beide Chelatringe schließen einen Bisswinkel von Te–M1–As (M = Pd(II), Pt(II)) von etwa 87° ein und sind damit etwas kleiner als bei **61** (89,44(3)°) bzw. **62** (90,10(3)°). Der Fünfring-Metallazyklus ist beinahe planar und durch die günstige „transoide“ Stellung der beiden unkoordinierten AsPh<sub>2</sub>-Reste sogar etwas weniger verdrillt als im Falle von **57** bzw. **58** (Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 etwa 8° in **63** und **64**).

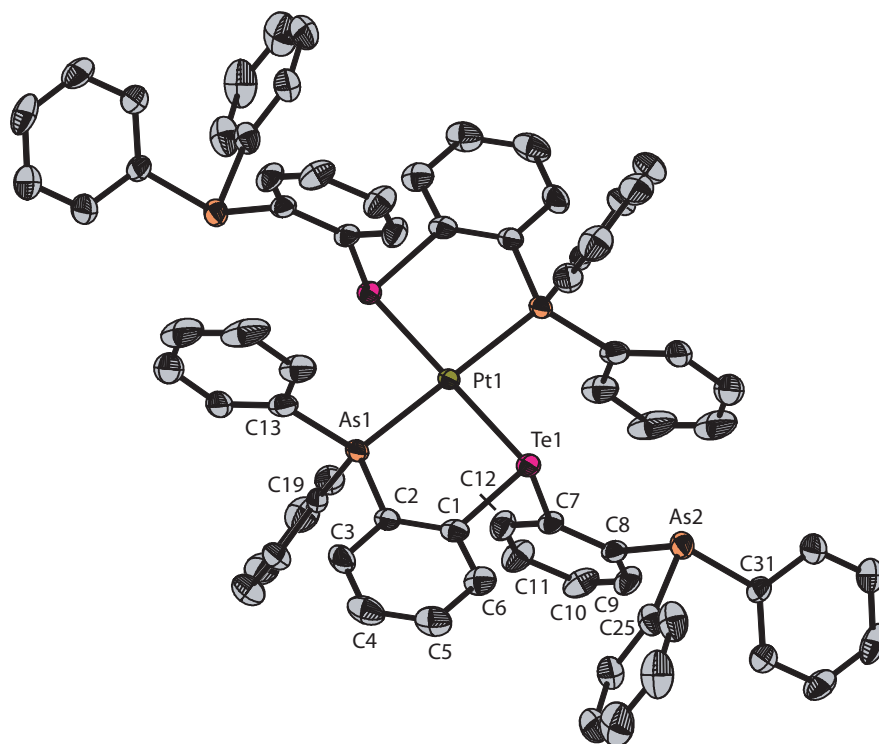
Das <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum von **63** zeigt ein scharfes Signal bei δ 1104 ppm, während das Signal von **64** bei δ 1162 ppm zu einem Dublett aufgespalten ist mit einer <sup>125</sup>Te-<sup>195</sup>Pt-Kopplungskonstanten von 230 Hz vergleichbar mit der von **58**. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren ähneln denen von **57** bzw. **58**. Die Protonensignale des koordinierten bzw. unkoordinierten Te(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)As-Grundgerüsts werden isochron detektiert. Die Änderungen der Signale des AsTEASB-Liganden wie bei **57** bzw. **58** bleiben durch die Komplexierung eher klein.

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



**Abbildung 6.18.:** ORTEP-Darstellung von **63** im Kristall. Wasserstoffatome, Triflatgeganionen und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–Te1 2,558(9), Pd1–Te2 2,587(9), Pd1–As1 2,402(3), Pd1–As3 2,404(3); Te1–Pd1–As1 87,70(1), Te2–Pd1–As3 87,60(1), Te1–Pd1–As3 92,38(1), Te2–Pd1–As1 92,31(1), Pd1–Te1–C1 99,52(1), Pd1–Te1–C7 97,60(1), Pd1–Te2–C37 100,97(1), Pd1–Te2–43 96,60(1), Pd1–As1–C2 109,70(2), Pd1–As1–C13 115,79(1), Pd1–As1–C19 114,58(1), Pd1–As3–C38 110,59(2), Pd1–As3–C49 114,56(1), Pd1–As3–C55 114,97(1), C8–As1–C25 97,53(1), C8–As1–C31 101,14(1), C25–As1–C31 98,54(2), C44–As4–C61 98,82(1), C44–As4–C67 100,19(1), C61–As4–C67 98,79(2), C1–Te1–C7 99,75(1), C37–Te2–C43 99,89(1); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As2 -8,44(3), Te2–C37–C38–As3 8,60(3), Te1–C7–C8–As2 -3,51(3), Te1–C43–C44–As4 4,33(3).

### 6.3. Übergangsmetallkomplexe von AsTEB und AsTeASB



**Abbildung 6.19.:** ORTEP-Darstellung von **64** im Kristall. Wasserstoffatome, Triflatgegenanionen und Dichlormethan sind der besseren Übersicht halber nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1–Te1 2,5789(5), Pt1–As1 2,3917(7); Te1–Pt1–As1 87,83(2), Pt1–Te1–C1 99,31(16), Pt1–Te1–C7 97,20(15), Pt1–As1–C2 110,33(16), Pt1–As1–C13 114,76(16), Pt1–As1–C19 114,65(17), C8–As2–C25 98,2(2), C8–As2–C31 101,2(2), C25–As2–C31 98,7(2), C2–Te1–C7 99,33(19); Torsionswinkel Te1–C1–C2–As1 –8,39(2), Te1–C7–C8–As2 –4,49(2).

## 6. Arsen- und Tellurhaltige Chelatliganden



## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase

In dieser Arbeit werden auch quantenchemische Berechnungen vorgenommen, da einige in den vorangegangenen Kapiteln diskutierte Komplexverbindungen ungewöhnliche strukturelle Merkmale aufweisen. Um die experimentell erhaltenen Röntgenstrukturen mit berechneten Strukturen zu vergleichen, wurden DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) durchgeführt (zur genauen Methodik siehe Anhang). Dabei ermöglichen die RI- bzw. MARIJ-Näherung Strukturoptimierung und Schwingungsanalysen dieser Komplexe mit relativ geringem Aufwand.

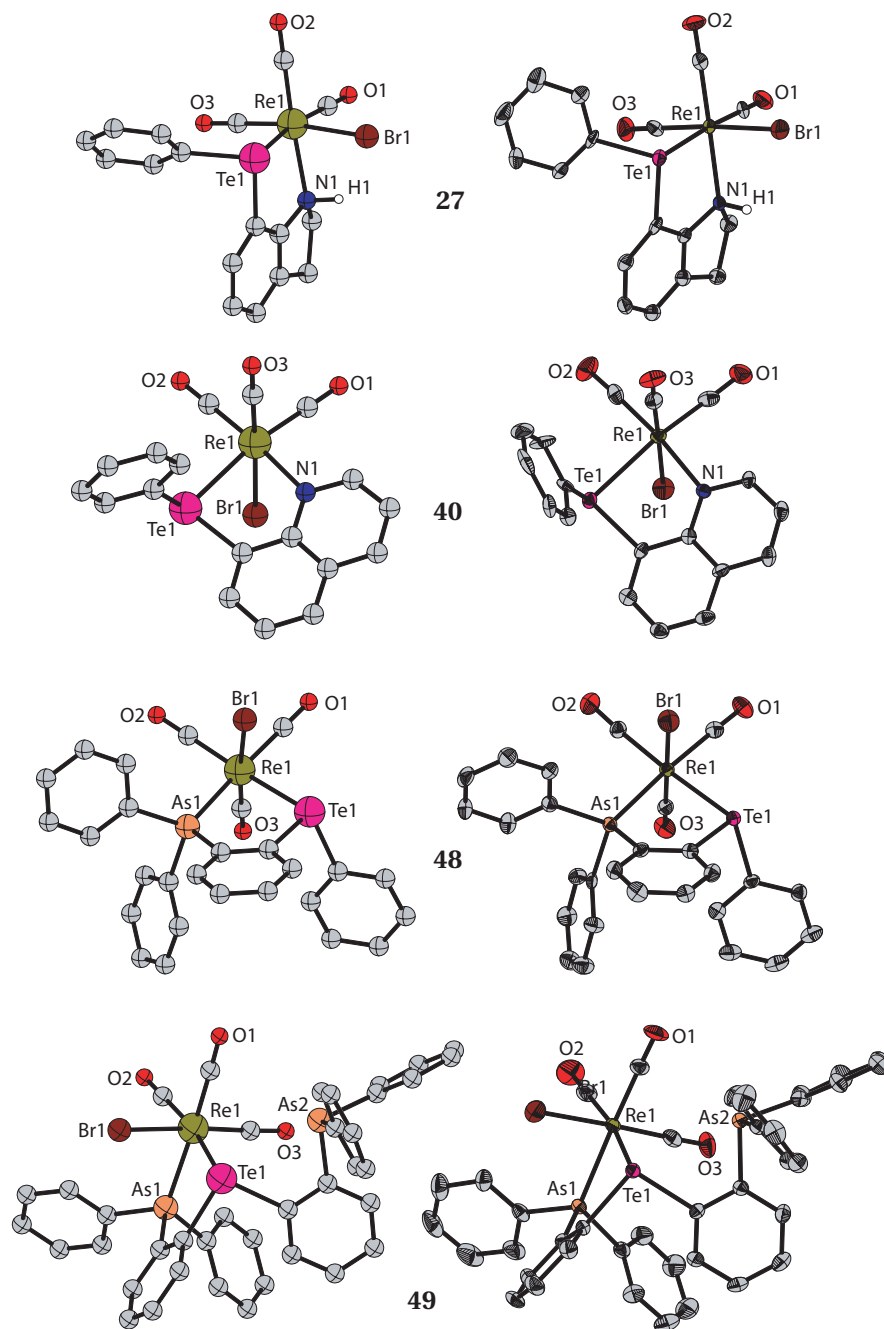
### Kleine Winkel in tellurhaltigen Komplexen

Auffallend ist bei den oktaedrischen Rhenium(I)-Komplexen von PTECH (**40**), AS<sub>TEB</sub> (**48**) und AS<sub>TEASB</sub> (**49**) der extrem kleine Te–Re–Br Winkel. Dieser liegt im Bereich von 79°–77° und weicht damit merklich von den 90° eines idealen Oktaeders ab. Solch kleine Te–M–X Winkel (M = Metall, X = Halogen) treten auch beim Iridium(III)-Komplex von PTEMA (**13**, Te–Ir–Cl: 79°), der Rhodium(III)-Verbindung von AS<sub>TEB</sub> (**52**, Te–Rh–Cl 78°) und der Ruthenium(II)-Verbindung von AS<sub>TEASB</sub> (**51**, Te–Ru–Cl: 76°) auf. Bei all den hier aufgeführten Komplexen können diese kleinen Winkel – trotz der augenscheinlich relativ großen Reste am Hetero- bzw. Metallatom – nicht nur durch sterische Effekte erklärt werden.

Um Aufschluss über diese kleinen Winkel zwischen Tellur und dem Halogenliganden zu erhalten, wurden für alle zuvor diskutierten, tellurhaltigen Rhenium(I)-Komplexe (**27**, **40**, **48** und **49**) und die oben erwähnten Komplexverbindungen **13**, **52** und **51** Molekülstrukturen in der Gasphase berechnet.

Die so ermittelten Strukturen der Rhenium(I)-Komplexe **27**, **40**, **48** und **49** sind zusammen mit der Molekülstruktur im Kristall in Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite abgebildet. Tabelle 7.3 auf Seite 119 gibt zudem einen Überblick über die experimentell und theoretisch ermittelten Bindungsabstände und -winkel. Die Gasphasenstrukturen stimmen gut mit der jeweiligen Molekülstruktur im Kristall überein. Lediglich bei **27** und **40** ist die Stellung des Phenylrings am Telluratom in den berechneten Strukturen im Vergleich zum Kristall etwas verändert. Die Bindungswinkel sind bei allen elektronischen Strukturen etwas vergrößert, aber nicht ungewöhnlich. Es tritt eine deutliche Verkleinerung des Te–Re–Br Winkels von 1,66° (**49**) bis zu 8,23° (**27**) auf. Die

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase



**Abbildung 7.1.:** Berechnete (links) und experimentell ermittelte Molekülstrukturen (rechts) von **27**, **40**, **48** und **49** (von oben nach unten)

**Tabelle 7.1.:** *Te···Br Abstände; Summe der VAN DER WAALS-Radien von Tellur und Brom:*  
 $d(\text{Br-Te}) = 3,91 \text{ \AA}$ .

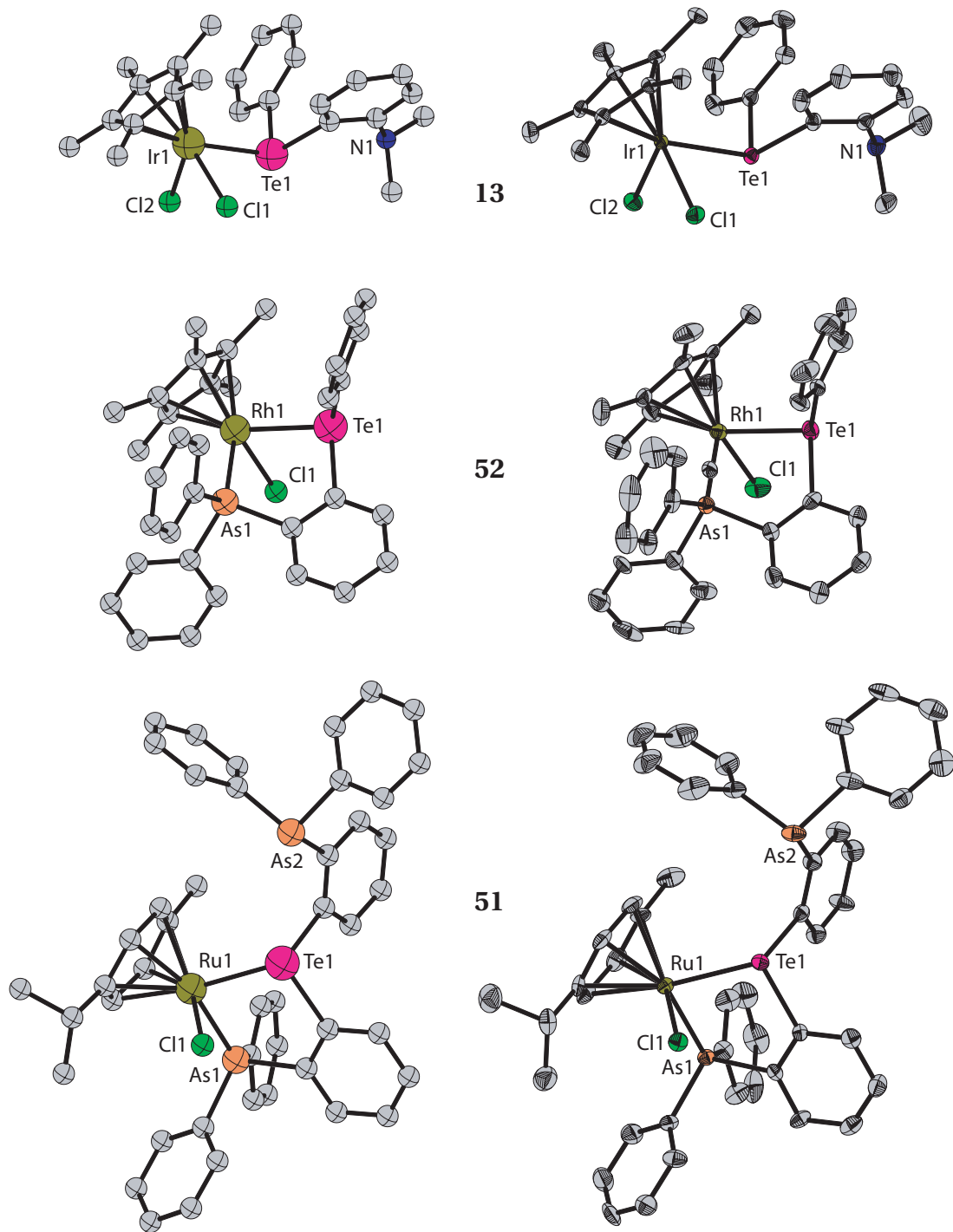
Te···Br	experimentell	berechnet
<b>27</b>	3,56	3,452
<b>40</b>	3,39	3,273
<b>48</b>	3,41	3,370
<b>49</b>	3,34	3,384
<b>13</b>	3,295, 3,225	3,226, 3,146
<b>52</b>	3,171	3,163
<b>51</b>	3,12	3,099

Distanz zwischen Tellur und Brom liegt schon im Kristall deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Tellur und Brom ( $d(\text{Br-Te}) = 4,15 \text{ \AA}$ ) (siehe Tabelle 7). Die außergewöhnlichen geringen Winkel und Abstände zwischen Tellur und dem Bromidoliganden könnten auf schwache intramolekulare  $\text{Br}\cdots\text{Te}$  Kontakte hindeuten. Anhand einer für den Rhenium(I)-Komplex **40** durchgeführten *ELF*-Analyse kann man erkennen, dass das freie Elektronenpaar am Telluratome zum Bromidoliganden weist. Anscheinend tritt hier eine *DIPOL-DIPOL*-Wechselwirkung zwischen dem durch die Koordination an das Re-Atom „elektronenärmeren“ Bromidoliganden und dem freien Elektronenpaar am Tellur auf. Durch die starke elektrostatische Abstoßung zwischen Tellur bzw. Brom und den *facial* stehenden CO-Liganden wird vermutlich ein weiteres Annähern von Tellur und Brom begünstigt.

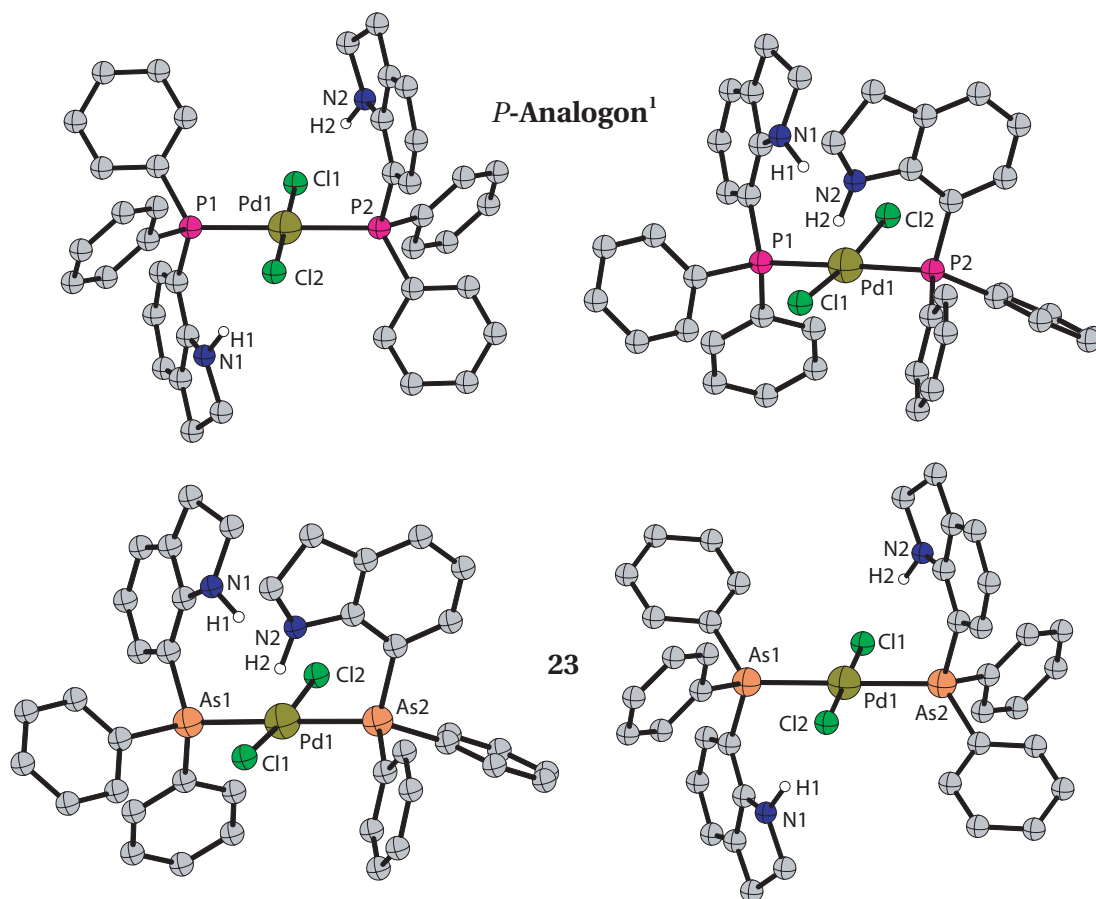
In der elektronischen Struktur von **27** zeigt sich zudem eine deutliche Verkleinerung des  $\text{N1-Re1-Br1}$  Winkels ( $86,69(15)^\circ$  (exp.);  $78,44^\circ$  (theo.)), aufgrund der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen H1 der N1-H1-Gruppe und dem Bromidoliganden, die in der Gasphase besser realisiert wird als im Kristall (theo. Werte:  $\text{N1-H1}$   $1,041 \text{ \AA}$ ,  $\text{H1-Br1}$   $2,436 \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H1-Br1}$   $125,05^\circ$ ; exp.  $\text{N1-H1}$   $0,930(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-Br1}$   $2,748(8) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H1-Br1}$   $110,37(4)^\circ$ , siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.1 auf Seite 49).

Die berechneten Strukturen der Komplexe **13**, **52** und **51** sind zusammen mit ihren Molekülstrukturen im Kristall in Abbildung 7.2 auf der nächsten Seite abgebildet. Tabelle 7 auf Seite 122 gibt zudem einen Überblick über die experimentell und theoretisch ermittelten Bindungsabstände und -winkel. Die Gasphasenstrukturen stimmen gut mit der jeweiligen Molekülstruktur im Kristall überein und zeigen keine strukturellen Besonderheiten. Jedoch tritt auch hier eine merkliche Verkleinerung des  $\text{Te1-M1-Cl1}$  Winkels in der jeweiligen berechneten Struktur aufgrund von *DIPOL-DIPOL*-Wechselwirkungen zwischen Tellur und dem Chloridoliganden auf. Die Distanz zwischen Tellur und Chlor

7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase



**Abbildung 7.2.:** Berechnete (links) und experimentell ermittelte Molekülstruktur (rechts) von **13**, **52** und **51** (von oben nach unten)



**Abbildung 7.3.:** Berechnete Strukturen der Isomere von **23** und dem Phosphoranalogen<sup>1</sup>

liegt schon im Kristall deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Tellur und Chlor ( $d(\text{Cl}-\text{Te}) = 4,01 \text{ \AA}$ ) (siehe Tabelle 7 auf Seite 111).

### Isomerie beim Palladium(II)-Komplex von HASININ **23** und seinem P-Analogen<sup>1</sup>

Bereits im Abschnitt 4.3.4 auf Seite 43 wurde die Stellung der beiden Indolinreste im Palladium(II)-Komplex von HASININ **23** diskutiert. Anders als beim Phosphoranalogen<sup>1</sup> liegen diese auf einer Seite (*cis*) und nicht gegenüber (*trans*) bezüglich der  $\text{PdCl}_2\text{E}_2$ -Ebene (E = As, P). Aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsablaufs von HASININ bzw. seinem P-Analogen mit  $\text{PdCl}_2$  (HASININ reagiert mit  $\text{PdCl}_2$  im Gegensatz zum P-Analogen innerhalb weniger Minuten), wird vermutet, dass es sich bei der isolierten Komplexverbindung **23** um das kinetisch gebildete Produkt handelt.

Eine quantenmechanische Berechnung soll daher Aufschluss geben, ob die

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase

**Tabelle 7.2.:** Auflistung der Energieminima von **23** und seinem P-Analogen<sup>1</sup>

Molekül	<i>cis</i>	<i>trans</i>
<b>23</b>	-7174,4837	-7174,4834
P-Analoge zu <b>23</b>	-3385,30897	-3385,30910

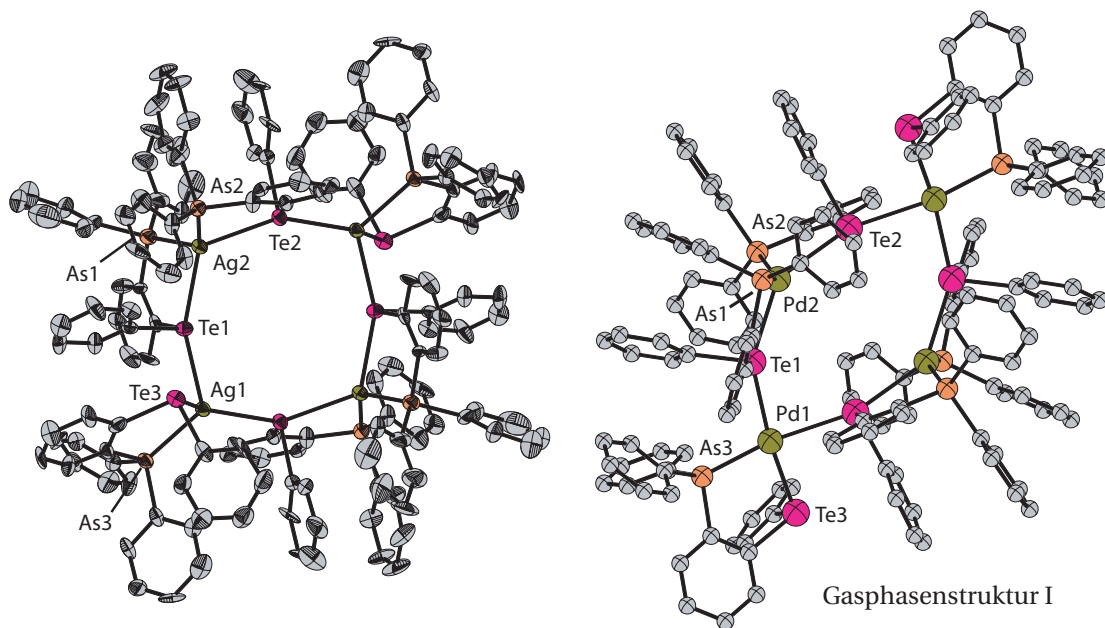
*trans* oder *cis*-Position der Indolinreste bevorzugt wird. Bei der Berechnung mit DFT- und SVP-Methoden wird daher beim Arsen-, als auch beim Phosphorliganden jeweils von der *transoiden* bzw. *cisoiden* Stellung der Indolinreste im Komplex ausgegangen.

In Abbildung 7.3 auf der vorherigen Seite sind die berechneten Strukturen der jeweiligen Palladium(II)-Verbindungen dargestellt. Tabelle 7.5 auf Seite 120 gibt einen Überblick über die experimentell und theoretisch ermittelten Bindungsabstände und -winkel. Die Strukturen auf der linken Seite entsprechen dabei der ursprüngliche Situation im Kristall. Es existieren somit von jedem Komplex zwei Isomere (*cis* und *trans*-Stellung des Indolinrestes) in der Gasphase. Alle berechneten Molekülstrukturen zeigen keine ungewöhnlichen strukturellen Merkmale. Auch in der Gasphase zeigen die *cis*-Isomere eine agostische Bindung zwischen dem H-Atom der NH-Gruppe und dem Palladiumzentrum. Durch die *trans*-Stellung dagegen wird die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken der NH-Gruppen zum jeweiligen Chloridoliganden bevorzugt.

Die Betrachtung der Energieminima der berechneten Strukturen von **23** und seinem P-Analogen (siehe Tabelle 7) zeigt, dass jeweils die im Kristall eingenommene Stellung der Indolinliganden (As *cis*, P *trans*) auch in der Gasphase bevorzugt wird. Warum diese strukturellen Unterschiede im Kristall und in der Gasphase auftreten, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt werden; vermutlich hängt die Stellung der Indolinliganden von der Größe des Heteroatoms (P, As) ab.

### Quantenmechanische Betrachtung der „Silber(I)-Komplexe“ **59-Ag** und **59-Ag** von AsTEB als Palladium-Komplexe

In Abschnitt 6.3.4 auf Seite 93 konnte im nachhinein geklärt werden, dass es sich bei der Verbindung **60** und höchstwahrscheinlich auch bei **59** um Silber(I)-Komplexe (**59-Ag**, **60-Ag**) und nicht wie anfänglich vermutet um Palladium-Verbindungen (**59-Pd**, **60-Pd**) handelt. In diesem Kapitel soll nun auf quantenmechanischer Ebene (DFT-Berechnungen) diskutiert werden, welche Palladium-Spezies (Pd(II), Pd(I) oder Pd(0)) vorliegt, wenn die beiden

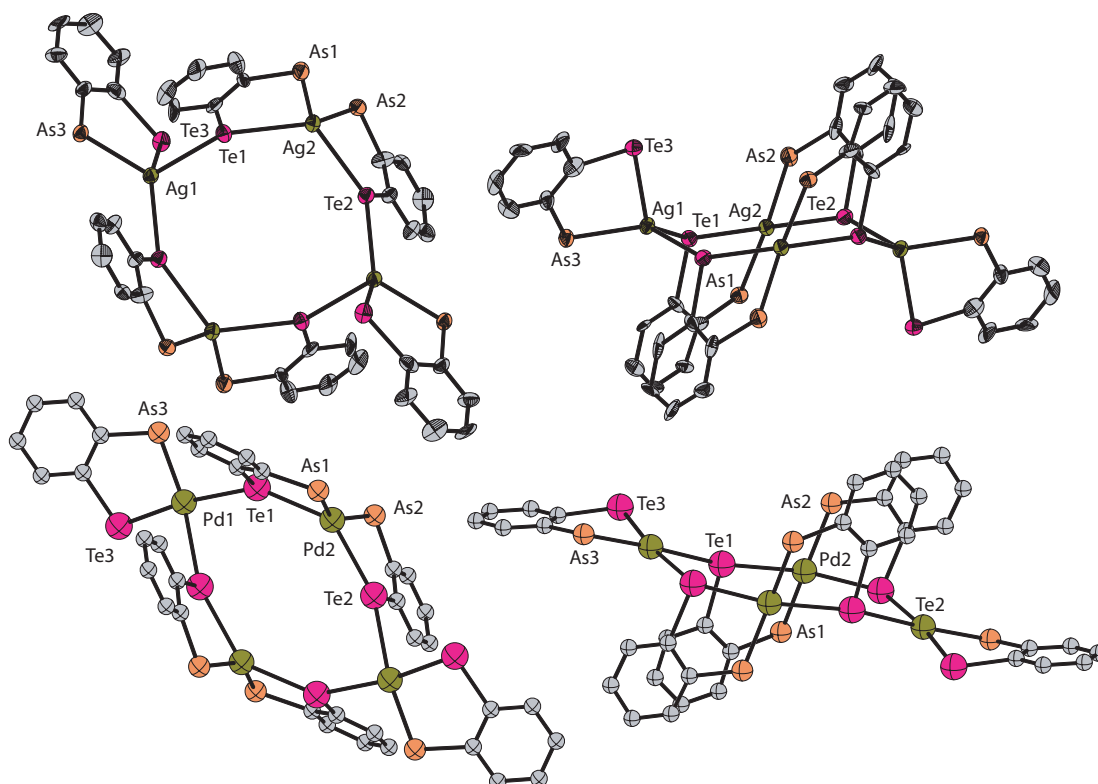


**Abbildung 7.4.:** Experimentell (links) und berechnete ermittelte Palladium-Molekülstruktur (links) von **59-Ag**

Silber(I)-Komplexe **59-Ag** und **60-Ag** als Palladium-Komplexe betrachtet würden.

Zunächst soll untersucht werden, welche strukturellen Merkmale sich verändern, wenn man die Silber(I)-Verbindung  $[\text{Ag}_4(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (**59-Ag**) als einen vierfach positiven Pd–Te-Achtring-Chelatkomplex  $[\text{Pd}_4(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_6]^+$  betrachtet. Das Ergebnis der theoretischen Berechnungen ist zusammen mit der Kristallstruktur von **59-Ag** (als anschaulicher Vergleich) in Abbildung 7.4 bzw. in einer vereinfachten Darstellung in Abbildung 7.5 auf der nächsten Seite wiedergegeben. Ausgewählte berechnete Bindungsabstände und -winkel der Palladium-Verbindung sind in Tabelle 7 auf Seite 122 aufgeführt. Die Gasphasenstruktur (I) mit Palladium als Metallzentrum zeigt ein völlig anderes Bild als die Silber(I)-Verbindung **59-Ag** im Kristall. Hier werden zwei unterschiedliche Palladiumzentren gebildet. Die Palladiumzentren zu den externen AsTEB-Liganden sind quadratisch-planar (Pd1: Palladium(II)), die beiden Palladiumzentren innerhalb des Rings weisen eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung auf (Pd2: Palladium(0)). Auch die Pd–Te bzw. Pd–As Bindungslängen unterscheiden sich deutlich: der Pd1–Te3 Abstand von 2,691 Å zum externen AsTEB-Liganden ist deutlich kürzer als die im Ring befindlichen Pd–Te-Abstände (2,807, 2,942, 2,831 Å), der Pd1–As3 Abstand von 2,518 Å ist dagegen länger als die der ringbildenden AsTEB-Liganden (Pd–As 2,477, 2,471 Å). Für typische Pd(II, 0)–Te (2,4–2,6 Å, 2,6–2,7 Å) bzw. Pd(II, 0)–As Bindungslängen (2,3–

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase



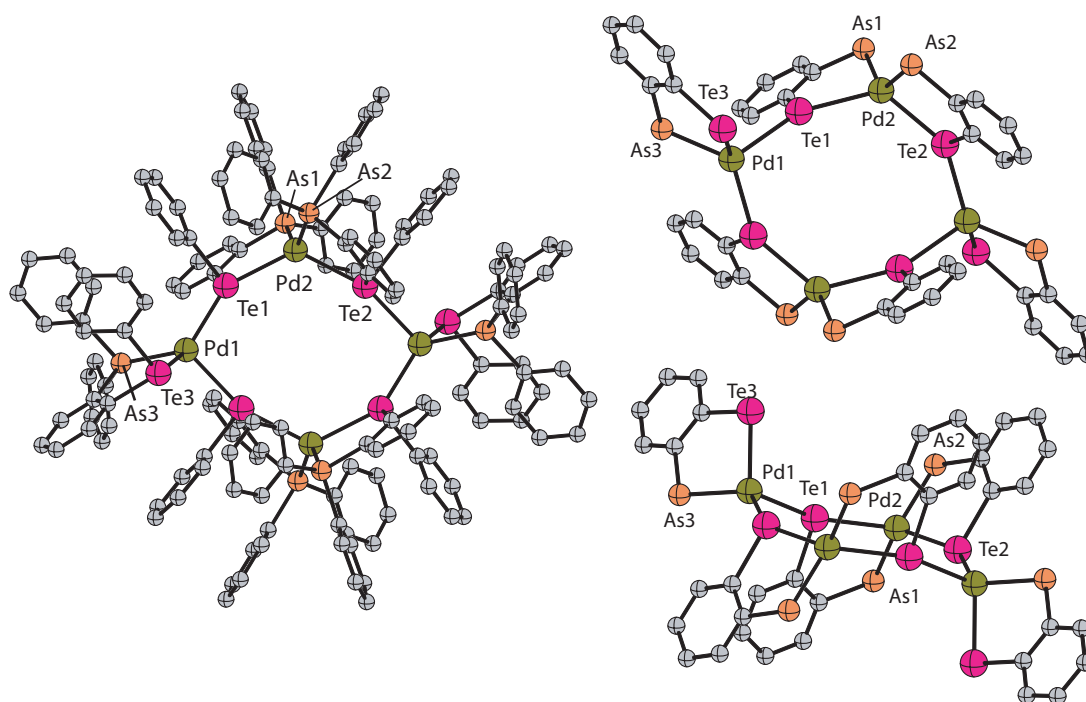
**Abbildung 7.5.:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **59-Ag** im Kristall (oben) und in der Palladium-Verbindung in der Gasphase (unten) in Auf- bzw. Seitenansicht (links bzw. rechts)

2,4 Å, 2,5 Å) sind die in der Gasphasenstruktur gefundenen Abstände dennoch extrem lang. Die langen Pd–Te Abstände im Ring könnten neben der Bildung von Palladium(0)-Zentren auch auf die sterische Abstoßung der relativ sperrigen Liganden zurückzuführen sein, welche sicherlich im Ring stärker ausgeprägt ist, als bei den exocyclischen Liganden.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, daß bei Annahme der Verbindung **59-Ag** als ein Palladiumderivat – wie die Gasphasenstruktur (I) beweist – nicht alle Palladiumzentren tetraedrisch koordiniert sein dürften, sondern zum Ausgleich der vier Triflatanionen zwei unterschiedliche Palladiumzentren (je zwei Pd(II) und Pd(0)-Zentren) vorliegen sollten.

Möchte man allerdings eine tetraedrische Umgebung aller Palladiumzentren erreichen, muss eine Gasphasenrechnung mit einer neutralen Ausgangssituation ( $[\text{Pd}_4(\text{AsTEB}_6)]$ ) (Palladium(0)) durchgeführt werden (siehe Gasphasenstruktur (II) in Abbildung 7.6 auf der nächsten Seite und Tabelle 7 auf Seite 122 mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel). Die Pd–Te bzw. Pd–As Abstände der ringbildenden AsTEB-Liganden variieren wie schon bei der Gas-





**Abbildung 7.6.:** Gasphasenstruktur II und deren vereinfachte Darstellung bei Betrachtung von des Palladium-Komplexes von **59-Ag** als neutralen Komplex in der Gasphase

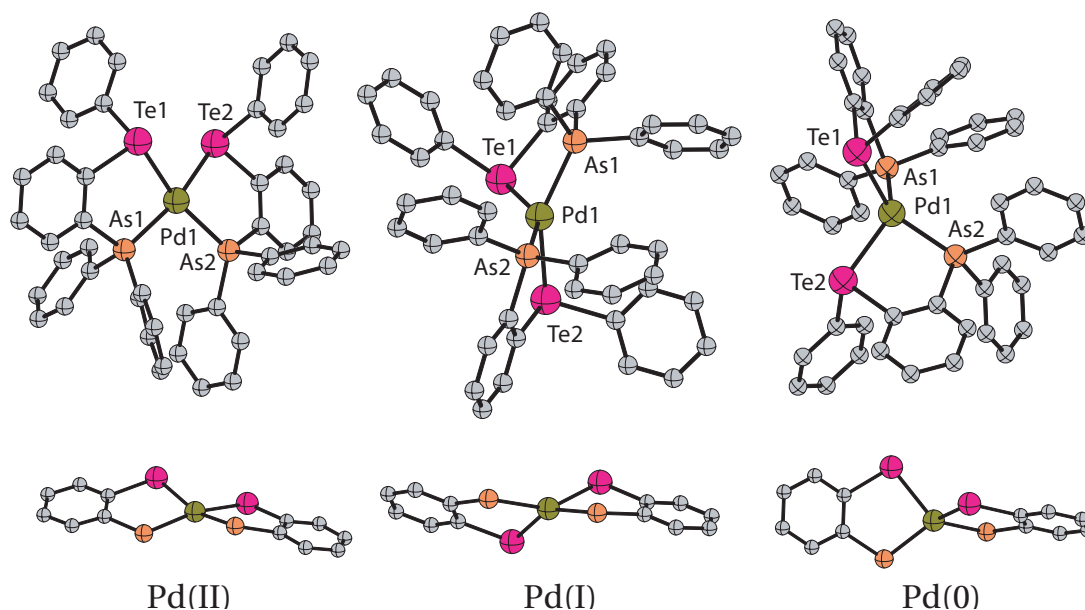
phasenstruktur (I) deutlich voneinander (Pd1–Te 2,684–2,800 Å, Pd1–As 2,452–2,467) und sind zudem zu den Abständen der exocyclischen AsTEB-Liganden (Pd1–Te3 2,668 Å; Pd1–As3 2,496) verschieden.

Die Silber(I)-Verbindung  $[\text{Ag}(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**60-Ag**) wird ebenfalls als Palladium-Komplex in der Gasphase berechnet. Zu diesem Zweck wird bei den quantenmechanischen Berechnungen der Silber(I)-Komplex **60-Ag** von drei unterschiedlichen Ausgangssituationen mit Palladium als Metallzentrum betrachtet: Palladium(II):  $[\text{Pd}(\text{AsTEB}_2)]^{2+}$ ; Palladium(I):  $[\text{Pd}(\text{AsTEB}_2)]^+$ ; Palladium(0):  $\text{Pd}(\text{AsTEB}_2)$ .

In Abbildung 7.7 auf der nächsten Seite sind die erhaltenen Gasphasenstrukturen wiedergegeben und in Tabelle 7 auf Seite 122 die berechneten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die Gasphasenstruktur („Palladium(II)“) zeigt quadratisch-planare Palladiumzentren, welche aufgrund der sterischen Abstoßung der Phenylreste am Arsen und Telluratome stark verzerrt sind. Die Pd–Te und Pd–As-Bindungslängen der Palladium(II)-Verbindung sind etwas länger als für eine typische Pd(II)–Te-Bindung (Pd1–Te 2,646, 2,655 Å; Pd1–As 2,458, 2,456 Å).

Im Falle einer „Palladium(I)“-Verbindung (die auch der Situation von **60-Ag**

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase



**Abbildung 7.7.:** Berechnete Strukturen von **60-Ag** als Palladium-Verbindung mit zwei-fach positivem Palladium(II)- (links), einfach positivem Palladium(I)- (mitte) und neutralem Palladium(0)-Zentrum (rechts)

im Kristall entspricht) zeigt sich nicht die typische tetraedrische Koordinationssphäre von Palladium – wie man sie für Palladium(I) erwarten würde – sondern eine verzerrte Geometrie, die zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar liegt. Die Bindungslängen (Pd–Te 2,717, 2,701 Å, Pd–As 2,477, 2,478 Å) sind im Vergleich zur berechneten Palladium(II)-Verbindung deutlich länger. Die neutrale Ausgangssituation (Palladium(0)) zeigt dagegen die klassische tetraedrische Umgebung von Palladium. Diese ist durch die Bildung des Fünfring-Metallazyklus deutlich verzerrt. Anders als vermutet tritt keine weitere Verlängerung der Pd–Te bzw. Pd–As Abstände auf, sondern diese verkürzen sich im Vergleich zu Palladium(I) und sind vergleichbar mit Palladium(II) (Pd1–Te 2,656, 2,673 Å; Pd1–As 2,427, 2,451 Å).

Würde es sich bei **60-Ag** tatsächlich um einen tetraedrischen Palladium-Komplex handeln, so würden die Geometrien der berechneten Gasphasenstrukturen auf einen Palladium(0)-Komplex hindeuten. Die Pd–Te und Pd–As Abstände geben keinen eindeutigen Hinweis darauf, welche Oxidationsstufe vorliegt. Wodurch das Triflatanion ausgeglichen wird, könnte auf diesen Wege nicht geklärt werden.

**Tabelle 7.3.: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] ausgewählter Rhenium(D)-Komplexe**

	experimentell	berechnet	experimentell	berechnet
	<b>27</b>		<b>40</b>	
Re1-Ni	2,197(6)	2,295	2,232(8)	2,270
Re1-Te1	2,7495(13)	2,806	2,7131(11)	2,758
Re1-Br1	2,4483(12)	2,668	2,5962(17)	2,662
Re1-CO	1,827(9), 1,889(8), 1,885(8)	1,912, 1,928, 1,929	1,882(12), 1,866(11), 1,935(15)	1,929, 1,929, 1,917
Ni-Re1-Te1	81,85(15)	80,97	81,97(19)	81,98
Ni-Re1-Br1	86,69(15)	78,44	85,7(2)	83,76
Te1-Re1-Br1	86,36(5)	78,13	79,28(4)	74,28
Ni-Re1-CO	175,2(2), 90,0(3), 93,8(3)	173,52, 95,05, 93,28	174,2(4), 91,8(4), 95,3(4)	175,54, 92,77, 94,45
Te1-Re1-CO	175,2(2), 90,0(3), 93,8(3)	170,47, 97,46, 95,09	170,3(3), 97,9(3), 92,4(3)	167,63, 100,82,
Ni-C-C-Te1	4,5(9)	4,75	-6,9(12)	-1,04
	<b>48</b>		<b>49</b>	
Re1-As1	2,5575(11)	2,604	2,5506(7)	2,602
Re1-Te1	2,7372(8)	2,808	2,7291(7)	2,815
Re1-Br1	2,6086(12)	2,709	2,6124(10)	2,704
Re1-CO	1,921(8), 1,915(7), 1,946(8)	1,927, 1,944, 1,958	1,929(7), 1,929(6), 1,927(7)	1,942, 1,959, 1,925
As1-Re1-Te1	85,73(4)	83,07	83,10(2)	82,72
As1-Re1-Br1	86,69(15)	87,20	87,63(3)	85,50
Te1-Re1-Br1	79,25(4)	75,26	77,26(3)	75,60
As1-Re1-CO	174,9(2), 94,1(2), 92,9(2)	174,08, 93,05, 93,28	173,07(18), 94,5(2), 92,07(18)	172,20, 93,11, 94,82
Te1-Re1-CO	169,1(2), 91,7(2), 99,6(2)	168,42, 91,89, 99,44	169,2(2), 90,03(18), 98,01(19)	169,78, 91,82, 96,53
Te1-C-C-As1	6,5(8)	5,21	-0,44(6)	5,09
			4,5(9)	-1,26

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase

**Tabelle 7.4.:** Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Komplexe **13**, **52** und **51**

Molekül		experimentell	berechnet
<b>13</b>	Ir1-Te1	2,6285(8)	2,661
	Ir1-Cl1	2,4162(11)	2,431
	Ir1-Cl2	2,4197(10)	2,444
	Te1-Ir1-Cl1	81,45(3)	78,49
	Te1-Ir1-Cl2	79,28(3)	75,96
	N1-C-C-Te1	-1,5(5)	-3,68
	<b>52</b>	Rh1-Te1	2,603(3)
Rh1-As1		2,407(6)	2,439
Rh1-Cl1		2,409(2)	2,435
Te1-Rh1-As1		87,89(1)	87,20
Te1-Rh1-Cl1		78,38(2)	76,77
As1-Rh1-Cl1		84,88(1)	83,40
Te1-C-C-As1		-7,30(2)	-4,97
<b>51</b>	Ru1-Te1	2,6192(11)	2,666
	Ru1-As1	2,4160(11)	2,456
	Ru1-Cl1	2,419(2)	2,436
	Te1-Ru1-As1	85,65(4)	86,53
	Te1-Ru1-Cl1	76,41(6)	74,65
	As1-Ru1-Cl1	83,65(6)	81,71
	Te1-C-C-As2	12,0(9)	6,67
	Te1-C-C-As2	3,3(9)	-4,53

**Tabelle 7.5.:** Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der *cis/trans* Isomeren **23** und des *P*-Analogen <sup>1</sup>

	experimentell	berechnet		experimentell	berechnet	
		cis	trans		cis	trans
	<b>23</b>			P-Analoges <sup>1</sup>		
Pd1-E1	2,4200(5)	2,452	2,474	2,3455(14)	2,376	2,371
E2-Pd1	2,4207(4)	2,473	2,473	-	2,394	2,372
Pd1-Cl1	2,3012(10)	2,350	2,349	2,3036(14)	2,354	2,352
Pd1-Cl2	2,284(10)	2,344	2,350	-	2,344	2,352
E1-Pd1-E2	175,84(2)	179,10	179,65	179,99(5)	177,70	179,94
Cl1-Pd1-Cl2	175,33(4)	173,70	179,74	180,00(5)	171,86	179,92
E1-Pd1-Cl1	89,19(3)	87,06	88,49	86,69(5)	87,66	90,74
E2-Pd1-Cl2	88,34(3)	88,45	88,39	-	89,35	90,76
N1-C-C-E1	-8,0(6)	-2,31	6,76	11,1(8)	-2,26	6,49
N2-C-C-E2	2,5(5)	-2,73	-6,98	-	-3,31	-6,46

**Tabelle 7.6.:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes **59-Ag** und der entsprechenden Palladium-Verbindung in der Gasphase (Pd(II) und Pd(0)-Spezies)

	<b>(59-Ag)</b> [Ag <sub>4</sub> (AsTEB <sub>6</sub> )](OTf) <sub>4</sub>	berechnet [Pd <sub>4</sub> (AsTEB <sub>6</sub> )] <sup>4+</sup>	berechnet [Pd <sub>4</sub> (AsTEB <sub>6</sub> )]
Pd1-Te1	2,8195(17)	2,807	2,800
Pd1-Te1'	2,7468(14)	2,942	2,685
Pd2-Te1	2,8088(13)	2,831	2,747
Pd2-Te2	2,8164(14)	2,902	2,715
Pd1-Te3	2,8232(15)	2,691	2,668
Pd2-As1	2,572(2)	2,477	2,467
Pd2-As2	2,5865(18)	2,471	2,452
Pd1-As3	2,5632(17)	2,518	2,497
Te3-Pd1-As3	85,09(5)	84,19	87,53
Te1-Pd2-As1	83,16(6)	86,24	86,37
Te2-Pd2-As2	82,34(5)	82,97	89,34
Te1-Pd1-Te1'	105,58(4)	84,39	102,96
Te1-Pd2-Te2	119,71(5)	141,97	125,65

**Tabelle 7.7.:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes **60-Ag** und den entsprechenden Palladium-Verbindungen in der Gasphase (Pd(II), Pd(I) und Pd(0)-Spezies)

	<b>(60-Ag)</b>	Palladium(II)	Palladium(I)	Palladium(o)
Pd1-Te1	2,782(14)	2,646	2,717	2,656
Pd1-Te2	2,798(13)	2,655	2,701	2,673
Pd1-As1	2,577(14)	2,458	2,477	2,427
Pd1-As2	2,57(3)	2,456	2,478	2,451
Te1-Pd1-As1	83,17(3)	87,78	86,17	90,29
Te2-Pd1-As2	83,01(3)	87,09	87,31	89,06
Te1-Pd1-Te2	119,66(4)	90,90	91,70	101,18
As1-Pd1-As2	113,91(3)	99,11	108,48	121,86
Te1-C1-C2-As2	1,79(9)	-6,78	-7,46	-1,33
Te1-C25-C26-As2	-1,74(9)	-10,26	-4,68	-3,37

## 7. Dichtefunktionalrechnungen in der Gasphase

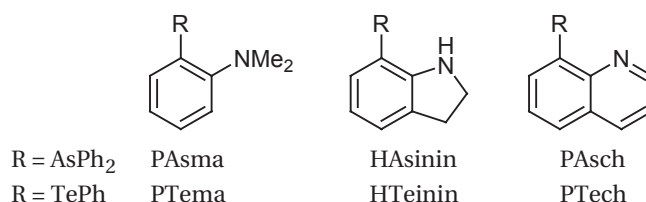
## 8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung und Charakterisierung arsen- und tellurhaltiger potentieller Chelatliganden auf Amin- bzw. Iminbasis und deren Koordination an die  $d^6$ -Systeme Rhenium(I), Ruthenium(II), Rhodium(III) und Iridium(III) sowie die  $d^8$ -Systeme Palladium(II) und Platin(II). Die Komplexverbindungen sowie die Liganden selbst wurden spektroskopisch mit Multikern-NMR, MS und IR (Tellurverbindungen zusätzlich über EA) untersucht. Mit wenigen Ausnahmen gelang es, auch ihre Molekülstrukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln.

Nur solche Liganden wurden auf ihre Koordinationschemie untersucht, in denen zwei unterschiedliche Donoratome über eine 1,4-Relation in einem aromatisches System verbrückt sind. Bei den Donoratomen handelt es sich um Arsen- bzw. Tellur- und Stickstoff-Liganden, von denen je zwei unterschiedliche Motive miteinander im Chelatliganden verbunden sind. Auf eine Variation funktioneller Organyl- oder Halogenogruppen am aromatischen Grundgerüst bzw. am Donoratom selbst wurde aus Gründen der Trivialität verzichtet.

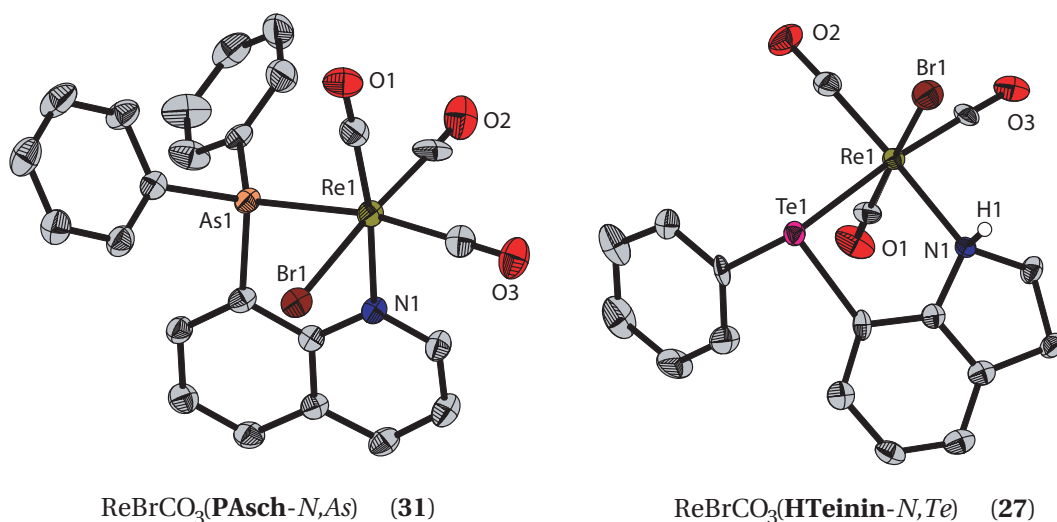
Als Metalledukte wurden metallorganische Komplexe ausgewählt, die entweder relativ leicht substituierbare Liganden wie CO (z.B. in  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ ) enthalten, oder bei denen eine freie Koordinationsstelle durch Spaltung dimerer Komplexe geschaffen werden kann. Zur letzten Gruppe gehören die chlorverbrückten Metallverbindungen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ,  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ ,  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$ . Des Weiteren wurden aber auch einfache anorganische Halogenide wie  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PtCl}_2$  verwendet.

In der erste Gruppe zweizähliger aromatischer Chelatliganden steht ein Diphenylarsanyl- oder ein Phenyltellanylrest über eine 1,4-Relation zu einer



**Abbildung 8.1.:** Übersicht der eingesetzten As,N- und Te,N-Liganden

## 8. Zusammenfassung



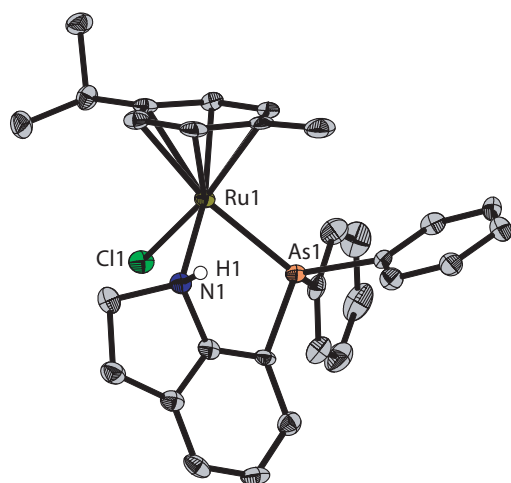
**Abbildung 8.2.:** Ausgewählte Komplexe von Rhenium(I) (31, 27)

Amin- (PAsMA, PTEMA, HASININ, HTEININ) bzw. einer Imin-Gruppe (PAsCH, PTECH) (siehe Abbildung 8.1 auf der vorherigen Seite).

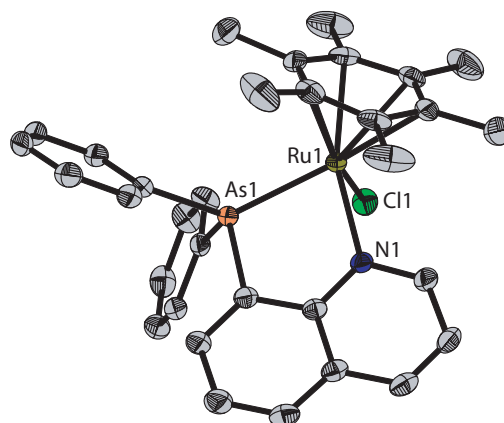
Alle Liganden wurden über eine Organolithium-Route synthetisiert. Dabei dienten reaktive halogensubstituierte Aromaten als Ausgangsverbindungen, die durch Lithium-Halogen austausch mittels Butyllithium in die entsprechenden Lithiumderivate übergeführt wurden (PAsMA, PTEMA, PTECH; siehe Kapitel 3 auf Seite 11 und Kapitel 5 auf Seite 55) oder metall-dirigierender Aminoschutzgruppen ( $\text{BOC}_2\text{O}$ ), welche durch C-H-Aktivierung eine Lithiierung an gewünschter Position des aromatischen Grundgerüsts bewirken (HASININ, HTEININ; siehe Kapitel 4 auf Seite 33). Die Diphenylarsanyl- bzw. Phenyltellanylgruppe wurde dann mittels  $\text{AsPh}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  eingeführt. Im Falle der Darstellung von PAsCH wird allerdings nicht die Ausgangsverbindung 8-Chlorochinolin lithiiert, sondern die einzuführende Gruppe selbst ( $\text{LiAsPh}_2$ ) (siehe Kapitel 5 auf Seite 55). Die Synthesen von PTEMA, HASININ, HTEININ und PTECH sind bisher in der Literatur nicht bekannt.

Die Umsetzung der Liganden mit  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  führte in allen Fällen zur Abspaltung zweier CO-Liganden und Bildung des Komplextyps  $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{N,R-L})$  (R = As oder Te; L = Ligand) (siehe Abbildung 8.2). Hierbei stehen die CO-Liganden stets in *facialer* Stellung zueinander, was neben röntgenographischen Daten auch über  $^{13}\text{C}$ -NMR- bzw. IR-Spektren belegt werden konnte. Die Molekülstrukturen der Rhenium(I)-Komplexe **40**, **48** und **49** sowie des Iridium(III)-Komplexes von PTEMA (**13**) zeigen ungewöhnlich kleine Te–M–Hal Winkel (M = Re(I), Ir(III); Hal = Br, Cl), die mit etwa  $79^\circ$  deutlich unter den  $90^\circ$

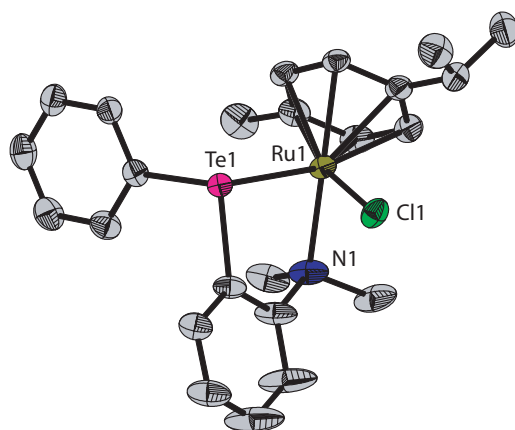




$[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{HAsinin-}N,\text{As})]\text{PF}_6$  (19)



$[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{PAsch-}N,\text{As})]\text{PF}_6$  (32)



$[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{PTema-}N,\text{Te})]\text{PF}_6$  (11)

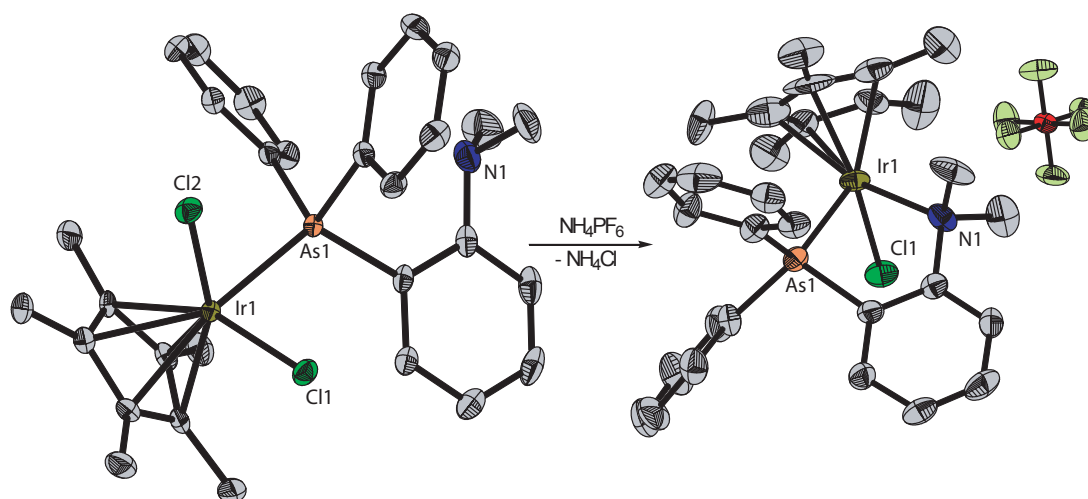
**Abbildung 8.3.:** Ausgewählte Komplexe von Ruthenium(II) (19, 32, 11)

eines idealen Oktaeders liegen. Quantenmechanische Berechnungen dieser Komplexverbindungen mittels Dichtefunktionalmethoden und ELF-Analysen (siehe Kapitel 7 auf Seite 109) deuten auf  $\text{Te}\cdots\text{Hal}$ -Kontakte durch DIPOL-DIPOL-Wechselwirkung hin.

Die Reaktion der Liganden mit  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  zu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(N,R\text{-}L)]X$  ( $X = \text{PF}_6$  (2, 11, 19, 28, 41) Cl (33)) gelang mit Ausnahme von PASCH nur in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (siehe Abbildung 8.3). Mit PASCH und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  konnte nur der Komplex mit 32 isoliert werden (siehe Abschnitt 5.3.2 auf Seite 60).

Die Umsetzung mit den Rhodium(III)- und Iridium(III)-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  ( $M = \text{Rh(III)}, \text{Ir(III)}$ ) führte zu unterschiedlichen Komplexverbin-

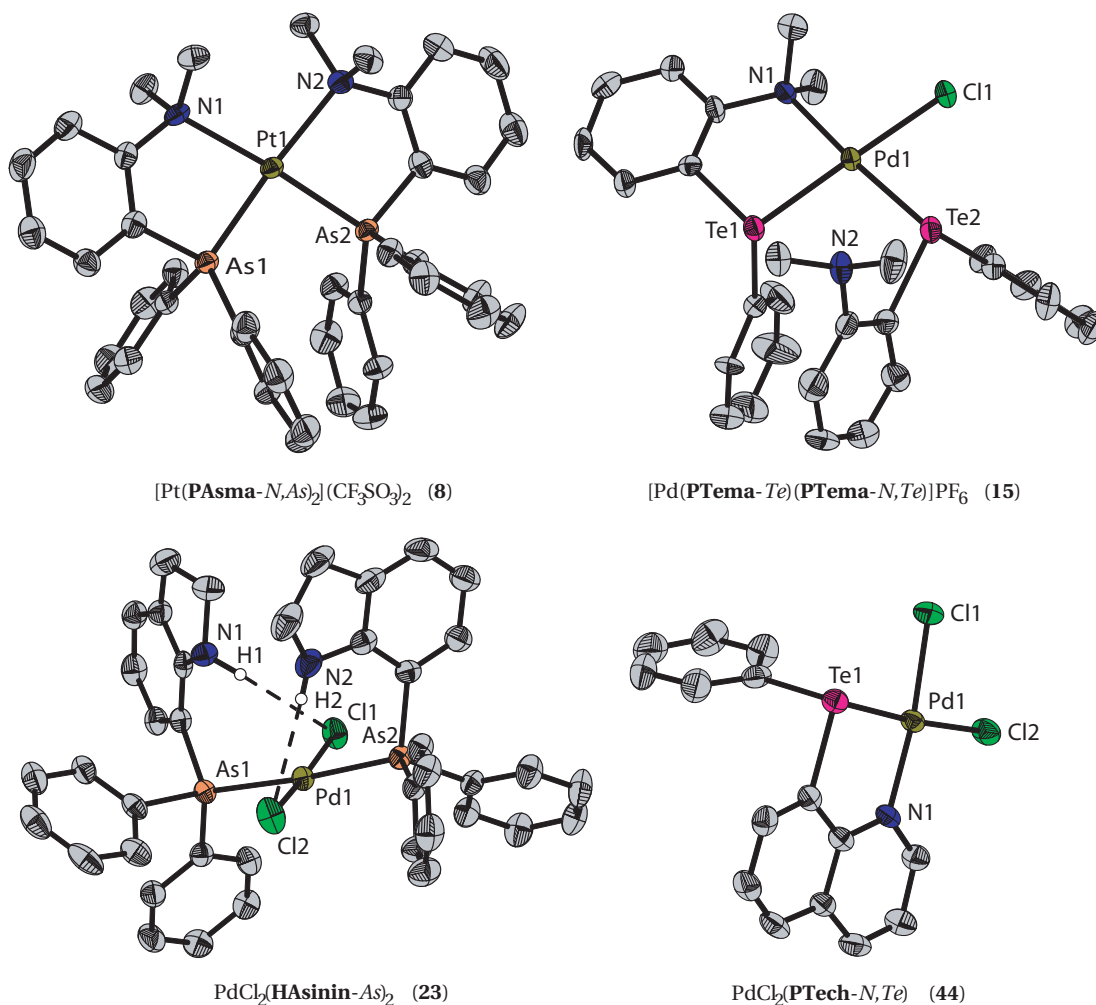
## 8. Zusammenfassung



**Abbildung 8.4.:** Von ein- (in **4**) zu zweizähligen PAsMA-Liganden (in **5**).

dungen. Mit Rhodium(III) wurde – meist unter Zuhilfenahme von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  – direkt der jeweilige Chelatkomplex  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}(N,R\text{-L})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (**20**, **29**),  $\text{PF}_6$  (**3**, **12**, **34**, **42**)) gebildet. Die Reaktion von PAsMA, PTEMA bzw. HASININ mit dem entsprechenden Iridium(III)-Dimer lieferte eine stabile Zwischenstufe, bei welcher der Ligand nur einzähnig über das Arsen- (**4**, **21**) bzw. Telluratome (**13**) an das Metallzentrum bindet. Erst durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wird ein Chloridoligand abgespalten und der entsprechende Chelatkomplex (**5**, **14**, **22**) gebildet (siehe hierzu Reaktion von PAsMA in Abbildung 8.4).

Auch die Reaktion mit Palladium- bzw. Platindichlorid zeigt ein unterschiedliches Koordinationsverhalten der jeweiligen Liganden. Im Falle von PAsMA, PASCH und PTECH war es möglich, Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Komplexe des Typs  $\text{MCl}_2(N,R\text{-L})$  ( $\text{M} = \text{Pd(II)}$ ,  $\text{Pt(II)}$ ) zu isolieren, die unabhängig von der Stöchiometrie nur einen chelatbildenden Liganden koordinieren (**6**, **7**, **36** bzw. **37**, **44**, **45**). Erst durch Zugabe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  kann auch ein zweiter Ligand an das Metallzentrum binden. Dieser koordiniert entweder zweizähnig (**8**, **38** und **39**) oder aber einzähnig (**9**, **15**, **16**, **46** und **47**) an das Metallzentrum. Im Falle von HASININ konnten Komplexe mit Palladium(II) bzw. Platin(II) isoliert werden, bei denen beide Liganden an das Metallzentrum nur über das Arsenatom koordinieren (**23**, **25**). Durch Verwendung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  werden allerdings nicht die beiden Chloridoliganden abgespalten, sondern die Reaktionsbedingungen vermutlich so verändert, dass sich lediglich der Chelatkomplex  $\text{MCl}_2(N,\text{As}\text{-HASININ})$  ( $\text{M} = \text{Pd(II)}$  (**24**),  $\text{Pt(II)}$  (**26**)) bildet (siehe hierzu Abschnitt 4.3.4 auf Seite 43). In Abbildung 8.5 auf der nächsten Seite ist je ein Bei-



**Abbildung 8.5.:** Ausgewählte Komplexe von Palladium(II) bzw. Platin(II) (8, 15, 23, 44)

spiel für die unterschiedlichen Komplexierungsmöglichkeiten der Liganden an Palladium(II) bzw. Platin(II) dargestellt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden *As,Te*-Chelatliganden untersucht (siehe Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite). Als Ausgangsverbindung zur Darstellung des zweizähligen Liganden Phenyl(2-diphenylarsanylphenyl)tellan (AsTEB) diente Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol, für das eine verbesserte Synthesevorschrift ausgearbeitet wurde (siehe Kapitel 6 auf Seite 79). Der Ligand selbst wurde wieder über die klassische Organolithium-Route mit Butyllithium und Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> erhalten. Dabei konnte überraschend als Nebenprodukt der dreizählige Ligand Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl)tellan (AsTEASB) – vermutlich über Dismutationsreaktionen in einem Diethylether/THF-Gemisch – erhalten werden.

## 8. Zusammenfassung

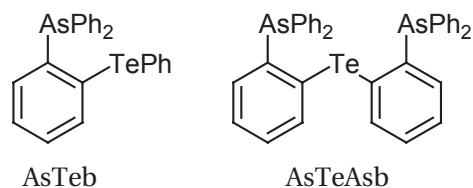


Abbildung 8.6.: Übersicht der eingesetzten As,Te-Liganden

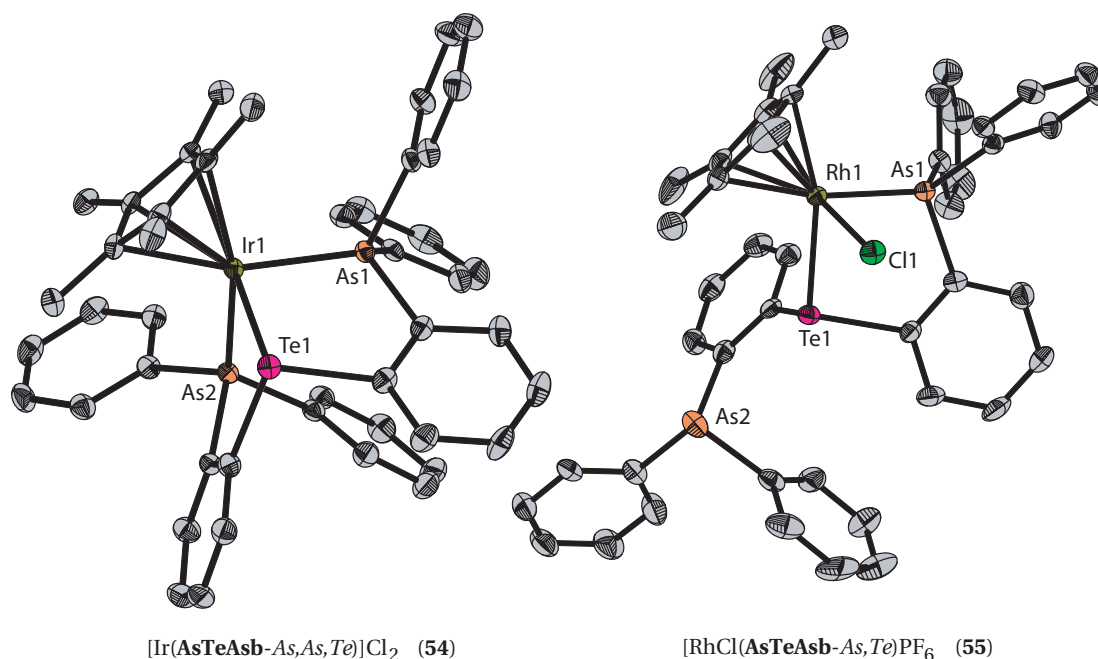
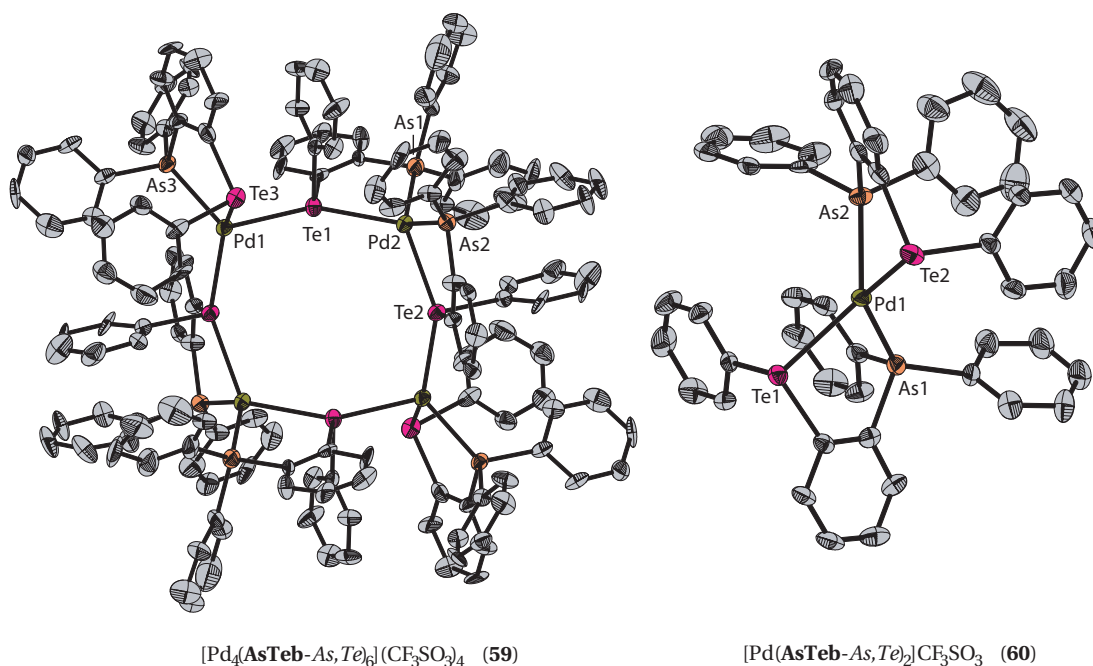


Abbildung 8.7.: Komplexe mit drei- (links) bzw. zweifach (rechts) koordinierten AsTeAsb-Liganden

Beide Liganden reagieren wie zuvor schon die *N,As*- bzw. *N,Te*-Liganden mit  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  zu  $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{As,Te-L})$  ( $\text{L} = \text{AsTeB}$  (**48**),  $\text{AsTeAsb}$  (**49**)).  $\text{AsTeAsb}$  bindet dabei nur zweizählig über Tellur und ein Arsen an das Metallzentrum. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der Umsetzung mit  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Auch hier bindet  $\text{AsTeAsb}$  nur zweizählig an das Metallzentrum, so dass beide Liganden den Komplextyp  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{As,Te-L})\text{PF}_6$  (**50**, **51**) bilden.

Die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh(III)}, \text{Ir(III)}$ ) mit  $\text{AsTeB}$  führt in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu den Komplexen  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}(\text{As,Te-AsTeB})\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Rh(III)}$ ) (**52**),  $\text{Ir(III)}$ ) (**53**)).  $\text{AsTeAsb}$  koordiniert an Iridium(III) dreizählig (**54**) überraschenderweise auch ohne Zugabe eines Salzes. Mit Rhodium(III) konnte neben der Komplexverbindung mit einem dreizählig gebundenen



**Abbildung 8.8.:** Palladiumkomplexe von AsTEB (in Anwesenheit von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ )

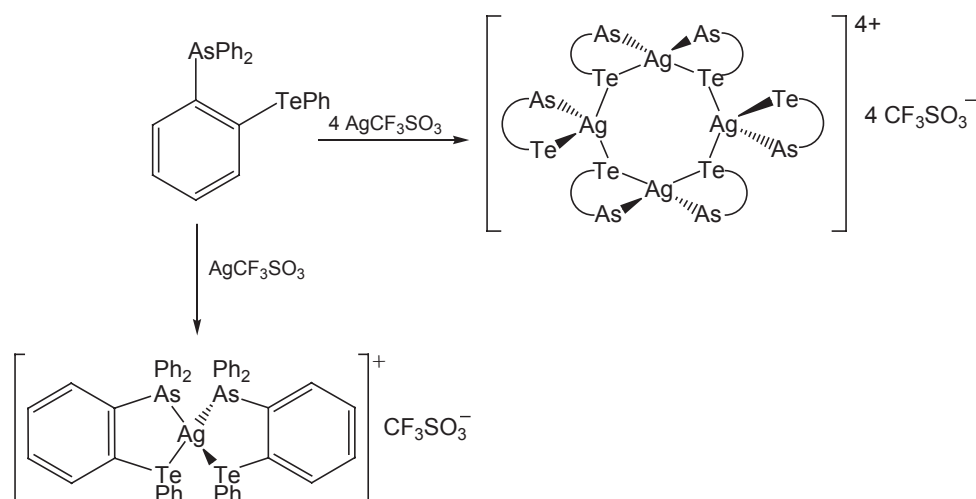
AsTEASB (**56**) sogar die Zwischenstufe erhalten werden, bei der AsTEASB nur zweifach über Tellur und Arsen koordiniert (**55**). Allerdings konnte von beiden Rhodium(III)-Verbindungen nur **55** röntgenographisch untersucht werden (siehe Abschnitt 6.3.3 auf Seite 87). In Abbildung 8.7 auf der vorherigen Seite sind die Molekülstrukturen von **54** und **55** zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Koordinationen von AsTEASB wiedergegeben.

Die Molekülstrukturen von **48**, **49**, **51** und **52** zeigen ebenfalls extrem kleine Te–M–Hal Winkel (M = Re(I), Ru(II), Rh(III); Hal = Br, Cl; 79–76°). Auch hier lässt *in silico* Betrachtung der Komplexverbindungen auf DIPOL-DIPOL-Wechselwirkung zwischen Tellur und dem Halogenidoliganden schließen (siehe Kapitel 7 auf Seite 109).

Mit Palladium(II)- bzw. Platin(II)-dichlorid reagieren AsTEB und AsTEASB ohne Zugabe eines Salzes zum Komplextyp  $\text{MCl}_2(\text{As,Te-L})$  (M = Pd(II), Pt(II)). Bei Zugabe von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  binden im Falle von AsTEASB zwei Liganden an das Palladium(II)- bzw. Platin(II)-Zentrum, wobei die Tellur- bzw. Arsenatome jeweils *transoid* zueinander stehen, da die Molekülgestalt durch den großen Raumanspruch der beiden sperrigen unkoordinierten  $\text{AsPh}_3$ -Reste bestimmt wird (siehe Abschnitt 6.3.4 auf Seite 93).

Die Reaktion von AsTEB mit Palladium(II)-dichlorid in Anwesenheit von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  schien anfangs offenbar zu den ungewöhnlichen Komplexstruktu-

## 8. Zusammenfassung



**Abbildung 8.9.:** Silber(I)-Komplexe von **59** und **60**

ren **59-Pd** bzw. **60-Pd** (siehe Abbildung 8.8 auf der vorherigen Seite) zu führen. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse lässt bei beiden Verbindungen zunächst auf eine Palladium(I)-Spezies mit einer tetraedrischen Koordinationssphäre des Palladiumzentrums schließen. Der vierkernige Komplex **59-Pd** beinhaltet sechs chelatisierende AsTEB-Liganden (vier AsTEB-Brückenliganden, zwei AsTEB-Chelatliganden), welche über einen alternierenden Palladium-Tellurachtring miteinander verknüpft sind. Der Komplex kristallisiert mit vier Triflatanionen, womit sich formal die Komplexverbindung  $[\text{Pd}_4(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  ergibt. In **60-Pd** sind zwei AsTEB-Liganden an das Palladiumzentrum gebunden, wobei das Kation augenscheinlich durch ein Triflatanion ausgeglichen wird. Von beiden Verbindungen konnten allerdings problemlos NMR-Spektren aufgenommen werden. Bei **60-Pd** erbrachte zudem eine temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung, dass die Verbindung diamagnetisch ist und somit kein paramagnetischer Palladium(I)-Komplex vorliegen kann (von **59-Pd** konnte keine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt werden, da seine Synthese leider nicht reproduzierbar war). Dieses Ergebnis würde auf die Bildung von Palladium(0)-Spezies bei **60-Pd** deuten. Wodurch das Triflatanion ausgeglichen wird, wenn Palladium(0) vorliegt, konnte nicht geklärt werden.

Allerdings erbrachte ein Hinweis von Prof. Sünkel und die Messung eines FAB<sup>+</sup>-Massenspektrums von **60-Pd**, dass es sich dabei und auch bei **59-Pd** nicht um Palladiumverbindungen, sondern um die Silber(I)-Komplexe  $[\text{Ag}_4(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  (**59-Ag**) und  $[\text{Ag}(\text{As}, \text{Te-AsTEB})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (**60-Ag**) handelt (siehe Abbildung 8.9 und Nachtrag im Abschnitt 6.3.4 auf Seite 93).

**Tabelle 8.1.:** Überblick über die erhaltenen Komplexe

	Re(I)	Ru(II)	Rh(III)	Ir(III)	Pd(II)	Pt(II)
<i>N,As-, N,Te</i> -Liganden						
PASMA	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4, 5</b>	<b>6, 9</b>	<b>7, 8</b>
PTEMA	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13, 14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
HASININ	<b>17</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21, 22</b>	<b>23, 24</b>	<b>25, 26</b>
HTEININ	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	–	–
PASCH	<b>31</b>	<b>32, 33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36, 38</b>	<b>37, 39</b>
PTech	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44, 46</b>	<b>45, 47</b>
<i>As,Te</i> -Liganden						
ASTeB	<b>48</b>	<b>50</b>	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>57, 59, 60</b>	<b>58</b>
ASTeASB	<b>49</b>	<b>51</b>	<b>55, 56</b>	<b>54</b>	<b>61, 63</b>	<b>62, 64</b>

Im Quantenchemischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 7 auf Seite 109) wird daher mittels Gasphasenstrukturberechnungen (DFT-Studien) diskutiert, welche Palladium-Spezies (Pd(II), Pd(I) oder Pd(0)) vorliegt, wenn man die beiden Silber(I)-Komplexe **59-Ag** und **60-Ag** als Palladium-Komplexe betrachten würde.

In Tabelle 8 werden alle isolierten Verbindungen der *N,As*- bzw. *N,Te*-Liganden sowie *As,Te*-Liganden mit ausgewählten Übergangsmetallen von  $d^6$ - und  $d^8$ - Systemen zusammengefasst. Insgesamt gelang es, von fast allen die Molekülstrukturen röntgenkristallographisch zu ermitteln.

## 8. Zusammenfassung



### **III.**

## **Experimenteller Teil**



## 9. Allgemeines

### 9.1. Apparatives

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen sowie die zur Aufbereitung der Reaktionsgemische nötigen Schritte wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8, Fa. MESSER, Griesheim) durchgeführt. Zusätzlich wurde Argon durch eine Trockensäule (Molsieb 4 Å, Sicapent mit Indikator) geleitet, um evtl. Spuren von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und anderen Verunreinigungen zu beseitigen. Für Operationen im Vakuum stand eine Drehschieberpumpe (RZ5 der Fa. VAKUUBRAND) zum Arbeiten mit Schlauchverbindungen bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar zur Verfügung. Alle Umsetzungen erfolgten mittels herkömmlicher Schlenktechniken unter Luft- und Wasserausschluss. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrer Benutzung durch mehrmaliges Ausheizen im Vakuum und Spülen mit Argon von absorbiertem Wasser befreit.

### 9.2. Chemikalien

Die als Lösungsmittel eingesetzten Ether wurden jeweils frisch von Natrium/Benzophenon, Methylenchlorid von Calciumhydrid, Acetonitril von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und *n*-Pentan von Natrium destilliert. Alle übrigen Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden<sup>214</sup> getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt.

Die Verbindungen Re(CO)<sub>5</sub>Br<sup>215</sup>,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ <sup>216</sup>,  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ <sup>216</sup>,  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$ <sup>217</sup>,  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$ <sup>217</sup>, AsPh<sub>2</sub>Br<sup>218</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Kommerziell bezogen und unverändert eingesetzt wurden AsPh<sub>3</sub> (ALFA AESAR), Br<sub>2</sub> (MERCK), Tellur-Pulver (A.B.C.R.), Phenyllithium, 20 % in Dibutylether (CHEMETALL), Indolin (ACROS), 4-DMAP (MERCK), BOC<sub>2</sub>O (FLUKA), 2-Bromanilin (FLUKA), 2-Chloranilin (FLUKA), Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ACROS), Nitrobenzol (ACROS), FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (GRÜSSING), Magnesium-Späne (FLUKA), 2-Iod-Brombenzol (A.B.C.R.), Isopropylchlorid (FLUKA), NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (SIGMA-ALDRICH), AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (FLUKA, STREM).

Im Handel erhältliches TMEDA (ALFA AESAR) und NEt<sub>3</sub> (ACROS) wurden jeweils über Calciumhydrid durch Vakuumdestillation von Wasserspuren gereinigt und im Dunklen über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt<sup>219</sup>. *sec*- und *n*-Buthyllithium, 25 % in Hexanfraktion (CHEMETALL) wurden nach einer Vor-

## 9. Allgemeines

schrift von GILMAN<sup>220</sup> titriert, um deren tatsächlichen molaren Gehalt in der Hexanfraktion zu bestimmen.

Diphenylditellurid wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift<sup>221</sup> dargestellt. Unter Argonsatmosphäre wird Tellurpulver (94 mmol, 12 g) in frisch destilliertes THF suspendiert und Phenyllithium (94 mmol 50 mL; 20 % in Dibuthylether) rasch über ein Septum zugetropft. Die nun tiefrote Suspension wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man das Reaktionsgefäß der Luftfeuchtigkeit aus und rührt kräftig die bräunlich werdende Mischung für zwei Tage. Zu der nun rotbraunen Mischung werden jeweils 200 mL H<sub>2</sub>O und Diethylether zugegeben und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel entfernt und der tiefrote, ölige Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO<sub>2</sub> 60A, CHCl<sub>3</sub> : *n*-Hexan 1:9). Man erhält Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> als kristallinen roten Feststoff.

### 9.3. Analytik

Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren an Luft mit einem BÜCHI B510 gemessen und nicht korrigiert. Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Alufolien der Firma MERCK durchgeführt (SiO<sub>2</sub> 60). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Departments für Chemie der Universität München an einem ELEMENTAR Vario EL durchgeführt, und die Massenspektren wurden mit einem JOEL MStation JMS 700 Spektrometer angefertigt, wobei sich die Fragmentmassen auf das Isotop mit der größten Häufigkeit beziehen. Die Infrarotspektren der Feststoffe wurden als KBr-Pressling oder als Verreibung zwischen KBr-Platten bzw. Flüssigkeiten in einer Flüssigkeitszelle (NaCl-Fenster) an einem PERKIN ELMER Spektrum One FT-IR oder an einem NICOLET 520 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden an zwei Geräten JEOL EX 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 399,78 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100,52 MHz, <sup>125</sup>Te-NMR: 126,13 MHz) und JEOL ECLIPSE 270 (<sup>1</sup>H-NMR: 270,17 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 67,94 MHz) gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten deuterierten Lösungsmittels (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bzw. dessen Kohlenstoffatome.

### 9.4. Vorsichtsmaßnahmen

Alle Tellurverbindungen sind mehr oder weniger toxisch, der MAK-Wert für elementares Tellur liegt bei 0,1 g/cm<sup>3</sup>. Bei längerem, regelmäßigen Kontakt mit Tel-

lurverbindungen kann es zur charakteristischen Ausscheidung von  $\text{Me}_2\text{Te}$  und dem damit verbundenen knoblauchartigen Geruch kommen. Elementares Arsen ist nahezu ungiftig (MAK-Wert nicht festgelegt), Arsenverbindungen dagegen sind hochtoxisch und einige werden als kanzerogen eingestuft (allgemeiner TRK-Wert 0,1 G [mL/cbm]). Beim Arbeiten mit Tellur- bzw. Arsenverbindungen sollte grundsätzlich der Hautkontakt vermieden werden.

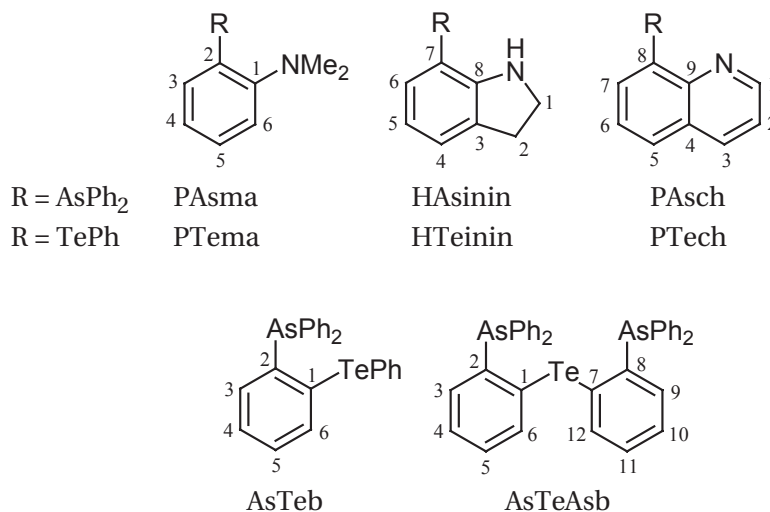
Besonders bei der Darstellung bzw. Verwendung von  $\text{AsPh}_2\text{Br}$  ist auf sorgfältiges und sauberes Arbeiten zu achten. Wie sein berühmter Verwandter  $\text{AsPh}_2\text{Cl}$  reizen schon kleinste Mengen an  $\text{AsPh}_2\text{Br}$  extrem die Atemwege und führen zu unangenehmen Hautrötungen. Bei säulenchromatographischer Reinigung der arsenhaltigen Verbindung mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$  sollte keinesfalls außerhalb des Abzuges gearbeitet werden.

Das erstmals 1878 dargestellte  $\text{AsPh}_2\text{Cl}$ <sup>222</sup> war der erste Chlor-Arsen-Kampfstoff, auch „CLARK I“ genannt, der als sogenannter „Maskenbrecher“ im ersten Weltkrieg zum Einsatz kam.  $\text{AsPh}_2\text{Cl}$  wurde durch die damals üblichen Schutzmaskenfilter nicht zurückgehalten, weshalb die betroffenen Personen aufgrund der starken Reizwirkung der Atemwege, die Schutzmaske abnahmen und dadurch der Einwirkung der eigentlichen Kampfstoffe, wie beispielsweise Phosgen ausgesetzt waren.

## 9. Allgemeines

## 10. Versuchsbeschreibungen

### 10.1. Zahlenpräfixes der Liganden



*Abbildung 10.1.: Zahlenpräfixes der Liganden zur besseren Übersicht der spektroskopischen Daten*

### 10.2. Komplexe mit 2-(Diphenylarsanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA)

#### 10.2.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

2-Bromanilin (8,64 g, 50,2 mmol) wird in einer Mischung aus 40 mL EtOH und 10 mL H<sub>2</sub>O gelöst, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die rötliche Mischung mit konzentrierter wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung für eine halbe Stunde bei RT gerührt und anschließend mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, nach Filtration vom Trocknungsmittel vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60 A, CHCl<sub>3</sub>: *n*-Hexan 1:1) gereinigt. Das gewünschte 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin erhält man in der 2. Fraktion nach dem schneller eluierten 2-Brom-*N*-methylanilin.

Ausbeute 85 %

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,54 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,94$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,50$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,2 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,05$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,30$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,50$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,05$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,60$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,88 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,30$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,90$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,60$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 2,79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

20 mmol (4 g, 2,9 mL) des erhaltenenen 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin werden in 15 mL frisch destilliertem Et<sub>2</sub>O gelöst und mittels eines Trockeneis-Aceton-Gemisches auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Es wird langsam über ein Septum 8 mL *n*-BuLi-Lösung (2,35 M in *n*-Hexan) zugetropft. Man lässt eine Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  rühren und tropft anschließend eine AsPh<sub>2</sub>Br-Lösung (6,2 g, 20 mmol) in 10 mL Et<sub>2</sub>O langsam zu, wobei sich die anfangs milchig, orangefarbene Lösung entfärbt. Man lässt eine weitere Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  rühren und bringt dann die Lösung langsam auf RT. Die nun hellgelbe Mischung wird nach 18 h Rührzeit vom Lösungsmittel befreit und der gelbe Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt. 2-Diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA) wird in der 2. Fraktion vor dem nicht abreagierten 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin in der 3. Fraktion eluiert. Auf eine vorherige Extraktion wurde aufgrund der Empfindlichkeit des Produktes gegenüber Wasser verzichtet. Das nach der säulenchromatographischen Reinigung erhaltene gelbliche Produkt kann zur weiteren Reaktion eingesetzt werden, bei Bedarf wird aus siedenden *n*-Hexan umkristallisiert. So konnten auch hellgelbe Kristalle von PAsMA für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute 65 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,30–7,26 (m, 12H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 7,00 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6,75$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,90$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6,90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 2,59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  144,06 (ipso-C<sub>1</sub>), 138,51 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,46 (C<sub>3</sub>), 133,92 (*m*-Ph), 129,83 (C<sub>5</sub>), 128,52 (*o*-Ph, *p*-Ph), 125,08 (ipso-C<sub>2</sub>), 124,68 (C<sub>4</sub>), 120,97 (C<sub>6</sub>), 45,93 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 349 (100) [ $\text{M}^+$ ], 272 (91) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3310 (w), 3065 (w), 2977 (w), 2937 (w), 2858 (w), 2826 (m), 2784 (m), 1952 (w), 1916 (w), 1885 (w), 1820 (w), 1577 (m), 1478 (m), 1471 (s), 1448 (m), 1431 (s), 1318 (w), 1289 (w), 1276 (w), 1258 (w), 1183 (m), 1166 (w), 1074 (m), 985 (w), 939 (m), 863 (w), 773 (s), 743 (s), 732 (s), 694 (s), 667 (w), 563 (w), 500 (w), 474 (s), 460 (w).

### 10.2.2. Bromo-tricarbonyl(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)rhenium(I) (1)

Je 0,15 mmol von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (61 mg) und PAsMA (52,40 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und 4 d im geschlossenen Schlenkrohr bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungs-



## 10.2. Komplexe mit 2-(Diphenylarsanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA)

mittel wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein hellgelber Feststoff. Kristalle werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung aus **1** in Toluol erhalten.

Ausbeute 81 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,74 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1,12 \text{ Hz}$ , 2H, *m*-Ph), 7,58–7,49 (m, 7H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>), 7,46–7,38 (m, 4H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>5</sub>), 7,30 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0,80 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>3</sub>), 3,80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,52 MHz, 25 °C)  $\delta$  192,68 (CO), 191,68 (CO), 190,22 (CO), 158,90 (ipso-C<sub>1</sub>), 135,15 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,31 (*m*-Ph), 134,06 (C<sub>3</sub>), 133,36 (C<sub>5</sub>), 132,66 (*m*-Ph), 132,27 (ipso-C<sub>2</sub>), 130,97 (*p*-Ph), 130,82 (*p*-Ph), 129,64 (*o*-Ph), 129,24 (*o*-Ph), 127,46 (C<sub>4</sub>), 119,70 (C<sub>6</sub>), 63,50 (CH<sub>3</sub>), 56,35 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 700 (23) [ $\text{M}^+$ ], 672 (81) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 644 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 349 (12) [ $\text{PAsMA}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 3008 (w), 2931 (w), 2027 (s), 1929 (s), 1887 (s), 1579 (w), 1482 (w), 1465 (w), 1436 (m), 1398 (w), 1310 (w), 1272 (w), 1189 (w), 1147 (w), 1095 (w), 1048 (w), 1025 (w), 999 (w), 851 (w), 772 (w), 746 (m), 728 (w), 691 (m), 642 (w), 598 (w), 556 (w), 526 (w), 488 (w), 460 (m).

### 10.2.3. [Chloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-chlorid (**2**)

0,08 mmol (45,93 mg) [ $(\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 0,15 mmol (52,40 mg) PAsMA werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach 4 h Rührzeit werden 0,15 mmol (24,45 mg) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zur grünlichen Lösung zugegeben und wird weitere 18 h gerührt. Der entstandene NH<sub>4</sub>Cl-Niederschlag wird abzentrifugiert und die grüne Lösung mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein schmutzig grünes Öl sich abscheidet. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der ölige Rückstand wieder in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und wiederum mit *n*-Pentan überschichtet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein gelber analysenreiner Feststoff zurück bleibt. Gelbe Kristallblöcke werden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **2** in Dichlormethan erhalten.

Ausbeute 33 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,88 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,30 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1,43 \text{ Hz}$ , 2H, *m*-Ph), 7,66–7,53 (m, 8H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>6</sub>), 7,48–7,42 (m, 5H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>, *m*-Ph), 5,90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,20 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,88 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,88 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,51 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,20 \text{ Hz}$ , 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 3,63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,88 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 5,50 \text{ Hz}$ , 1H, H-Cy), 1,61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-Cy), 1,28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,83 \text{ Hz}$ , 6H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  163,24 (ipso-C<sub>1</sub>), 137,07 (ipso-C<sub>As</sub>), 136,22 (*m*-Ph), 134,83 (C<sub>3</sub>), 134,25 (ipso-C<sub>2</sub>), 133,03 (C<sub>5</sub>), 132,86 (*m*-Ph), 132,15 (*p*-

## 10. Versuchsbeschreibungen

Ph), 132,73 (*p*-Ph), 130,44 (*o*-Ph), 128,55 (C<sub>4</sub>), 128,07 (C<sub>6</sub>), 127,81 (C<sub>5</sub>), 117,4 (C<sub>q</sub>-Cy), 98,69 (C<sub>q</sub>-Cy), 92,78 92,13, 90,98, 90,59 (C<sub>PH</sub>-Cy), 58,89 (CH<sub>3</sub>), 52,68 (CH<sub>3</sub>), 35,26 (CH-Cy), 26,35 (*i*-Propyl-Cy), 19,43 (CH<sub>3</sub>-Cy) ppm.

MS FAB+ *m/z* (rel. Int.) = 620,04 (19) [M<sup>+</sup>], 584,60 (55) [M<sup>+</sup> - Cl].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2,305 (m), 2,983 (w), 1563 (w), 1423 (m), 1400 (m), 1375 (w), 1333 (w), 1280 (w), 1182 (w), 1149 (w), 1077 (w), 1033 (w), 1020 (w), 998 (w), 919 (w), 874 (m), 853 (s), 788 (m), 755 (m), 704 (s), 657 (w), 563 (m), 480 (w), 471 (w).

### 10.2.4. [Chloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N*,*As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (3)

Ausbeute 78 %

[( $\eta^5$ -Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (46,36 mg, 0,08 mmol) wird zusammen mit PAsMA (52,40 mg, 0,15 mmol) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei RT gerührt. Nach 18 h wird die dunkelrote Lösung mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt. Nach einer halben Stunde fällt NH<sub>4</sub>Cl aus und die Lösung erhellt sich. Nach weiterem 18 h Rühren bei RT wird die nun hellrote Lösung von ausgefallenem NH<sub>4</sub>Cl durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält **3** als einen hellroten Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,30 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,50 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,61–7,45 (m, 9H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 7,42–7,36 (m, 2H, *m*-Ph), 3,59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,72 (s, 5H, Cp\*) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  158,30 (ipso-C<sub>1</sub>), 136,49 (*m*-Ph), 134,52 (C<sub>3</sub>), 134,17 (ipso-C<sub>2</sub>), 133,64 (C<sub>5</sub>), 133,25 (*m*-Ph), 133,07 (ipso-C<sub>As</sub>), 132,09 (*p*-Ph), 131,90 (*p*-Ph), 130,23 (ipso-C<sub>As</sub>), 129,70 (*o*-Ph), 128,54 (C<sub>4</sub>), 120,07 (C<sub>6</sub>), 101,36 (Cp\*), 60,89 (CH<sub>3</sub>), 54,28 (CH<sub>3</sub>), 9,79 (Cp\*) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 622 (100) [M<sup>+</sup>], 586 (11) [M<sup>+</sup> - Cl], 273 (25) [M<sup>+</sup> - Ph].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2,924 (m), 2,854 (w), 1579 (w), 1465 (m), 1439 (m), 1376 (w), 1312 (w), 1267 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1076 (w), 1051 (w), 1023 (w), 998 (w), 909 (w), 874 (m), 840 (s), 767 (w), 753 (m), 698 (s), 643 (w), 557 (m), 482 (w), 463 (w).

### 10.2.5. Dichloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (4)

[( $\eta^5$ -Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (46,36 mg, 0,08 mmol) und PAsMA (52,40 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die orangerote Lösung wird 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen leuchtend orangenen Feststoff von **4**. In einem Kristallisationsansatz aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Pentan erhält man orange Kristallblöcke.

Ausbeute 88 %

## 10.2. Komplexe mit 2-(Diphenylarsanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PASMA)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,90 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,74–7,70 (m, 2H, *o*-Ph), 7,58–7,47 (m, 7H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ), 7,41 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,40$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,31–7,26 (m, 3H, *m*-Ph, *p*-Ph), 3,87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,73 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  159,24 (ipso- $\text{C}_1$ ), 134,32 (*m*-Ph), 133,95 ( $\text{C}_3$ ), 133,14 ( $\text{C}_5$ ), 132,35 (*m*-Ph), 132,17 (*p*-Ph), 131,95 (*p*-Ph), 130,76 (ipso- $\text{C}_2$ ), 130,13 (*p*-Ph), 129,58 (*o*-Ph), 129,05 ( $\text{C}_4$ ), 128,46 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 126,01 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 120,45 ( $\text{C}_6$ ), 92,90 ( $\text{Cp}^*$ ), 65,17 ( $\text{CH}_3$ ), 55,60 ( $\text{CH}_3$ ), 9,67 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 747 (10) [ $\text{M}^+$ ], 712 (65) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 349 (20) [PASMA $^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3167 (m), 2984 (m), 2945 (m), 2804 (m), 8798 (m), 1604 (w), 1584 (w), 1492 (m), 1463 (s), 1470 (s), 1478 (s), 1369 (w), 1285 (w), 1173 (w), 1058 (w), 1024 (m), 914 (w), 773 (m), 754 (s), 751 (m), 703 (m), 714 (m), 593 (w), 556 (w), 485 (w), 479 (m), 452 (m), 422 (w).

### 10.2.6. [Chloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (5)

Das in der obigen Reaktion erhaltene Produkt **4** (100 mg 0,13 mmol) wird in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 21,80 mg (0,13 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Nach einer halben Stunde fällt ein farbloser Niederschlag von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus und die zuvor rote Lösung wird gelb. Es wird noch 18 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt, wobei ein gelber Feststoff zurück bleibt. Gelbe Kristallblöcke von **5** werden durch Diffusion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan erhalten.

Ausbeute 69 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,70–7,76 (m, 3H, *m*-Ph,  $\text{H}_6$ ), 7,58–7,43 (m, 8H, *m*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ), 7,31–7,28 (m, 2H, *o*-Ph), 3,78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,46 (s, 3H,  $\text{C}_3$ ), 1,83 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  161,01 (ipso- $\text{C}_1$ ), 135,21 (*m*-Ph), 134,32 ( $\text{C}_3$ ), 133,45 (ipso- $\text{C}_2$ ), 132,89 ( $\text{C}_5$ ), 132,33 (*m*-Ph), 132,07 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 131,67 (*p*-Ph), 131,05 (*p*-Ph), 129,86 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 129,54 (*o*-Ph), 128,73 ( $\text{C}_4$ ), 120,07 ( $\text{C}_6$ ), 97,48 ( $\text{Cp}^*$ ), 64,31 ( $\text{CH}_3$ ), 55,64 ( $\text{CH}_3$ ), 9,13 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 712 (45) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2950 (w), 1580 (w), 1464 (m), 1439 (m), 1401 (w), 1383 (w), 1312 (w), 1268 (w), 1187 (w), 1142 (w), 1077 (m), 1029 (m), 999 (w), 907 (w), 877 (m), 840 (s), 767 (m), 753 (m), 744 (m), 727 (w), 697 (m), 616 (w), 557 (s), 483 (m), 467 (m), 455 (m).

**10.2.7. Dichloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)palladium(II) (6)**

0,15 mmol (26,59 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (52,40 mg) PAsMA werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PdCl<sub>2</sub> nach etwa 4 h vollständig löst. Aus der orangenen Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und man erhält einen gelborangenen Feststoff. In einem Kristallisationsansatz aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Pentan erhält man gelbe Kristallnadeln von **6**.

Ausbeute 95 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,74–7,69 (m, 4H, *m*-Ph), 7,56 (m, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>5</sub>), 7,49–7,45 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,28 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>), 3,52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,52 MHz, 25 °C) δ 158,54 (ipso-C<sub>1</sub>), 134,38 (C<sub>3</sub>), 133,99 (ipso-C<sub>2</sub>), 132,79 (*m*-Ph), 132,02 (C<sub>5</sub>), 130,51 (C<sub>4</sub>), 130,97 (*p*-Ph, *o*-Ph), 128,58 (ipso-C<sub>As</sub>), 122,79 (C<sub>6</sub>), 55,10 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 526 (0,8) [M<sup>+</sup>], 491 (10) [M<sup>+</sup> – Cl], 349 (80) [PAsMA<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3075 (w), 3050 (w), 2982 (w), 2935 (w), 1909 (w), 1886 (w), 1839 (w), 1577 (w), 1482 (m), 1467 (m), 1437 (s), 1404 (w), 1335 (w), 1315 (w), 1268 (w), 1238 (w), 1184 (w), 1133 (w), 1080 (m), 1047 (w), 1023 (w), 998 (m), 966 (w), 903 (w), 786 (m), 761 (m), 750 (s), 738 (s), 690 (s), 669 (w), 613 (w), 558 (w), 526 (w), 480 (m), 462 (s), 456 (m).

**10.2.8. [Chloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*As*)(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)palladium(II)]-trifluormethansulfonat (9)**

0,08 mmol (13,30 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (52,40 mg) PAsMA werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PdCl<sub>2</sub> nach etwa 4 h vollständig löst. Nach 18 h Rühren gibt man 38,54 mg (0,15 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag hinzu und lässt weitere 18 h unter Lichtausschluss rühren. Anschließend zentrifugiert man vom ausgefallenen AgCl ab und befreit die gelbe Lösung vom Lösungsmittel. Man erhält einen gelben Feststoff von **9**. Gelbe Kristallnadeln erhält man aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan.

Ausbeute 80 %

völlig überlagerter aromatischer Bereich, verbreiterte Signale

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,77–7,43 (m, 8H), 7,37–7,29 (m, 2H), 7,22–7,14 (m, 5H), 3,67 (br, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,26 (br, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

alle Signale ebenfalls stark verbreitert.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,52 MHz, 25 °C) δ 158,31 (ipso-C<sub>1A</sub>), 157,23, (ipso-C<sub>1B</sub>), 136,42, 135,45, 134,67, 133,09, 131,94, 131,11, 129,76, 127,13, 126,23, 124,37, 123,15, 56,74 (CH<sub>3</sub>), 47,42 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 841 (10) [M<sup>+</sup>], 606 (9) [M<sup>+</sup> – 2Ph – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

## 10.2. Komplexe mit 2-(Diphenylarsanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PAsMA)

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2932 (w), 2784 (w), 1977 (w), 1583 (w), 1476 (m), 1438 (m), 1408 (w), 1262 (s), 1223 (m), 1152 (m), 1078 (w), 1030 (s), 998 (m), 935 (w), 903 (w), 772 (w), 755 (m), 737 (m), 691 (m), 637 (s), 587 (w), 572 (w), 560 (w), 517 (m), 480 (m), 462 (m), 452 (w).

### 10.2.9. Dichloro(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)platin(II) (7)

Je 0.15 mmol (39.90 mg) PtCl<sub>2</sub> und PAsMA (52,40 mg) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 18 h bei RT gerührt. PtCl<sub>2</sub> geht dabei nach etwa 6 h vollständig in Lösung. Das Lösungsmittel wird dann im Feinvakuum entfernt und man erhält einen gelben Feststoff. Gelbe Kristallblöcke von **7** erhält man aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan.

Ausbeute 73 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,78–7,69 (m, 2H, *m*-Ph), 7,60–7,45 (m, 10H, *m*-Ph, *p*-Ph, *o*-Ph, H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>), 7,31 (m, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 3,44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,52 MHz, 25 °C)  $\delta$  161,05 (ipso-C<sub>1</sub>), 134,73 (C<sub>3</sub>), 133,84 (*m*-Ph), 133,64 (C<sub>5</sub>), 132,44 (*p*-Ph), 120,31 (C<sub>4</sub>), 129,14 (ipso-C<sub>2</sub>), 128,54 (ipso-C<sub>As</sub>), 122,61 (C<sub>6</sub>), 55,37 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 615 (15) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3156 (w), 3075 (w), 2991 (w), 2094 (w), 2841 (w), 2012 (w), 1969 (w), 1885 (w), 1839 (w), 1577 (w), 1482 (m), 1475 (m), 1437 (s), 1403 (w), 1336 (w), 1314 (w), 1269 (w), 1184 (w), 1135 (w), 1082 (w), 980 (w), 964 (w), 901 (w), 859 (w), 785 (m), 764 (m), 750 (m), 738 (s), 690 (s), 615 (w), 560 (w), 530 (w), 481 (m), 464 (m), 457 (m).

### 10.2.10. [Bis(2-diphenylarsanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,As*)platin(II)]-bis(trifluormethansulfonat) (8)

0.08 mmol (20 mg) PtCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (52,40 mg) PAsMA werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT gerührt. Anschließend gibt man 38,54 mg (0,15 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag hinzu und lässt weitere 18 h unter Lichtausschluss rühren. Nach Abtrennen des ausgefallenen AgCl wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen hellgelben Feststoff. Gelbe Kristallnadeln von **8** konnten aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten werden.

Ausbeute 65 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,78 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8,52 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7,67 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, H<sub>5</sub>), 7,54–7,52 (m, 2H, *m*-Ph), 7,37–7,30 (m, 8H, *m*-Ph, *p*-Ph, *o*-Ph, H<sub>4</sub>), 7,20 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7,40 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 3,57 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,52 MHz, 25 °C)  $\delta$  156,70 (ipso-C<sub>1</sub>), 134,67 (C<sub>3</sub>), 133,64

## 10. Versuchsbeschreibungen

(*m*-Ph), 132,52 (C<sub>5</sub>), 132,06 (C<sub>4</sub>), 130,40 (*p*-Ph, *o*-Ph), 125,87 (ipso-C<sub>2</sub>), 122,10 (C<sub>6</sub>), 54,14 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 893 (8) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 1909 (w), 1584 (w), 1484 (w), 1441 (w), 1409 (w), 1258 (s), 1224 (m), 1154 (m), 1080 (w), 1031 (s), 998 (w), 984 (w), 899 (w), 776 (w), 768 (w), 754 (w), 736 (m), 690 (w), 637 (s), 596 (w), 572 (w), 517 (w), 481 (w), 463 (w), 451 (w).

### 10.3. Komplexe mit 2-(Phenyltellanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PTEMA)

#### 10.3.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

10 mmol (1,50 mL, 2,08 g) Brom-*N,N*-dimethylanilin werden in 15 mL frisch destilliertem Et<sub>2</sub>O gelöst und mittels eines Trockeneis-Aceton-Gemisches auf –78°C gekühlt. Es werden langsam über ein Septum 4,4 mL (10 mmol) einer 2,35 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan zugetropft. Während des Zutropfens erwärmt sich die Lösung bis auf –40°C. Man lässt die Lösung auf RT kommen und tropft zügig eine Lösung von Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> (4,2 g, 10 mmol) in 20 mL THF hinzu, wobei die tiefrote Farbe von Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> entfärbt wird. Nach dem Zutropfen lässt man die nun orangefarbene Mischung 18 h bei RT rühren. Die Mischung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub> 60 A, CHCl<sub>3</sub>: *n*-Hexan 1:1) gereinigt. Das gewünschte PTEMA wird in der 2. Fraktion nach dem schneller laufenden Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> eluiert. Nicht abreagiertes Brom-*N,N*-dimethylanilin wird nach dem Produkt eluiert. Zur weiteren Reinigung wird der orangegelbe Feststoff in siedendem *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält PTEMA als gelben, kristallinen Feststoff.

Ausbeute 65 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,97 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,96 Hz, *m*-Ph), 7,45 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, *p*-Ph), 7,34 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 2H, *o*-Ph), 7,18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3,32 Hz, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 6,69–6,89 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>), 2,76 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  153,97 (ipso-C<sub>1</sub>), 141,75 (*m*-Ph), 132,02 (C<sub>7</sub>), 129,68 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,64 (C<sub>5</sub>), 127,12 (ipso-C<sub>2</sub>), 122,63 (ipso-C<sub>Te</sub>), 120,97 (C<sub>4</sub>), 114,31 (C<sub>6</sub>), 45,78 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  137 ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 325 (73) [M<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NTe (324,88 g/mol): C 51,76, H 4,65, N 4,31; gef: C 51,79, H 4,65, N 4,38.

**10.3.2. Bromo-tricarbonyl(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N*,*Te*)rhenium(I) (10)**

Ausbeute 55 %

0,15 mmol von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (61 mg) werden in 5 mL THF 24 h refluxiert und anschließend eine Lösung von PTEMA (48,73 mg) in 2 mL THF bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 2 d zeigt das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Die farblose Lösung wird mit 5 mL *n*-Pentan vorsichtig überschichtet, wobei ein farbloser Niederschlag anfällt, der während des Trocknungsvorgang im Vakuum verölt.

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zeigen lediglich verbreiterte, unaufgelöste Signale.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  550 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 675,02 (15) [ $\text{M}^+$ ], 647,01 (65) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 59,01 (42) [ $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2048 (s), 2003 (s), 1968 (s), 1503(m), 1485 (m), 1441 (w), 1082 (w), 999 (w), 855 (m), 803 (m), 761 (m), 654 (w), 533 (w), 514 (w), 428 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrNO}_3\text{TeRe}$  (676,89 g/mol): C 30,25, H 2,24, N 2,08; gef: C 30,35, H 4,78, N 4,44.

**10.3.3. [Chloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N*,*Te*)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (11)**

0,08 mmol (45,93 mg) [ $(\eta^6$ -*p*-Cymol) $\text{RuCl}_2$ ] $_2$  und 0,15 mmol (48,73 mg) PTEMA werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 18 h Rührzeit werden 0,15 mmol (24,45 mg)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur dunkelroten Lösung zugegeben und wird weitere 18 h gerührt. Der entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Niederschlag wird abzentrifugiert und die orangefarbene Lösung mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein rotes Öl anfällt. Rote Kristallnadeln von **11** erhält man nach längerer Zeit aus einer gesättigten Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Ausbeute 79 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,71 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,31 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,55 (m, 2H, *m*-Ph), 7,43–7,31 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_1$ ), 6,08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,24 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,24 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,64 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 3,83 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3,45 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,10 \text{ Hz}$ , 1H, H-Cy), 3,31 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 1,60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,64 \text{ Hz}$ , 6H, *i*-Propyl-Cy), 1,19 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ -Cy) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  157,90 (ipso- $\text{C}_1$ ), 133,81 (*m*-Ph), 132,98 ( $\text{C}_4$ ), 131,07 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,92 (ipso- $\text{C}_2$ ), 118,13 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 115,88 ( $\text{C}_q$ -Cy), 111,80 ( $\text{C}_q$ -Cy), 91,45, 85,61, 84,02, 73,71 ( $\text{C}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 58,50 (N- $\text{CH}_3$ ), 31,58 (N- $\text{CH}_3$ ), 22,23 (CH-Cy), 21,23 (*i*-Propyl-Cy), 15,23 ( $\text{CH}_3$ -Cy) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 86,63 MHz, 25 °C)  $\delta$  694 ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 595 (10)  $[M^+]$ .

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2967 (w), 1574 (w), 1468 (w), 1436 (w), 1388 (w), 1058 (w), 997 (w), 839 (s), 771 (w), 739 (w), 693 (w), 557 (m), 451 (w).

EA ber. für  $C_{24}H_{29}N\text{TeClRuPF}_6$  (740,58 g/mol): C 38,92, H 3,95, N 1,89; gef: C 38,99, H 3,97, N 1,93.

### 10.3.4. [Chloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N*,*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (12)

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) wird zusammen mit PTEMA (48,73 mg, 0,15 mmol) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei RT gerührt. Nach 18 h wird die dunkelrote Lösung mit 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Nach einer halben Stunde setzt ein leichte Trübung ein und die Lösung wird leuchtend rot. Nach weiterem 18 h Rühren bei RT wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält einen hellroten Feststoff von **12**.

Ausbeute 88 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,63 (m, 3H, *m*-Ph,  $\text{H}_4$ ), 7,50–7,40 (m, 4H *o*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_5$ ), 7,30–7,27 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 3,61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,67 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  159,43 (ipso- $\text{C}_1$ ), 138,56 (*m*-Ph), 135,73 ( $\text{C}_3$ ), 133,98 ( $\text{C}_5$ ), 133,04 (*m*-Ph), 132,47 (*p*-Ph), 131,33 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ) 130,98 (*p*-Ph), 129,43 (*o*-Ph), 129,21 ( $\text{C}_4$ ), 127,99 (ipso- $\text{C}_2$ ), 125,87 ( $\text{C}_q\text{-Te}$ ), 122,34 ( $\text{C}_6$ ), 100,41 ( $\text{Cp}^*$ ), 59,34 ( $\text{CH}_3$ ), 55,60 ( $\text{CH}_3$ ), 7,38 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1175 (d,  $^1J_{\text{RhTe}} = 77$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 600 (49)  $[M^+]$ .

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2924 (w), 2854 (w), 1579 (w), 1465 (m), 1439 (m), 1376 (w), 1312 (w), 1267 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1076 (m), 1051 (w), 1023 (m), 998 (w), 909 (w), 478 (m), 840 (s), 767 (m), 698 (m), 653 (w), 649 (w), 603 (w), 557 (m), 539 (w), 482 (w), 463 (w).

EA ber. für  $C_{24}H_{30}N\text{TeClIrPF}_6$  (744,98 g/mol): C 38,77, H 4,07, N 1,88; gef: C 38,78, H 4,15, N 1,86.

### 10.3.5. Dichloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (13)

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) und PTEMA (48,73 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die leuchtend orangene Lösung 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält einen



### 10.3. Komplexe mit 2-(Phenyltellanyl)-*N,N*-dimethylanilin (PTEMA)

oranigen Feststoff. In einem Kristallisationsansatz aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit *n*-Pentan erhält man orange Kristallblöcke von **13**, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute 91 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,30 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,27–7,22 (m, 4H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>3</sub>), 7,09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,56 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 2,64 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,47 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 161,33 (ipso-C<sub>1</sub>), 139,74 (*m*-Ph), 134,55 (C<sub>3</sub>), 133,43 (C<sub>5</sub>), 132,56 (*m*-Ph), 132,37 (*p*-Ph), 130,04 (*p*-Ph), 129,34 (*o*-Ph), 129,55 (C<sub>4</sub>), 128,03 (ipso-C<sub>2</sub>), 126,11 (C<sub>q</sub>-Te), 121,45 (C<sub>6</sub>), 94,90 (Cp<sup>\*</sup>), 55,17 (CH<sub>3</sub>), 45,60 (CH<sub>3</sub>), 8,67 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 635 ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 723 (10) [M<sup>+</sup>], 688 (43) [M<sup>+</sup> – Cl].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 2978 (w), 2982 (w), 2786 (w), 1573 (w), 1500 (w), 1477 (s), 1434 (m), 1377 (w), 1356 (w), 1295 (w), 1180 (w), 1153 (m), 1077 (w), 1025 (m), 940 (m), 847 (w), 758 (m), 736 (s), 719 (m), 692 (m), 647 (w), 607 (w), 584 (w), 487 (w), 453 (m), 421 (w).

EA ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>NTeCl<sub>2</sub>Ir (723,22 g/mol): C 39,86, H 4,18, N 1,94; gef: C 39,85, H 4,20, N 1,93.

#### 10.3.6. [Chloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N*,Te)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (**14**)

[( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (46,36 mg, 0,08 mmol) und PTEMA (48,73 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst nach 18 h Rührzeit mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt. Die nun gelbe Lösung wird vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet, wobei nach kurzer Zeit sich ein oranges Öl abscheidet. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der ölige Rückstand mit Et<sub>2</sub>O überschichtet. Nach kurzer Zeit erhält man einen hellorangenen Feststoff, der sich nicht kristallisieren lässt.

Ausbeute 73 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,64 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7,75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,96 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,08 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,69 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,60 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,56 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,68 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,50–7,40 (m, 3H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7,35–7,30 (m, 2H, *o*-Ph), 3,80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3,53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,68 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 159,68 (ipso-C<sub>1</sub>), 136,28 (C<sub>5</sub>), 134,20 (*m*-Ph), 133,61 (C<sub>3</sub>), 131,38 (C<sub>4</sub>), 131,06 (*p*-Ph), 129,95 (*m*-Ph), 128,88 (ipso-C<sub>2</sub>), 120,23 (ipso-C<sub>Te</sub>), 92,30 (Cp<sup>\*</sup>), 64,73 (CH<sub>3</sub>), 56,79 (CH<sub>3</sub>), 9,38 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  618 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 723 (64) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 3011 (w), 2831 (w), 2763 (m), 1620 (w), 1544 (w), 1487 (s), 1446 (m), 1326 (w), 1315 (w), 1304(w), 1277 (w), 1209 (w), 1184 (m), 1073 (w), 1065 (w), 1025 (m), 948 (w), 888 (w), 736 (m), 724 (s), 705 (m), 683 (m), 655 (w), 583 (w), 555 (w), 476 (w), 460 (m), 403 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}\text{TeClIrPF}_6$  (832,74 g/mol): C 34,62, H 3,63, N 1,68; gef: C 34,74, H 3,69, N 1,77.

### 10.3.7. [Chloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*Te*)(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,Te*)palladium(II)]-hexafluorophosphat (15)

0,08 mmol (13,30 mg)  $\text{PdCl}_2$  und 0,15 mmol (48,73 mg) PTEMA werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt, wobei sich  $\text{PdCl}_2$  nach etwa 4 h vollständig löst. Nach 18 h gibt man 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  hinzu und lässt weitere 18 h rühren. Anschließend zentrifugiert man von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab und befreit die gelbe Lösung vom Lösungsmittel. Man erhält einen gelben Feststoff. Gelbe Kristallnadeln von **15** erhält man aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Überschichten mit *n*-Pentan.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,79 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,16$  Hz, 1H,  $\text{H}_{3\text{A}}$ ), 7,68–7,48 (m, 6H, *m*-Ph,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{3\text{B}}$ ), 7,45–7,37 (m, 3H,  $\text{H}_{3\text{B}}$ ,  $\text{H}_{4\text{A}}$ ), 7,31–7,25 (m, 7H, *o*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_6$ ), 7,20–7,15 (m, 1H,  $\text{H}_{4\text{B}}$ ), 3,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,63 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  158,68 (ipso- $\text{C}_{1\text{A}}$ ), 143,67 (ipso- $\text{C}_{1\text{B}}$ ), 138,03, 137,61 137,33 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 136,44 ( $\text{C}_6$ ), 135,22 ( $\text{C}_4$ ), 133,82, 133,04, 132,97, 131,44, 130,68 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129,88 (ipso- $\text{C}_2$ ), 128,28, 128,33 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 123,84 (ipso- $\text{C}_q$ -Te), 55,43 ( $\text{CH}_3$ ), 50,73 ( $\text{CH}_3$ ), 47,03 ( $\text{CH}_3$ ), 44,13 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  720, 655 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 791 (23) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3005 (w), 2936 (w), 2811 (w), 1553 (w), 1476 (m), 1433 (m), 1265 (w), 1241 (w), 1167 (w), 1188 (w), 1103 (w), 1064 (w), 999 (w), 940 (w), 863 (w), 845 (s), 812 (w), 778(w), 743 (m), 711 (w), 683 (w), 652 (w), 621 (w), 543 (m), 489 (w), 476 (w), 454 (w), 433(w), 416 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Te}_2\text{ClPdPF}_6$  (936,59 g/mol): C 35,91, H 3,23, N 2,99; gef: C 35,99, H 3,25, N 2,32.

### 10.3.8. [Chloro(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*Te*)(2-phenyltellanyl-*N,N*-dimethylanilin-*N,Te*)platin(II)]-hexafluorophosphat (16)

0,08 mmol (20 mg)  $\text{PtCl}_2$  und 0,15 mmol (48,73 mg) PTEMA werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt, bis  $\text{PtCl}_2$  vollständig in Lösung gegangen ist. Dann werden

## 10.4. Komplexe mit 7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ)

24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Es fällt ein farblos Niederschlag von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an, welcher von der hellgelben Lösung abgetrennt wird. Durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung von **16** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*-Pentan erhält man gelbe Kristallnadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute 88 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,78 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,16$  Hz, 1H,  $\text{H}_{3\text{A}}$ ), 7,66–7,47 (m, 6H, *m*-Ph,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{3\text{B}}$ ), 7,43–7,34 (m, 3H,  $\text{H}_{3\text{B}}$ ,  $\text{H}_{4\text{A}}$ ), 7,31–7,21 (m, 7H, *o*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_6$ ), 7,19–7,11 (m, 1H,  $\text{H}_{4\text{B}}$ ), 3,57 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,67 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  158,68 (ipso- $\text{C}_1$ ), 137,92, 137,71, 137,14, 136,67, 136,33, 133,86, 133,17, 132,68, 131,45, 131,19, 130,65, 130,19, 130,15, 128,64, 128,48, 123,84, 123,78, 55,47, 46,63, 45,96 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  775 (d,  $^1J_{\text{PtTe}} = 391,96$  Hz), 672 (d,  $^1J_{\text{PtTe}} = 235,43$  Hz) ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 880 (14) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 2945$  (w), 2838 (w), 2794 (w), 1576 (w), 1475 (m), 1437 (m), 1263 (w), 1263 (w), 1149 (w), 1096 (w), 1042 (w), 1017 (w), 998 (w), 938 (w), 877 (w), 838 (s), 762 (w), 740 (m), 724 (w), 687 (w), 656 (w), 610 (w), 557 (m), 465 (w), 423 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Te}_2\text{ClPtPF}_6$  (1025,25 g/mol): C 32,80, H 2,95, N 2,73; gef: C 32,75, H 2,92, N 2,73.

## 10.4. Komplexe mit 7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ)

### 10.4.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

60 mmol (7,15 g, 6,5 mL) Indolin, eine Spatelspitze 4-DMAP und 72 mmol (15,7 g)  $\text{Boc}_2\text{O}$  werden in 150 mL THF 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung auf etwa 40 °C (Rückflusskühler, Wasserbad). Nach Eindampfen des Lösungsmittels wird der ölige, gelbe Rückstand im Feinvakuum durch Destillation gereinigt. Bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und 170 °C Heizbadtemperatur erhält man das gewünschte Produkt mit Sdp. 97 °C. Das weiße, wachsartige *N*-Boc-indolin lässt sich unbegrenzt bei –37 °C lagern.

Ausbeute 89 %; Schmp. 48,2–49,8 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,81 ( $\text{H}_7$ ), 7,05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,10 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0,8$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6,85 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0,8$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 3,91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 3,04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 1,57 (s, 9H, *t*-Bu) ppm. Das Signal von  $\text{H}_7$  ist durch die Wechselwirkung mit der Schutzgruppe stark verbreitert.

20 mmol (4,39 g) des erhaltenen *N*-Boc-indolins werden zusammen mit 27,2 mmol wasserfreiem (!) TMEDA (4 mL, 3,08 g) in 50 mL frisch destilliertem

## 10. Versuchsbeschreibungen

Et<sub>2</sub>O gelöst und mittels eines Aceton/Trockeneis-Gemisches auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch langsames Zutropfen werden 20 mmol (15 mL, 1.3 M in *c*Hexan) *sec*-BuLi zugegeben, wobei sich die anfänglich weiße Suspension gelb färbt. Es wird 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend bei selbiger Temperatur 27 mmol (8,34 g) Ph<sub>2</sub>AsBr in 20 mL langsam zugegeben. Während des Zutropfens verfärbt sich die Suspension hellorange. Nach einer weiteren Stunde Rührzeit lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur sich erwärmen. Das entstandene LiCl wird über eine Fritte (Por 4) von der gelblichen Lösung abgetrennt, das Lösungsmittel im Normalvakuum entfernt und der gelbliche Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub> 60, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Man erhält Boc-Asinin als farblosen Feststoff.

Ausbeute 66 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,42–7,35 (m, 4H, *o*-Ph), 7,27–7,24 (m, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7,11 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 6,89–6,85 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 3,92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.70 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 3,01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.70 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 1,32 (s, 9H, *t*-Bu) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  153,07 (CO), 141,81 (ipso-C<sub>As</sub>), 133,96 (*m*-Ph), 133,78 (C<sub>3</sub>), 133,57 (ipso-C<sub>7</sub>), 128,80 (C<sub>6</sub>), 124,29 (C<sub>4</sub>), 123,97 (C<sub>5</sub>), 80,66 (C<sub>q</sub>-*t*Bu), 49,45 (C<sub>1</sub>), 29,21 (C<sub>2</sub>), 28,31 (CH<sub>3</sub>-*t*Bu) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 447 (14) [M<sup>+</sup>], 370 (12) [M<sup>+</sup> – Ph], 347 (40) [M<sup>+</sup> – Boc], 268 (23) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NAs<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 3051 (w), 2978 (m), 2927 (w), 1949 (w), 1879 (w), 1814 (w), 1759 (w), 1688 (s), 1588 (w), 1579 (w), 1480 (m), 1444 (m), 1424 (s), 1395 (s), 1363 (m), 1342 (m), 1306 (w), 1245 (m), 1185 (m), 1147 (m), 116 (w), 1072 (w), 1015 (m), 985 (w), 966 (w), 914 (w), 867 (w), 819 (w), 767 (m), 754 (m), 741 (s), 697 (s), 665 (w), 594 (w), 511 (w), 475 (w), 416 (w).

Zum Entfernen der Boc-Schutzgruppe werden 12 mmol (5,37 g) Boc-Asinin in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 18 mL CF<sub>3</sub>COOH 24 h bei Raumtemperatur gerührt (CO<sub>2</sub>-Entwicklung). Anschließend wird zur rotbraunen Reaktionslösung solange eine gesättigte, wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung bzw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und weiter bis zum Neutralisationspunkt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit je 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der hellgelbe Feststoff über Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60A, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt, anschließend in wenig CHCl<sub>3</sub> und reichlich *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält HASININ als farbloses Öl, das nach mehreren Stunden im Vakuum sich verfestigt.

Ausbeute 97 %; Schmp. 92.8–93.4 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,76–7,56 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,80 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,40 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz,

#### 10.4. Komplexe mit 7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ)

$^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4,47 (br, 1H, NH), 3,62 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8,51$  Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 3,26 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8,23$  Hz, 2H, H<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  155,60 (C<sub>8</sub>), 138,82 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,21 (*m*-Ph), 132,71 (C<sub>6</sub>), 129,27 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,02 (C<sub>3</sub>), 125,76 (C<sub>4</sub>), 119,52 (ipso-C<sub>7</sub>), 117,74 (C<sub>5</sub>), 47,39 (C<sub>1</sub>), 30,13 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 347 (59) [M<sup>+</sup>], 268 (80) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NAs<sup>+</sup>], 229 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>As<sup>+</sup>], 154 (51) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As<sup>+</sup>].

##### 10.4.2. Bromo-tricarbonyl(7-diphenylarsanyl-indolin-*N*,As)rhenium(I) (17)

0,15 mmol von Re(CO)<sub>5</sub>Br (61 mg) werden in THF gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 60 °C 2 d gerührt. Anschließend werden 0,15 mmol HASININ (52,09 mg) zugegeben und wird 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird nun im Vakuum entfernt und zurück bleibt ein weißer Feststoff. Kristalle werden durch Überschichten einer Lösung von **17** mit *n*-Pentan.

Ausbeute 88 %

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,54–7,29 (m, 13H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 5,48 (br, 1H, NH), 4,24 (m, 1H, H<sub>1A</sub>), 3,61 (m, 1H, H<sub>1B</sub>), 3,30 (m, 1H, H<sub>2A</sub>), 3,11 (m, 1H, H<sub>2B</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  196,54 (CO), 192,24 (CO), 191,39 (CO), 156,62 (C<sub>8</sub>), 133,68 (ipso-C<sub>As</sub>), 132,46 (ipso-C<sub>As</sub>), 130,93 (C<sub>4</sub>), 130,65 (C<sub>6</sub>), 129,32 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,19 (C<sub>3</sub>), 129,05 (*m*-Ph), 127,69 (C<sub>5</sub>), 127,93 (C<sub>7</sub>), 58,12 (C<sub>1</sub>), 33,23 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 696 (46) [M<sup>+</sup>], 617 (100) [M<sup>+</sup> – Br], 533 (52) [M<sup>+</sup> – Br, 3 CO], 347 (55) [HASININ<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3116 (w), 2024 (s), 1920 (s), 1894 (s), 1580 (w), 1481 (w), 1459 (w), 1428 (w), 1429 (w), 1254 (w), 1210 (w), 1182 (w), 1155 (w), 1101 (w), 1080 (w), 1024 (w), 999 (w), 812 (w), 776 (w), 142 (m), 692 (m), 639 (w), 625 (w), 542 (w), 515 (w), 467 (w), 445 (w).

##### 10.4.3. Bromo-tricarbonyl(di(triphenylarsanyl-As))rhenium(I) (18)

Re(CO)<sub>5</sub>Br (0,15 mmol, 61 mg) und AsPh<sub>3</sub> (0,30 mmol, 91,87 mg) werden in Toluol gelöst und bei 80 °C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Nach 18 h wird die farblose Lösung mit *n*-Pentan überschichtet, aus der sich nach kurzer Zeit farblose Kristallblöcke von **18** bilden.

Ausbeute 88 %

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,47–7,41 (m, 9H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7,32–7,28 (m, 6H, *m*-Ph) ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  192,43 (CO), 191,22 (CO), 191,08 (CO), 141,68 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 133,8, 132,73 (*o*-Ph), 130,01, 129,42, 129,12 (*m*-Ph), 128,52 (*p*-Ph).

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 883 (35) [ $\text{M}^+$  – Br], 798 (56) [ $\text{M}^+$  – Br, 3 CO], 306 (75) [ $\text{AsPh}_3^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3031 (w), 3014 (w), 2036 (s), 1930 (s), 1880 (s), 2145 (w), 2083 (w), 1987 (w), 1654 (m), 1513 (m), 1499 (s), 1363 (w), 1325 (w), 1286 (w), 1229 (w), 1196 (w), 1141 (m), 834 (w), 814 (m), 779 (s), 548 (w), 486 (w), 421 (w).

### 10.4.4. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*N*,*As*)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (19)

0,08 mmol (45,93 mg) [ $(\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl $_2$ ] $_2$  und 0,15 mmol (52,09 mg) HASININ werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 18 h Rührzeit werden 0,15 mmol (24,45 mg)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur dunkelroten Lösung zugegeben und wird weitere 18 h gerührt. Der entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Niederschlag wird abzentrifugiert und die orangene Lösung mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein roter Feststoff anfällt. Rote Kristallblöcke von **19** erhält man nach längerer Zeit aus einer Lösung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan.

Ausbeute 72 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,85 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,78$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,58–7,47 (m, 7H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,34–7,29 (m, 3H, *p*-Ph, H $_4$ , H $_7$ ), 7,14 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,70$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz, 1H, H $_5$ ), 5,98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,35$  Hz, 1H, H $_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H, H $_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H, H $_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H, H $_{\text{Ph-Cy}}$ ), 4,14 (m, 1H, H $_{1\text{A}}$ ), 3,92 (m, 1H, H $_{1\text{B}}$ ), 3,65 (m, 1H, H $_{2\text{A}}$ ), 3,02–2,81 (m, 2H, H $_{2\text{B}}$ , H-Cy), 1,59 (s, 3H, CH $_3$ -Cy), 1,27 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,83$  Hz, 6H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  153,01 (C $_8$ ), 136,71 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 134,47 (*p*-Ph), 133,54 (ipso-C $_7$ ), 132,43 (*m*-Ph), 131,73 (C $_4$ ), 131,27 (C $_6$ ), 129,39 (*m*-Ph), 129,39 (*o*-Ph), 128,13 (C $_3$ ), 127,81 (C $_5$ ), 115,97 (C $_{\text{q-Cy}}$ ), 98,69 (C $_{\text{q-Cy}}$ ), 86,16, 83,58, 82,89, 80,59 (C $_{\text{Ph-Cy}}$ ), 56,31 (C $_1$ ), 32,42 (C $_2$ ), 31,26 (CH-Cy), 22,75 (*i*-Propyl-Cy), 17,05 (CH $_3$ ) ppm.

MS FAB+  $m/z$  (rel. Int.) = 618 (15) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3226 (w), 3143 (w), 3047 (w), 1482 (w), 1438 (m), 1406 (w), 1387 (w), 1184 (w), 1097 (w), 1078 (w), 1023 (w), 999 (w), 844 (s), 777 (w), 752 (w), 742 (m), 724 (w), 695 (w), 557 (m), 503 (w), 466 (w), 453 (w), 420 (w).

**10.4.5. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*N*,As)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)]-chlorid (20)**

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) und HASININ (52,09 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Die nun hellrote Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen roten Feststoff. In einem Kristallisationsansatz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** erhalten werden.

Ausbeute 67 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  10,78 (br, 1H, NH), 7,93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,64$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,58–7,43 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,22–7,19 (m, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>), 7,04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4,02 (m, 1H, H<sub>2A</sub>), 3,84–3,68 (m, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>2A</sub>), 2,94 (m, 1H, H<sub>1B</sub>), 1,70 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,52 MHz, 25 °C)  $\delta$  154,07 (C<sub>8</sub>), 136,83 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,90 (C<sub>4</sub>), 133,46 (*m*-Ph), 131,56 (C<sub>3</sub>), 130,91 (ipso-C<sub>7</sub>), 129,56 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,13 (C<sub>6</sub>), 124,64 (C<sub>5</sub>), 98,21 (Cp<sup>\*</sup>), 51,96 (C<sub>1</sub>), 32,73 (C<sub>2</sub>), 9,74 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 620 (78) [ $\text{M}^+$ ], 584 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3050 (w), 2959 (w), 2907 (m), 2701 (m), 2642 (m), 2558 (w), 2435 (w), 2362 (w), 1600 (w), 1581 (w), 1482 (m), 1440 (s), 1423 (m), 1378 (m), 1310 (w), 1257 (w), 1185 (w), 1158 (m), 1130 (m), 1079 (m), 1026 (m), 999 (w), 980 (w), 887 (w), 812 (w), 763 (m), 739 (s), 694 (s), 670 (w), 596 (w), 582 (w), 499 (w), 465 (m), 446 (w).

**10.4.6. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III) (21)**

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (59,75 mg, 0,08 mmol) und HASININ (52,09 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Es wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen orangenen Feststoff. Orangene Kristallblöcke von **21** konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **21** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

Ausbeute 75 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  11,40 (br, 1H, NH), 7,89 (m, 2H, *m*-Ph), 7,64 (m, 2H, *m*-Ph), 7,56–7,43 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,30 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7,23 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 3,40–3,73 (m, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>1A</sub>), 2,90 (m, 1H, H<sub>1B</sub>), 1,82 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  149,27 (C<sub>8</sub>), 136,60 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,58 (*m*-Ph), 134,55 (*p*-Ph), 132,29 (C<sub>3</sub>), 131,70 (C<sub>6</sub>), 129,44 (*o*-Ph), 128,89 (ipso-C<sub>7</sub>), 127,99 (C<sub>5</sub>), 91,83 (Cp<sup>\*</sup>), 52,38 (C<sub>1</sub>), 32,65 (C<sub>2</sub>), 9,32 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 710 (40) [ $M^+ - Cl$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3693 (w), 3047 (w), 2962 (w), 2913 (m), 2647 (m), 2490 (w), 2381 (w), 1581 (w), 1483 (m), 1440 (s), 1381 (w), 1310 (w), 1260 (w), 1184 (w), 1140 (w), 1080 (m), 1034 (m), 999 (w), 981 (w), 888 (w), 859 (w), 762 (m), 739 (s), 694 (s), 586 (w), 539 (w), 499 (w), 466 (m), 435 (w), 425 (w).

### 10.4.7. [Chloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*N,As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)]-hexafluorophosphat (**22**)

Das in der obigen Reaktion erhaltene **21** (93 mg, 0,12 mmol) wird in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit 20,33 mg (0,12 mmol)  $NH_4PF_6$  versetzt. Nach einer halben Stunde fällt  $NH_4Cl$  aus. Es wird 18 h bei RT gerührt und die gelbe Lösung anschließend vom Niederschlag abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum entfernt und es resultiert ein gelber Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **22** erhalten werden.

Ausbeute 69 %

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,60 (br, 1H, NH), 7,82 (d,  $^3J_{HH} = 7,72$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,51–7,26 (m, 10H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph,  $H_4$ ,  $H_6$ ), 7,16 (dd,  $^3J_{HH} = 7,43$  Hz,  $^3J_{HH} = 7,40$  Hz, 1H,  $H_5$ ), 3,85–3,58 (m, 3H,  $H_2$ ,  $H_{1A}$ ), 3,00 (m, 1H,  $H_{1B}$ ), 1,73 (s, 15H,  $Cp^*$ ) ppm.

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  155,68 ( $C_8$ ), 136,23 (ipso- $C_{As}$ ), 134,47 (*m*-Ph), 132,43 (*p*-Ph), 132,13 ( $C_3$ ), 131,94 ( $C_4$ ), 131,26 ( $C_5$ ), 129,64 (*o*-Ph), 128,30 (ipso- $C_7$ ), 128,12 ( $C_6$ ), 91,41 ( $Cp^*$ ), 52,36 ( $C_2$ ), 32,44 ( $C_3$ ), 9,00 ( $Cp^*$ ) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 710 (66) [ $M^+ - Cl$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3690 (w), 3053 (w), 2944 (w), 2901 (m), 2700 (w), 2463 (w), 2398 (w), 1585 (w), 1493 (m), 1402 (s), 1396 (m), 1318 (w), 1289 (w), 1202 (w), 1146 (w), 1081 (m), 1055 (m), 999 (w), 985 (w), 880 (w), 847 (w), 766 (m), 752 (s), 699 (m), 592 (m), 542 (w), 511 (w), 423 (w).

### 10.4.8. Dichlorobis(7-diphenylarsanyl-indolin-*As*)palladium(II) (**23**)

0,08 mmol (13,30 mg)  $PdCl_2$  und 0,15 mmol (52,09 mg) HASININ werden in 5 mL  $CH_2Cl_2$  gerührt, wobei sich  $PdCl_2$  nach etwa 4 h vollständig löst. Nach 18 h Rühren ist ein gelber Niederschlag aus der roten Lösung ausgefallen, der sich in keinem Lösungsmittel löst und auch analytisch nicht bestimmen lässt. Die rote Lösung wird eingeeengt und im Kühlschrank bei -15 °C aufbewahrt. Nach einigen Wochen erhält man rote Kristalle von **23** die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute 43 %



#### 10.4. Komplexe mit 7-(Diphenylarsanyl)-indolin (HASININ)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,23 (br, 1H, NH), 7,74–7,33 (m, 10H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,15 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6,71–6,59 (m, 3H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ), 3,53–3,45 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 3,05 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  155,82 ( $\text{C}_8$ ), 134,28 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 133,95 (*m*-Ph), 132,37 ( $\text{C}_4$ ), 130,48 ( $\text{C}_3$ ), 128,83 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,05 ( $\text{C}_6$ ), 125,21 ( $\text{C}_5$ ), 119,35 (ipso- $\text{C}_7$ ), 53,53 ( $\text{C}_1$ ), 29,91 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 799 (33) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 1589 (m), 1481 (m), 1437 (s), 1420 (s), 1325 (w), 1311 (w), 1274 (w), 1203 (m), 1181 (m), 1168 (w), 1132 (w), 1075 (w), 1015 (w), 999 (m), 915 (w), 783 (w), 749 (s), 738 (s), 690 (s), 491 (w), 465 (s).

##### 10.4.9. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*N*,*As*)palladium(II) (24)

0,08 mmol (13,30 mg)  $\text{PdCl}_2$  und 0,15 mmol (52,09 mg) HASININ werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt, bis das  $\text{PdCl}_2$  vollständig in Lösung gegangen ist. Dann werden 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wird dann vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet. Nach kurzer Zeit bilden sich kleine gelbe Krsitallblöcke von **24**.

Ausbeute 78 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,46 (s, 1H, NH), 7,38 (m, 4H, *m*-Ph), 7,29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,50$  Hz, *m*-Ph), 7,22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,10$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 7,02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,30$  Hz, 4H, *o*-Ph), 6,91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,63$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,12$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6,88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,63$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 3,43 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 3,02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,30$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  163,82 ( $\text{C}_8$ ), 142,51 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 137,29 (*m*-Ph), 135,49 (*p*-Ph), 132,48 ( $\text{C}_4$ ), 132,99 (*o*-Ph), 132,61 ( $\text{C}_6$ ), 130,02 ( $\text{C}_3$ ), 129,68 ( $\text{C}_5$ ), 121,43 (ipso- $\text{C}_7$ ), 55,22 ( $\text{C}_1$ ), 32,89 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 522 (33) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3208 (w), 3059 (w), 2737 (w), 1580 (w), 1482 (w), 1441 (m), 1310 (w), 1278 (w), 1214 (w), 1185 (w), 1079 (w), 1023 (w), 999 (w), 973 (w), 838 (s), 777 (w), 737 (m), 690 (m), 557 (m), 531 (w), 498 (w), 466 (w).

##### 10.4.10. Dichlorobis(7-diphenylarsanyl-indolin-*As*)platin(II) (25)

0,08 mmol (21,28 mg)  $\text{PdCl}_2$  und 0,15 mmol (52,09 mg) HASININ werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt, wobei sich  $\text{PdCl}_2$  nach etwa 4 h vollständig löst. Nach 18 h Rühren ist ein farbloser Niederschlag aus der gelben Lösung ausgefallen, der sich in keinem Lösungsmittel löst und auch analytisch nicht bestimmen lässt. Die gelbe Lösung wird vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag von **25** aus.

Ausbeute 62 %

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,44 (br, 1H, NH), 7,74–7,22 (m, 11H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, 1H, H<sub>4</sub>), 6,88–6,72 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 3,42 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 3,17 (m, 2H, H<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  156,32 (C<sub>8</sub>), 133,99 (ipso-C<sub>As</sub>), 132,43 (*m*-Ph), 132,08 (C<sub>4</sub>), 131,42 (C<sub>3</sub>), 129,02 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,96 (C<sub>6</sub>), 126,33 (C<sub>5</sub>), 118,96 (ipso-C<sub>7</sub>), 55,63 (C<sub>1</sub>), 32,45 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 961 (15) [ $\text{M}^+$ ], 900 (21) [ $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3115 (w), 3023 (w), 1603 (w), 1514 (m) 1499 (w), 1438 (s), 1453 (m), 1299 (w), 1273 (w), 1221 (m), 1186 (m), 1110 (w), 1015 (w), 999 (m), 923 (w), 778 (w), 736 (s), 695 (s), 561 (w), 515 (w), 465 (m), 422 (w), 401 (w).

### 10.4.11. Dichloro(7-diphenylarsanyl-indolin-*N*,As)platin(II) (26)

Je 0,15 mmol (40 mg)  $\text{PtCl}_2$  und 0,15 mmol (52,09 mg) HASININ werden zusammen mit 48,90 mg (0,30 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Nach 18 h wird vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und die farblose Lösung vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet, wobei nach kurzer Zeit ein farbloser, flockiger Niederschlag von **26** ausfällt.

Ausbeute 65 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,41–7,23 (m, 11H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>), 6,79 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 3,82 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 3,13 (m, 2H, H<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  154,04 (C<sub>8</sub>), 133,23 (ipso-C<sub>As</sub>), 131,64 (C<sub>4</sub>), 129,42 (*m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 128,90 (C<sub>6</sub>), 128,31 (C<sub>5</sub>), 53,45 (C<sub>1</sub>), 30,61 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 578 (22) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3182 (w), 2709 (w), 2022 (w), 1581 (w), 1483 (w), 1442 (m), 1122 (w), 1081 (w), 999 (w), 838 (s), 737 (m), 691 (m), 557 (m), 499 (w), 467 (w).

## 10.5. Komplexe mit 7-(Phenyltellanyl)-indolin (HTEININ)

### 10.5.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

10 mmol (2,20 g) *N*-Boc-indolin werden zusammen mit 13,6 mmol wasserfreiem (!) TMEDA (2 mL) in 30 mL frisch destilliertem  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und mittels eines Aceton/Trockeneis-Gemisches auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Durch langsames Zutropfen werden 10 mmol (3 mL, 1,7 M in *c*-Hexan) *sec*-BuLi zugegeben, wobei sich die anfänglich weiße Suspension gelb färbt. Man lässt die Mischung bis fast auf RT auftauen und gibt anschließend zügig 30 mL einer  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$ -Lösung (4,1 g, 10 mmol) in THF hinzu. Nach dem Zutropfen lässt man die orangefarbene Mischung noch weitere 18 h rühren, befreit dann vom Lösungsmittel und reinigt

### 10.5. Komplexe mit 7-(Phenyltellanyl)-indolin (HTEININ)

den Rückstand durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> 60A, CHCl<sub>3</sub>). Entstandenes Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> wird vor dem gewünschten *N*-Boc-TEININ eluiert. Nicht abreagiertes *N*-Boc-indolin wird in der dritten Fraktion erhalten. Durch Umkristallisation von *N*-Boc-TEININ konnten farblose Kristallblöcke für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute 60 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,90 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,96 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,36 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,29 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,40 Hz, 1H, *p*-Ph), 7,20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, 2H, *o*-Ph), 7,14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6,69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,12 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4,41 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,00 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 3,04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,24 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 1,57 (s, *t*-Bu) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 155,05 (CO), 145,86 (C<sub>8</sub>), 139,83 (*m*-Ph), 135,01 (*p*-Ph), 133,21 (C<sub>3</sub>), 129,26 (*o*-Ph), 127,93 (C<sub>4</sub>), 124,87 (C<sub>6</sub>), 123,13 (C<sub>5</sub>), 120,76 (ipso-C<sub>Te</sub>), 106,98 (ipso-C<sub>7</sub>), 81,42 (C<sub>q</sub>-*t*Bu), 49,43 (C<sub>1</sub>), 29,58 (C<sub>2</sub>), 28,47 (CH<sub>3</sub>-*t*Bu) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 171 ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 422 (50) [M<sup>+</sup>], 345 (13) [M<sup>+</sup> - Ph], 321 (80) [M<sup>+</sup> - Boc], 320 (23) [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sup>+</sup>Te<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>Te (422,98 g/mol): C 53,95, H 5,00, N 3,31; gef: C 53,97, H 5,01, N 3,35.

Die Entschützung und Reinigung des *N*-Boc-TEININ erfolgt analog der Versuchsbeschreibung von HASININ. Man erhält HTEININ als hellgelben Feststoff.

Ausbeute 89 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,74–7,76 (m, 3H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,20–7,10 (m, 4H, *m*-Ph, H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>), 6,53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 4,09 (br, 1H, NH), 3,51 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,52 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 3,13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,56 Hz, 2H, H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 156,45 (C<sub>8</sub>), 139,63 (ipso-C<sub>Te</sub>), 135,51 (*m*-Ph), 129,63 (*o*-Ph, *p*-Ph), 127,92 (C<sub>3</sub>), 127,19 (C<sub>6</sub>), 125,73 (C<sub>4</sub>), 119,15 (C<sub>5</sub>), 114,76 (C<sub>5</sub>), 46,52 (C<sub>1</sub>), 31,14 (C<sub>2</sub>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 12 ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 323 (83) [M<sup>+</sup>], 246 (55) [M<sup>+</sup> - Ph].

EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sup>+</sup>Te (322,86 g/mol): C 52,08, H 4,06, N 4,34; gef: C 52,04, H 4,02, N 4,29.

#### 10.5.2. Bromo-tricarbonyl(7-phenyltellanyl-indolin-*N*,*Te*)rhenium(I) (27)

Je 0,15 mmol von Re(CO)<sub>5</sub>Br (61 mg) und HTEININ (48,43 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C gerührt. Nach 2 d zeigt

## 10. Versuchsbeschreibungen

das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Die gelbe Lösung wird mit 5 mL *n*-Pentan vorsichtig überschichtet. Schon nach kurzer Zeit bilden sich gelbe Kristallplättchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute 76 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,48–7,27 (m, 8H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>6</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 5,52 (br, 1H, NH), 4,22–4,12 (m, 1H H<sub>1A</sub>), 3,79–3,61 (m, 1H H<sub>1B</sub>), 3,46–3,33 (m, 1H H<sub>2A</sub>), 3,20–3,12 (m, 1H, H<sub>2A</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  195,24 (CO), 191,77 (CO), 190,39 (CO), 155,65 (C<sub>8</sub>), 137,08 (ipso-C<sub>Te</sub>), 134,78 (*m*-Ph), 130,15 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,65 (C<sub>6</sub>), 127,43 (C<sub>6</sub>), 125,73 (C<sub>4</sub>), 119,15 (C<sub>5</sub>), 114,76 (C<sub>5</sub>), 57,72 (C<sub>1</sub>), 33,92 (C<sub>2</sub>) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  646 ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 672 (13) [ $\text{M}^+$ ], 591 (15) [ $\text{M}^+ - 3 \text{C}=\text{O}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3112 (w), 2998 (w), 2026 (s), 1901 (s), 1912 (s), 1573 (m), 1478 (m), 1452 (w), 1425 (m), 1375 (w), 1330 (w), 1278 (w), 1251 (w), 1180 (w), 1153 (w), 1099 (w), 1047 (w), 1025 (m), 1017 (w), 997 (m), 945 (w), 852 (w), 807 (w), 793 (m), 736 (m), 689 (m), 653 (w), 638 (m), 624 (w), 574 (w), 538 (w), 517 (m), 509 (m), 478 (w), 450 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}\text{Te}\text{Br}\text{O}_3\text{Re}$  (673,00 g/mol): C 30,34, H 1,95, N 2,08; gef: C 30,33, H 1,96, N 2,09.

### 10.5.3. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin-*N*,*Te*)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**28**)

0,08 mmol (45,93 mg) [ $(\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 0,15 mmol (48,43 mg) HTEININ werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach 18 h Rührzeit werden 0,15 mmol (24,45 mg) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zur dunkelroten Lösung zugegeben und wird weitere 18 h gerührt. Der entstandene NH<sub>4</sub>Cl-Niederschlag wird abgetrennt und die orangerote Lösung mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein rotes Öl anfällt. Dieses wird vorsichtig mit 5 mL Et<sub>2</sub>O überschichtet und 1 d bei RT stehen gelassen. Die leicht gelbliche Lösung wird abdekantiert und verworfen. Man erhält einen roten Feststoff in guter Ausbeute. Beim Umkristallisation aus *n*-Hexan/Chloroform scheidet sich ebenfalls ein rötliches Öl von **28** ab, das sich beim Trocknen im Vakuum verfestigt, aber nicht auskristallisieren ließ.

Ausbeute 82 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,18 (br, 1H, NH), 7,67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,24$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,49–7,29 (m, 5H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>), 7,08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,38$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,29$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 5,90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,64$  Hz, 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,81 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,64$  Hz, 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 5,32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,64$  Hz, 1H, H<sub>Ph</sub>-Cy), 3,67 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 3,46 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,10$  Hz, 1H, H-Cy), 3,11 (m, 1H, H<sub>2A</sub>), 2,71 (m, 1H, H<sub>2B</sub>), 1,83 (s, 3H, 3H, CH<sub>3</sub>-Cy), 1,21 (m, 6H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

## 10.5. Komplexe mit 7-(Phenyltellanyl)-indolin (HTEININ)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  154,25 ( $\text{C}_8$ ), 137,67 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 135,86 (*m*-Ph), 133,94 ( $\text{C}_4$ ), 131,08 (ipso- $\text{C}_7$ ), 130,82 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,56 ( $\text{C}_5$ ), 127,43 ( $\text{C}_6$ ), 117,71 ( $\text{C}_3$ ), 111,56 ( $\text{C}_q$ -Cy), 104,07 ( $\text{C}_q$ -Cy), 98,65, 85,93, 82,32, 82,06 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ -Cy), 55,77 ( $\text{C}_2$ ), 31,5833,52 ( $\text{C}_1$ ), 31,38 (CH-Cy), 23,12 (i-Propyl-Cy), 13,78 ( $\text{CH}_3$ -Cy) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1176 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 594 (10) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3229 (w), 2967 (w), 1574 (w), 1476 (w), 1436 (w), 1388 (w), 1107 (w), 1058 (w), 1017 (w), 998 (w), 840 (s), 772 (w), 740 (w), 691 (w), 558 (m), 453 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ClNTeRuPF}_6$  (738,56 g/mol): C 39,03, H 3,68, N 1,90; gef: C 38,98, H 3,65, N 1,93.

### 10.5.4. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin-*N*,*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)]-chlorid (29)

Ausbeute 77 %

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) und HTEININ (48,43 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Die nun hellrote Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen roten Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **29** erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  10,72 (br, 1H, NH), 7,92–7,89 (m, 2H, *m*-Ph), 7,46–7,40 (m, 5H,  $\text{H}_4$ , *o*-Ph, *p*-Ph), 7,31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,48$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 4,11–4,05 (m, 2H,  $\text{H}_{1\text{A}}$ ), 3,89–3,77 (m, 2H,  $\text{H}_{1\text{B}}$ ), 3,66–6,56 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{A}}$ ), 3,06–3,00 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{B}}$ ), 1,77 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  157,10 ( $\text{C}_8$ ), 138,20 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 136,62 (*m*-Ph), 134,38 ( $\text{C}_3$ ), 130,77 (*p*-Ph), 130,63 (*o*-Ph), 128,27 ( $\text{C}_4$ ), 127,82 ( $\text{C}_6$ ), 115,89 ( $\text{C}_5$ ), 103,67 (ipso- $\text{C}_7$ ), 97,91 ( $\text{Cp}^*$ ), 51,95 ( $\text{C}_2$ ), 33,25 ( $\text{C}_3$ ), 10,14 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  687 (d,  $^1J_{\text{RhTe}} = 102,60$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 598 (54) [ $\text{M}^+$ ], 560 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 2977 (m), 2904 (m), 2704 (m), 2642 (m), 1596 (w), 1568 (w), 1450 (m), 1437 (s), 1418 (m), 1376 (w), 1326 (w), 1274 (w), 1178 (w), 1134 (m), 1080 (w), 1029 (m), 996 (m), 986 (w), 910 (w), 878 (w), 855 (w), 808 (w), 779 (m), 752 (s), 725 (m), 693 (m), 619 (w), 592 (w), 538 (w), 455 (w), 427 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NTeCl}_2\text{Rh}$  (631,90 g/mol): C 45,62, H 4,47, N 2,22; gef: C 45,65, H 4,48, N 2,25.

**10.5.5. [Chloro(7-phenyltellanyl-indolin-*N*,*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)]-chlorid (30)**

Ausbeute 84 %

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (59,75 mg, 0,08 mmol) und HTEININ (48,43 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Es wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen orangenen Feststoff. Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **30** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  11,50 (br, 1H, NH), 7,95–7,92 (m, 2H, *m*-Ph), 7,49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7,43–7,41 (m, 3H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,07 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 4,07–4,01 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 3,98–3,89 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{A}}$ ), 3,74–3,64 (m, 1H,  $\text{H}_{2\text{B}}$ ), 1,83 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  157,96 ( $\text{C}_8$ ), 138,03 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 136,72 (*m*-Ph), 134,02 ( $\text{C}_3$ ), 130,94 (*p*-Ph), 130,37 (*o*-Ph), 129,09 ( $\text{C}_4$ ), 127,99 ( $\text{C}_6$ ), 115,92 ( $\text{C}_5$ ), 104,29 (ipso- $\text{C}_7$ ), 90,52 ( $\text{Cp}^*$ ), 53,15 ( $\text{C}_1$ ), 33,45 ( $\text{C}_2$ ), 9,56 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  633 ppm.

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3048$  (m), 2978 (m), 2878 (m), 2692 (m), 2644 (s), 2378 (w), 2287 (w), 1597 (w), 1567 (w), 1475 (m), 1451 (s), 1437 (s), 1417 (s), 1382 (m), 1328 (w), 1273 (w), 1259 (w), 1201 (w), 1145 (m), 1083 (w), 1034 (s), 997 (m), 908 (w), 856 (w), 807 (w), 778 (m), 752 (s), 667 (w), 574 (w), 488 (w), 425 (w).

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 685 (50) [ $\text{M}^+$ ], 650 (53) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

EA ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NTeCl}_2\text{Ir}$  (721,31 g/mol): C 39,97, H 3,91, N 1,94; gef: C 39,95, H 3,91, N 1,95.

**10.6. Komplexe mit 8-(Diphenylarsanyl)-chinolin (PASCH)**

**10.6.1. Ligandensynthese und Charakterisierung**

Es werden unter Eiskühlung 142,27 mmol 2-Chloroanilin (18,15 g, 15 mL) mit 16,25 mL (124,27 mmol) konzentrierter HCl versetzt, um das Ammoniumsalz der Verbindung zu erhalten. Anschließend werden der Reihenfolge nach 20,80 mL (26,21 g, 284,54 mmol) Glycerin, 14,69 mL (142,27 mmol) Nitrobenzol, 2,40 g (8,63 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 39,56 mL 98 %ige, wässrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben (Vorsicht! stark exotherme Reaktion!!) und noch für einige Minuten im Eisbad gerührt. Die gelbliche Mischung wird dann 4 d bei 150 °C refluxiert. Man erhält eine schwarzbraune, zähe Masse, welche nach dem Abkühlen mit konzentrierter NaOH-Lösung (Eiskühlung!) neutralisiert wird. Nach Zugabe von  $\text{CHCl}_3$  wird über Glaswolle der entstandene ölige Rückstand abgetrennt und die wässrige Phase 3x mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die organischen Phasen wer-

## 10.6. Komplexe mit 8-(Diphenylarsanyl)-chinolin (PASCH)

den über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Der tiefbraune Rückstand wird säulenchromatographisch mit CHCl<sub>3</sub> gereinigt. Man erhält 8-Chlorochinolin als braunes Öl, welches sich durch Vakuumdestillation (1·10<sup>-3</sup> mbar und 180 °C Heizbadtemperatur) weiter reinigen lässt.

Ausbeute 92 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,99 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,45 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,25 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,84 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7,67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,69 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,80 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,41 (m, 2H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 151,06 (C<sub>1</sub>), 144,50 (C<sub>9</sub>), 136,59 (C<sub>3</sub>), 133,49 (ipso-C<sub>8</sub>), 129,67 (C<sub>4</sub>), 129,33 (C<sub>7</sub>), 127,07 (C<sub>6</sub>), 126,57 (C<sub>5</sub>), 121,98 (C<sub>2</sub>) ppm.

16 mmol (5 g) AsPh<sub>3</sub> werden in 50 mL frisch destilliertem THF mit 240 mg (34 mmol) Lithium-Granulat versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die nun dunkelrote Lösung wird durch eine Umkehrfritte (Por2) vom nicht abreagierten Lithium befreit und anschließend mit einer Lösung von 8-Chlorochinolin (2,70 g, 2,1 mL, 32 mmol) in 10 mL THF versetzt. Nach 18 h Rühren bei RT wird die dunkelbraune Lösung mit CHCl<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O extrahiert, die organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration vom Trocknungsmittel und vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub> 60 A, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt. Das Produkt erhält man in der 2. Fraktion vor dem nicht abreagierten Edukt als hellgelben, kristallinen Feststoff.

Ausbeute 59 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,64 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,64 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,12 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,48–7,29 (m, 13H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 150,21 (C<sub>9</sub>), 149,75 (C<sub>1</sub>), 141,86 (ipso-C<sub>8</sub>), 140,21 (ipso-C<sub>As</sub>), 136,31 (C<sub>3</sub>), 134,74 (*m*-Ph), 134,23 (*m*-Ph), 132,65 (C<sub>7</sub>), 130,83 (C<sub>6</sub>), 129,33 (C<sub>5</sub>), 128,73 (*o*-Ph), 128,33 (*p*-Ph), 126,90 (C<sub>4</sub>), 121,47 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI *m/z* (rel. Int.) = 357 (100) [M<sup>+</sup>], 280 (72) [M<sup>+</sup> - Ph], 204 (59) [M<sup>+</sup> - 2Ph].

### 10.6.2. Bromo-tricarbonyl(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)rhenium(I) (31)

Je 0,15 mmol von Re(CO)<sub>5</sub>Br (61 mg) und PASCH (53,59 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C gerührt. Nach 2 d zeigt das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Die gelbe Lösung wird mit 5 mL *n*-Pentan vorsichtig überschichtet. Schon nach kurzer Zeit bilden sich gelbe Kristallplättchen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute 95 %

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,70 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4,96$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,44 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,28$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,64$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,03 (m, 2H, *m*-Ph), 7,76–7,72 (m, 3H, *m*-Ph, H<sub>7</sub>), 7,51–7,41 (m, 7H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>5</sub>), 7,27–7,24 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,19–7,14 (m, 1H, H<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  194,22 (CO), 191,79 (CO), 189,85 (CO), 160,27 (C<sub>9</sub>), 151,02 (C<sub>1</sub>), 140,60 (ipso-C<sub>As</sub>), 138,76 (ipso-C<sub>As</sub>), 138,03 (ipso-C<sub>8</sub>), 134,53 (*m*-Ph), 132,37 (*m*-Ph), 132,26 (C<sub>4</sub>), 130,87 (C<sub>7</sub>), 130,60 (C<sub>6</sub>), 129,43 (*o*-Ph), 129,11 (*p*-Ph), 128,51 (C<sub>5</sub>), 125,39 (C<sub>3</sub>), 123,43 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 707 (8) [ $\text{M}^+$ ], 679 (40) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 651 (73) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2021 (s), 1932 (s), 1892 (s), 1493 (m), 1436 (m), 1371 (w), 1080 (w), 999 (w), 834 (m), 786 (m), 737 (m), 636 (w), 547 (w), 514 (w), 466 (w).

### 10.6.3. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N*,As)( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**32**)

0,08 mmol (50,10 mg) [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2$ ]<sub>2</sub> und 0,15 mmol (53,59 mg) PASCH werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 18 h Rührzeit werden 0,15 mmol (24,45 mg)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur trüb-braunen Lösung zugegeben und weitere 18 h gerührt. Der entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Niederschlag wird abzentrifugiert und die braune Lösung mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein gelborangener Feststoff anfällt. Orange Kristallblöcke von **32** erhält man nach längerer Zeit aus einer konzentrierten Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10$  °C.

Ausbeute 82 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5,01$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,13$  Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,71$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,21$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8,03–7,87 (m, 6H, *m*-Ph, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>), 7,76–7,61 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,45 ((m, 1H, H<sub>2</sub>), 2,24 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  159,38 (C<sub>9</sub>), 152,07 (C<sub>1</sub>), 140,89 (ipso-C<sub>As</sub>), 138,43 (ipso-C<sub>8</sub>), 133,61 (*m*-Ph), 131,21 (C<sub>5</sub>), 130,34 (C<sub>6</sub>), 128,77 (C<sub>3</sub>), 128,04 (C<sub>7</sub>), 127,55 (*o*-Ph), 127,34 (*p*-Ph), 126,03 (C<sub>6</sub>), 124,33 (C<sub>2</sub>), 96,95 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 14,76 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 656 (13) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3201 (w), 3189 (w), 1589 (w), 1566 (w), 1495 (w), 1349 (w), 1374 (w), 1310 (m), 1241 (s), 1186 (m), 1137 (s), 1075 (w), 998 (w), 984 (m), 838 (s), 780 (w), 739 (m), 693 (w), 558 (m), 484 (w), 462 (w)



**10.6.4. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (34)**

0,08 mmol [ $(\eta^5$ -Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (46,36 mg) und 0,15 mmol PASCH (53,59 mg) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 18 h bei RT gerührt. Dann werden zur roten Lösung 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Nach einer Stunde Reaktionszeit fällt NH<sub>4</sub>Cl als farbloser Niederschlag an und die Lösung wird leuchtend rot. Nach Abtrennen des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen roten Feststoff, welcher bei erneutem Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Diffusion von *n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 85 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,18 (m, 1H, H<sub>1</sub>), 8,70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,32 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,13 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,93–7,79 (m, 5H, *m*-Ph, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>), 7,58–7,49 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,20–7,17 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 1,65 (s, 15H, Cp\*) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  161,11 (C<sub>9</sub>), 150,68 (C<sub>1</sub>), 141,32 (ipso-C<sub>As</sub>), 137,84 (ipso-C<sub>8</sub>), 133,82 (*m*-Ph), 133,57 (C<sub>5</sub>), 132,55 (C<sub>6</sub>), 132,06 (C<sub>3</sub>), 130,08 (C<sub>7</sub>), 129,85 (*o*-Ph), 129,65 (*p*-Ph), 129,51 (C<sub>6</sub>), 126,82 (C<sub>2</sub>), 93,57 (Cp\*), 9,34 (Cp\*) ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 630 (100) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3071 (w), 3004 (w), 1567 (w), 1486 (w), 1373 (w), 131 (m), 1238 (s), 1185 (m), 1130 (m), 984 (m), 841 (s), 736 (w), 690 (w), 556 (w), 481 (w).

**10.6.5. [Chloro(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (35)**

[ $(\eta^5$ -Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (59,75 mg, 0,08 mmol) und PASCH (53,59 mg, 0,15 mmol) werden 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach 18 h Rührzeit wird die orangefarbene Lösung mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und färbt sich grünlichgelb. Nach 18 h wird vom Niederschlag abzentrifugiert. Die Lösung wird mit 5 mL *n*-Pentan überschichtet, wobei ein gelber Niederschlag anfällt; die überstehende grüne Lösung wird abgenommen und verworfen. In einem Kristallisationsansatz mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **35** erhalten werden.

Ausbeute 87 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,54 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0,89 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,23–8,10 (m, 3H, *m*-Ph, H<sub>5</sub>), 7,86–7,80 (m, 3H, *m*-Ph, H<sub>7</sub>), 7,57–7,43 (m, 7H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>6</sub>), 7,11 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 1,70 (s, 15H, Cp\*) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  161,11 (C<sub>9</sub>), 150,68 (C<sub>1</sub>), 141,32 (ipso-

## 10. Versuchsbeschreibungen

C<sub>As</sub>), 137,84 (ipso-C<sub>8</sub>), 133,82 (*m*-Ph), 133,57 (C<sub>5</sub>), 132,55 (C<sub>6</sub>), 132,06 (C<sub>3</sub>), 130,08 (C<sub>7</sub>), 129,85 (*o*-Ph), 129,65 (*p*-Ph), 129,51 (C<sub>6</sub>), 126,82 (C<sub>2</sub>), 93,57 (Cp<sup>\*</sup>), 9,34 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 720 (100) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3061 (w), 2993 (w), 1591 (w), 1495 (w), 1439 (m), 1375 (w), 1306 (w), 1272 (w), 1186 (w), 1078 (w), 1031 (w), 999 (w), 847 (s), 778 (m), 736 (m), 692 (m), 558 (m), 481 (w).

### 10.6.6. Dichloro(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)palladium(II) (36)

0,15 mmol (26,59 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (53,59 mg) PASCH werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h gerührt, wobei PdCl<sub>2</sub> nach ca. 2 h vollständig in Lösung geht. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum entfernt, wobei ein orangener Feststoff resultiert, welcher bei erneutem Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Diffusion von *n*-Pentan zu orangenen Kristallblöcken kristallisiert.

Ausbeute 66 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  10,47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,52 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,68 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,64 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,24 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,40 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8,05 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,36 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7,82–7,78 (m, 5H, *m*-Ph, H<sub>6</sub>), 7,64 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,50 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,24 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7,55 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,36 Hz, 2H, *p*-Ph), 7,48–7,43 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  161,11 (C<sub>9</sub>), 156,98 (C<sub>1</sub>), 139,46 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,97 (ipso-C<sub>8</sub>), 132,02 (*m*-Ph), 131,75 (C<sub>5</sub>), 131,11 (C<sub>6</sub>), 130,08 (C<sub>7</sub>), 128,84 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,58 (C<sub>3</sub>), 127,51 (C<sub>6</sub>), 122,63 (C<sub>2</sub>) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 499 (8) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 1598 (w), 1496 (m), 1455 (w), 1437 (s), 1380 (m), 1305 (w), 1222 (w), 1159 (w), 1080 (w), 1023 (w), 998 (w), 830 (m), 776 (m), 742 (s), 691 (m), 550 (w), 472 (w), 446 (w), 431 (w).

### 10.6.7. [Bis(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)palladium(II)]-bis(trifluormethansulfonat) (38)

0,08 mmol (13,30 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (53,59 mg) PASCH werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PdCl<sub>2</sub> nach etwa 2 h vollständig löst. Nach 18 h Rühren gibt man 38,54 mg (0,15 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag hinzu und lässt weitere 18 h unter Lichtausschluss rühren. Anschließend zentrifugiert man von ausgefallenem AgCl ab und befreit die gelbe Lösung vom Lösungsmittel. Man erhält einen gelben Feststoff. Gelbe Kristallnadeln von **38** erhält man aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan-Lösung. Ausbeute 79 %

## 10.6. Komplexe mit 8-(Diphenylarsanyl)-chinolin (PASCH)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,93–8,87 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_3$ ), 8,03 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7,85–7,28 (m, 12H,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ , *m*-Ph, *p*-Ph, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  154,31 ( $\text{C}_1$ ), 138,99 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 136,34 (ipso- $\text{C}_8$ ), 135,04 (*m*-Ph), 132,87 ( $\text{C}_5$ ), 132,06 ( $\text{C}_6$ ), 130,74 ( $\text{C}_7$ ), 130,01 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,14 ( $\text{C}_3$ ), 128,99 ( $\text{C}_6$ ), 123,98 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 820 (28) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3058 (w), 1583 (w), 1476 (m), 1438 (m), 1262 (s), 1223 (m), 1152 (m), 1078 (w), 1030 (s), 998 (w), 905 (w), 736 (m), 690 (m), 637 (s), 571 (w), 516 (w), 480 (w), 462 (m).

### 10.6.8. Dichloro(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)platin(II) (37)

Je 0,15 mmol (40 mg)  $\text{PtCl}_2$  und PASCH (53,59 mg) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt.  $\text{PtCl}_2$  geht dabei nach etwa 6 h vollständig in Lösung. Das Lösungsmittel wird dann im Feinvakuum entfernt und es resultiert ein gelber Feststoff. Gelbe Kristallblöcke von **37** erhält man aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Eindiffundieren von *n*-Pentan.

Ausbeute 81 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  10,91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5,48$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,54 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8,14 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6,88$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,08$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8,09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7,82–7,75 (m, 5H, *m*-Ph,  $\text{H}_6$ ), 7,62–7,51 (m, 6H,  $\text{H}_2$ , *p*-Ph, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  163,11 ( $\text{C}_9$ ), 155,98 ( $\text{C}_1$ ), 139,51 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 136,68 (ipso- $\text{C}_8$ ), 132,78 (*m*-Ph), 132,42 ( $\text{C}_5$ ), 131,86 ( $\text{C}_6$ ), 130,08 ( $\text{C}_7$ ), 129,65 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,84 ( $\text{C}_3$ ), 128,43 ( $\text{C}_6$ ), 123,70 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 586 (7) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w), 1593 (w), 1495 (m), 1481 (w), 1455 (w), 1436 (m), 1381 (m), 1337 (w), 1305 (w), 1230 (w), 1196 (w), 1160 (w), 1022 (w), 998 (m), 849 (w), 829 (m), 775 (m), 769 (m), 748 (m), 739 (s), 690 (m), 551 (w), 527 (w), 463 (m), 448 (w), 436 (w).

### 10.6.9. [Bis(8-diphenylarsanyl-chinolin-*N,As*)platin(II)]-bis(trifluormethansulfonat) (39)

0,08 mmol (20 mg)  $\text{PtCl}_2$  und 0,15 mmol (53,59 mg) PASCH werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  18 h bei RT gerührt. Anschließend gibt man 38,54 mg (0,15 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  hinzu und lässt weitere 18 h unter Lichtausschluss rühren. Nach Abtrennen des ausgefallenen  $\text{AgCl}$  wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen farblosen Feststoff. Farblose Kristallnadeln von **39**.

Ausbeute 83 %

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,89–8,77 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,83–8,81 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,89 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7,77 (m, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7,56–7,28 (m, 11H,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ , *m*-Ph, *p*-Ph, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  150,60 ( $\text{C}_1$ ), 139,99 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 136,28 (ipso- $\text{C}_8$ ), 134,16 (*m*-Ph), 132,60 ( $\text{C}_5$ ), 131,88 ( $\text{C}_6$ ), 130,80 ( $\text{C}_7$ ), 129,26 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,79 ( $\text{C}_3$ ), 128,13 ( $\text{C}_6$ ), 124,80 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 909 (15) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 1572 (w), 1497 (w), 1439 (w), 1385 (w), 1265 (s), 1224 (w), 1153 (m), 1083 (w), 1030 (m), 999 (w), 832 (w), 777 (w), 738 (w), 690 (w), 637 (m), 573 (w), 517 (w), 463 (w), 448 (w).

### 10.7. Komplexe mit 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTECH)

#### 10.7.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

Die Synthese von 8-Bromochinolin erfolgt analog zu 8-Chlorochinolin.

Ausbeute 73 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,45$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,25$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,77 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0,84$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7,67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,69$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0,80$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7,41 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  151,06 ( $\text{C}_1$ ), 144,50 ( $\text{C}_9$ ), 136,59 ( $\text{C}_3$ ), 133,49 (ipso- $\text{C}_8$ ), 129,67 ( $\text{C}_4$ ), 129,33 ( $\text{C}_7$ ), 127,07 ( $\text{C}_6$ ), 126,57 ( $\text{C}_5$ ), 121,98 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

7,3 mmol (1,52 g) 8-Bromoquinolin werden in 20 mL frisch destilliertem  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und mittels eines Trockeneis/Aceton-Gemisches auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Es werden 3,30 mL *n*-BuLi langsam über ein Septum zugetropft, die orangebraune Mischung wird noch 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf RT gebracht. Dann werden 7,3 mmol (3 g)  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zügig zugetropft. Nach 18 h Rühren bei RT wird die dunkelrotbraune Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$  60 A,  $\text{CHCl}_3$ : *n*-Hexan 1:1) gereinigt. Das Produkt wird in der 2. Fraktion nach dem schneller laufenden  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  erhalten. Nach Umkristallisieren in *n*-Hexan erhält man gelbes kristallines PTECH.

Ausbeute 92 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,88 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4,46$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,78$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,11 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,31$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,78$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8,02 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,02$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,49$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,60 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,35$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7,47–7,33 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ , *p*-Ph), 7,25 (m, 2H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  149,35 ( $\text{C}_1$ ), 147,98 ( $\text{C}_9$ ), 141,99 (*m*-Ph), 136,37 ( $\text{C}_3$ ), 132,40 ( $\text{C}_4$ ), 129,82 (*p*-Ph, *o*-Ph), 128,90 ( $\text{C}_5$ ), 128,05 (ipso- $\text{C}_8$ ), 127,86 ( $\text{C}_7$ ), 125,68 ( $\text{C}_6$ ), 121,67 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 113,39 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

## 10.7. Komplexe mit 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTECH)

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  618 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 333 (32) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3273 (w), 3051 (w), 3019 (w), 1599 (m), 1572 (m), 1483 (s), 1472 (m), 1452 (m), 1434 (m), 1283 (m), 1367 (m), 1287 (s), 1205 (w), 1178 (w), 1130 (w), 1063 (w), 1017 (m), 998 (m), 958 (s), 818 (s), 787 (s), 759 (m), 732 (vs), 693 (s), 637 (s), 528 (w), 459 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NTe}$  (255,75 g/mol): C 54,13, H 3,33, N 4,21; gef: C 53,99, H 3,30, N 4,16.

### 10.7.2. Bromo-tricarbonyl(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)rhenium(I) (40)

Je 0,15 mmol von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (61 mg) und PTECH (49,93 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C gerührt. Nach 2 d zeigt das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Die gelbe Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen hellgelben Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute 65 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,75 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,40 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$ ), 8,00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8,00$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,62 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,00$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,96$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7,54 (m, 1H, *p*-Ph), 7,43 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,96$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,60$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,32 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,00$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,27–7,23 (m, 2H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  197,64 (CO), 195,92 (CO), 195,64 (CO), 160,76 ( $\text{C}_1$ ), 145,29 ( $\text{C}_9$ ), 140,60 ( $\text{C}_3$ ), 134,95 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 134,72 ( $\text{C}_7$ , ipso- $\text{C}_8$ ), 131,98 ( $\text{C}_5$ ), 130,17 (*m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 129,99 ( $\text{C}_4$ ), 128,79 ( $\text{C}_6$ ), 123,40 ( $\text{C}_2$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  550 ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 683 (38) [ $\text{M}^+$ ], 627 (45) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 599 (36) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 520 (28) [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ , Br], 471 (90) [ $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{TeRe}^+$ ], 335 [PTECH $^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3220 (w), 2018 (vs), 1918 (vs), 1890 (vs), 1575 (w), 1493 (m), 1478 (w), 1451 (w), 1435 (m), 1368 (w), 1328 (w), 1294 (w), 1191 (w), 1146 (w), 1120 (w), 1017 (w), 997 (w), 836 (m), 783 (m), 728 (m), 686 (w), 627 (w), 616 (w), 540 (w), 511 (w), 478 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrNO}_3\text{TeRe}$  (683,00 g/mol): C 31,65, H 1,62, N 2,05; gef: C 31,60, H 1,58, N 2,00.

### 10.7.3. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (41)

$(\eta^6$ -*p*-Cymol) $\text{RuCl}_2$ ) $_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) und PTECH (49,93 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden

## 10. Versuchsbeschreibungen

zur roten Lösung 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun orangene Lösung wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen orange-roten Feststoff.

Ausbeute 88 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  10,12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,12$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,45 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8,18–8,08 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ), 7,85–7,66 (m, 2H, *o*-Ph), 7,49–7,32 (m, 4H, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,05 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 6,85 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 5,82 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,24$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5,24$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 2,21 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,40$  Hz, 1H, H-Cy), 1,89 (s, 3H, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Cy}$ ), 0,96 (m, 6H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  163,48 ( $\text{C}_1$ ), 150,69 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 143,13 ( $\text{C}_3$ ), 140,85 ( $\text{C}_7$ ), 153,15 (*m*-Ph), 133,93 (*o*-Ph), 132,90 ( $\text{C}_5$ ), 132,32 ( $\text{C}_2$ ), 131,77 ( $\text{C}_9$ ), 131,12 (*p*-Ph), 129,44 ( $\text{C}_4$ ), 128,89 ( $\text{C}_6$ ), 119,94 (ipso- $\text{C}_8$ ), 114,45 ( $\text{C}_q\text{-Cy}$ ), 112,39 ( $\text{C}_q\text{-Cy}$ ), 89,74, 87,55, 85,46, 84,43 ( $\text{C}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 30,62 (CH-Cy), 23,09 (*i*-Propyl-Cy), 18,32 ( $\text{CH}_3\text{-Cy}$ ) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  754 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 603 (35) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  2964 (w), 1573 (w), 1496 (w), 1477 (w), 1436 (w), 1378 (w), 1302 (w), 1199 (w), 1057 (w), 997 (w), 840 (vs), 776 (m), 738 (m), 688 (w), 557 (s), 451 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClF}_6\text{NPTeRu}$  (748,56 g/mol): C 40,11, H 3,37, N 1,87; gef: C 40,19, H 3,42, N 1,92.

### 10.7.4. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)]-hexafluorophosphat (42)

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (46,36 mg, 0,08 mmol) und PTECH (49,93 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun leuchtend rote Lösung wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen roten Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute 64 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,27 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5,36$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,19$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,49 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,31$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,49$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8,21–8,11 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$ ), 7,91 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,29$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,89$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,64 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,64$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,99$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7,46–7,07 (m, 5H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 1,60 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

## 10.7. Komplexe mit 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTECH)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  158,98 ( $\text{C}_1$ ), 157,32 ( $\text{C}_9$ ), 143,01 ( $\text{C}_3$ ), 141,23 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 135,33 (*m*-Ph), 132,90 ( $\text{C}_7$ ), 131,36 ( $\text{C}_5$ ), 130,94 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,79 ( $\text{C}_4$ ), 129,18 ( $\text{C}_6$ ), 125,20 ( $\text{C}_2$ ), 100,11 ( $\text{Cp}^*$ ), 9,57 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  724 (d,  $^1J_{\text{RhTe}} = 101,29$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 606 (59) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3214 (w), 3186 (w), 3154 (w), 1573 (w), 1496 (w), 1477 (w), 1454 (w), 1437 (w), 1377 (w), 1305 (w), 1017 (w), 997 (w), 841 (s), 770 (w), 739 (w), 692 (w), 558 (m).

EA ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClF}_6\text{NPtRh}$  (751,40 g/mol): C 39,96, H 3,49, N 1,86; gef: C 39,91, H 3,44, N 1,82.

### 10.7.5. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)]-hexafluorophosphat (43)

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (59,75 mg, 0,08 mmol) und PTECH (49,93 mg, 0,15 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach 18 h wird mit 24,45 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und weitere 18 h gerührt. Die nun gelbe Lösung wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Leider konnten keine Kristalle von **43** in einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan erhalten werden.

Ausbeute 71 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,31 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,40$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,52 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,56$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,40$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 8,21 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,12$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8,09 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,96$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,12$  Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 7,85 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8,52$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ), 7,68 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,00$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7,36 (m, 2H, *m*-Ph), 7,26 (m, 2H, *o*-Ph), 7,13 (m, 1H, *p*-Ph) 1,63 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,54 MHz, 25 °C)  $\delta$  160,98 ( $\text{C}_1$ ), 159,62 ( $\text{C}_9$ ), 143,73 ( $\text{C}_3$ ), 143,03 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 141,72 ( $\text{C}_7$ ), 135,28 (*o*-Ph, *p*-Ph), 133,27 ( $\text{C}_5$ ), 130,92 ( $\text{C}_4$ ), 130,63 (*m*-Ph), 129,69 ( $\text{C}_6$ ), 125,84 ( $\text{C}_2$ ), 117,36 ( $\text{Cp}^*$ ), 9,06 ( $\text{Cp}^*$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  632 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 696 (24) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 157 (w), 1496 (w), 1478 (w), 1437 (w), 1376 (w), 1304 (w), 1077 (w), 1029 (w), 997 (w), 839 (vs), 775 (m), 740 (m), 689 (w), 558 (s), 453 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClF}_6\text{NPtIr}$  (840,71 g/mol): C 35,72, H 3,12, N 1,67; gef: C 35,77, H 3,13, N 1,70.

**10.7.6. Dichloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)palladium(II) (44)**

0,15 mmol (26,60 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (49,93 mg) PTECH werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PdCl<sub>2</sub> nach etwa 4 h vollständig löst. Man befreit die gelbe Lösung vom Lösungsmittel und der gelbe Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Gelbe Kristallnadeln von **44** erhält man aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*Pentan.

Ausbeute 62 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,93 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,55 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,65 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,83–7,51 (m, 4H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, *p*-Ph), 7,35–7,31 (m, 4H, *m*-Ph, *o*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 155,03 (C<sub>1</sub>), 149,42 (C<sub>9</sub>), 140,57 (*m*-Ph), 137,22 (C<sub>3</sub>), 135,19 (C<sub>4</sub>), 133,36 (ipso-C<sub>Te</sub>), 132,12 (*o*-Ph), 132,02 (*p*-Ph), 129,76 (C<sub>5</sub>), 128,32 (C<sub>7</sub>), 127,44 (C<sub>6</sub>), 120,14 (C<sub>2</sub>), 118,94 (ipso-C<sub>8</sub>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 784 ppm.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3084 (w), 2903 (w), 1615 (w), 1562 (w), 1499 (w), 1486 73(w), 1426 (w), 1397 (w), 1314 (w), 1300 (w), 1224 (w), 1112 (w), 1017 (w), 998 (w), 961 (w), 836 (s), 791 (m), 770 (w), 722 (m), 671 (w), 628 (w), 541 (m), 410 (w).

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 511 (19) [M<sup>+</sup>], 475 (41)[M<sup>+</sup> – Cl].

EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Pd (510,18 g/mol): C 35,31, H 2,17, N 2,75; gef: C 35,40 H 2,23, N 2,77.

**10.7.7. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*Te*)(8-Phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)palladium(II)]-hexafluorophosphat (46)**

0,08 mmol (13,30 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (49,93 mg) PTECH werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PdCl<sub>2</sub> nach etwa 4 h vollständig löst. Anschließend gibt man 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> hinzu und lässt weitere 18 h rühren. Man zentrifugiert von ausgefallenem NH<sub>4</sub>Cl ab und befreit die gelbe Lösung vom Lösungsmittel. Man erhält einen gelben Feststoff. Gelbe Kristallnadeln von **46** erhält man aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan.

Ausbeute 85 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,30 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,67 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,67 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,44–7,41 (m, 3H, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>6</sub>), 7,37–7,33 (m, 4H, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>2</sub>), 7,29 (m, 2H, *o*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 154,13 (C<sub>1</sub>), 150,44 (C<sub>9</sub>), 140,37 (*m*-Ph), 137,56 (C<sub>3</sub>), 137,32 (C<sub>4</sub>), 133,22 (ipso-C<sub>Te</sub>), 132,94, 132,75, 131,98(C<sub>arom</sub>), 128,14 (C<sub>7</sub>), 126,68 (C<sub>6</sub>), 126,53 (C<sub>5</sub>), 120,94 (ipso-C<sub>8</sub>), 121,45 (C<sub>2</sub>), ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 795 ppm.



## 10.7. Komplexe mit 8-(Phenyltellanyl)-chinolin (PTeCH)

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3103 (w), 3067 (w), 1653 (w), 1584 (w), 1478 (w), 1433 (w), 1475 (w), 1198 (w), 1060 (w), 1023 (w), 999 (w), 959 (w), 850 (s), 841 (m), 821 (w), 782 (w), 775 (m), 731 (w), 704 (w), 621 (w), 573 (m), 444 (w), 431 (w), 426 (w), 419 (w), 403 (w).

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 808 (43) [M<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>PdPF<sub>6</sub> (952,55 g/mol): C 37,83, H 2,33, N 2,94; gef: C 37,78, H 2,29, N 2,94.

### 10.7.8. Dichloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)platin(II) (45)

0,15 mmol (40 mg) PtCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (49,93 mg) PTeCH werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gerührt, wobei sich PtCl<sub>2</sub> nach etwa 4 h vollständig löst. Man befreit die hellgelbe Lösung vom Lösungsmittel und der gelbe Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 73 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,55 Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,65 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,79–7,36 (m, 8H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, *p*-Ph, *m*-Ph, *o*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  156,13 (C<sub>1</sub>), 150,42 (C<sub>9</sub>), 142,56 (*m*-Ph), 139,22 (C<sub>3</sub>), 136,78 (C<sub>4</sub>), 133,76 (ipso-C<sub>Te</sub>), 132,75 (*o*-Ph), 132,11 (*p*-Ph), 130,51 (C<sub>5</sub>), 129,75 (C<sub>7</sub>), 127,24 (C<sub>6</sub>), 121,23 (C<sub>2</sub>), 120,15 (ipso-C<sub>8</sub>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  880 (d, <sup>1</sup>J<sub>PtTe</sub> = 208,09 Hz) ppm.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 2948 (w), 2911 (w), 1655 (w), 1561 (w), 1548 (w), 1477 73(w), 1436 (w), 1403 (w), 1327 (w), 1327 (w), 1222 (w), 1110 (w), 1056 (w), 995 (w), 958 (w), 878 (s), 770 (w), 708 (m), 665 (w), 631 (w), 541 (m), 513(m), 499(w), 463(w), 410 (w), 408(w).

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 600 (24) [M<sup>+</sup>].

EA ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NTe<sub>2</sub>Pt (598,84 g/mol): C 30,09, H 1,85, N 2,34; gef: C 30,10 H 2,38, N 2,37.

### 10.7.9. [Chloro(8-phenyltellanyl-chinolin-*Te*)(8-phenyltellanyl-chinolin-*N*,*Te*)platin(II)]-hexafluorophosphat (47)

0,08 mmol (20 mg) PtCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (49,93 mg) PTeCH werden zusammen mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag von NH<sub>4</sub>Cl an, welcher von der hellgelben Lösung abgetrennt wird. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **47** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten gelbe Kristallnadeln erhalten werden.

Ausbeute 82 %

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,87 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4,40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,64$  Hz, 1H, H<sub>1</sub>), 8,12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,65$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8,02 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,12$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>), 7,62 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6,32$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,08$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7,50–7,43 (m, 2H, *p*-Ph, H<sub>2</sub>), 7,38 (m, 2H, *m*-Ph), 7,26 (m, 2H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  151,18 (C<sub>9</sub>), 149,34 (C<sub>1</sub>), 142,01 (*m*-Ph), 136,40 (C<sub>3</sub>), 135,86 (C<sub>4</sub>), 132,41 (ipso-C<sub>Te</sub>), 130,16 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,90 (C<sub>7</sub>), 127,87 (C<sub>5</sub>), 125,68 (C<sub>6</sub>), 121,80 (C<sub>2</sub>) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  760 (d,  $^1J_{\text{PtTe}} = 218,89$  Hz), 773 (d,  $^1J_{\text{PtTe}} = 220,43$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 895 (17) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3050 (w), 2880 (w), 1589 (w), 1572 (w), 1497 (w), 1486 (w), 1475 (w), 1455 (w), 1436 (w), 1384 (w), 1304 (w), 1207 (w), 1058 (w), 1017 (w), 997 (w), 959 (w), 842 (s), 786 (m), 771 (w), 735 (m), 689 (w), 638 (w), 557 (m), 452 (w), 421 (w).

EA ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Te}_2\text{ClPtPF}_6$  (1041,20 g/mol): C 34,61, H 2,13, N 2,69; gef: C 34,68, H 2,19, N 2,71.

### 10.8. Komplexe mit Phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan (AsTEB)

#### 10.8.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

340 mg (14 mmol) Mg-Späne (ausgeheizt im Vakuum) werden mit 1,30 mL (1,10 g, 14 mmol) *iso*-Propylchlorid in 20 mL Et<sub>2</sub>O versetzt und ca. 24 h bei RT gerührt, bis sich alles Magnesium vollständig gelöst hat. Das Grignardreagenz wird nun zu einer 2-Iodbrombenzol-Lösung (2 mL, 3,95 g, 14 mmol) in 10 mL Et<sub>2</sub>O, bei –10 °C zugetropft und 1 h gerührt. Anschließend gibt man bei selbiger Temperatur 4,23 g (14 mmol) AsPh<sub>2</sub>Br, gelöst in 5 mL Et<sub>2</sub>O, hinzu und lässt die trüb-braune Lösung 18 h rühren. Die nun hellbraune Suspension wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub> 60 A, CHCl<sub>3</sub>: *n*-Hexan 1:2) gereinigt. Man erhält Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol als hellgelbes Öl, welches nach einiger Zeit sich im Vakuum verfestigt.

Ausbeute 95 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,58 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7,38–7,31 (m, 10, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,20 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 6,88 (m, 1H, H<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  140,46 (ipso-C<sub>2</sub>), 138,46 (ipso-C<sub>As</sub>), 134,95 (C<sub>3</sub>), 133,99 (*m*-Ph), 132,84 (C<sub>6</sub>), 130,32 (C<sub>5</sub>), 128,82 (*o*-Ph, *p*-Ph), 128,82 (ipso-C<sub>1</sub>), 127,68 (C<sub>4</sub>) ppm.

1,78 g (4,90 mmol) Brom-2-(diphenylarsanyl)-benzol werden in 15 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf –78 °C mittels eines Aceton/Trockeneis-Gemisches gekühlt. Man tropft über ein Septum 3,27 mL (4,90 mmol) *sec*-BuLi langsam hinzu und

## 10.8. Komplexe mit Phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan (AsTEB)

lässt die trüb-gelbe Lösung 1 h rühren. Anschließend bringt man die Suspension auf RT und tropft zügig 2 g (4,90 mmol)  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$ , gelöst in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  hinzu und lässt die hellrote Mischung 18 h bei RT rühren. Das Lösungsmittel wird entfernt und der rote Rückstand säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$  60 A,  $\text{CHCl}_3$ : *n*-Hexan 1:3) gereinigt. Das Produkt wird nach  $\text{Te}_2\text{Ph}_2$  eluiert und in *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält AsTEB als gelben Feststoff.

Ausbeute 65 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,68 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,40$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,48 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,08$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,36–7,28 (m, 11H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,20 (dd  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 2H, *p*-Ph), 7,13 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7,05 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,68$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6,96 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,64$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  147,16 (ipso- $\text{C}_2$ ), 139,96 ( $\text{C}_3$ ), 139,14 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 137,95 ( $\text{C}_5$ ), 133,94 (*o*-Ph, *m*-Ph), 129,66 (*p*-Ph), 128,91 (*o*-Ph, *m*-Ph, *p*-Ph), 128,66 ( $\text{C}_4$ ), 128,20 ( $\text{C}_6$ ), 126,25 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 115,98 (ipso- $\text{C}_1$ ) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  651 ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 512 (33) [ $\text{M}^+$ ], 435 (31) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w), 3041 (w), 1571 (m), 1551 (w), 1480 (w), 1472 (m), 1432 (vs), 1304 (w), 1182 (w), 1153 (w), 1085 (w), 1071 (w), 1024 (w), 1018 (w), 998 (w), 911 (w), 755 (m), 738 (s), 730 (vs), 695 (s), 688 (m), 653 (w), 493 (w), 471 (m), 453 (m), 430 (w).

### 10.8.2. Bromo-tricarbonyl(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)rhenium(I) (48)

Je 0.10 mmol von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (39,83 mg) und AsTEB (50 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C gerührt. Nach 2 d zeigt das IR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Die weiße Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen hellgelben Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Pentan bei –10 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute 58 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,23 (m, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,70 (m, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ), 7,53–7,31 (m, 10H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,23–7,16 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,05 (m, 1H,  $\text{H}_6$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  190,37 (CO), 190,10 (CO), 187,91 (CO), 156,44 (ipso- $\text{C}_2$ ), 140,12 ( $\text{C}_3$ ), 135,81 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 135,31 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 135,07 (*p*-Ph), 133,69 (*o*-Ph), 133,57 ( $\text{C}_6$ ), 132,34 ( $\text{C}_5$ ), 132,28 (*m*-Ph), 130,89 ( $\text{C}_4$ ), 130,48 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 129,85 (*m*-Ph), 129,62 (ipso- $\text{C}_1$ ), 129,16 (*o*-Ph, *p*-Ph) ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  734 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 860 (5) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2032 (s), 1957 (s), 1901 (s), 1572 (w), 1482 (w), 1436 (m), 1420 (w), 1309 (w), 1251 (w), 1186 (w), 1076 (w), 999 (w), 767 (w), 738 (m), 691 (m), 622 (w), 590 (w), 501 (w), 476 (w), 435 (w).

### 10.8.3. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthe- nium(II)]-hexafluorophosphat (50)

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (30,02 mg, 0,05 mmol) und  $\text{AsTeB}$  (50 mg, 0,10 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 15,98 mg (0,10 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun orangene Lösung wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen orangenen Feststoff.

Ausbeute 78 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,13$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,70 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,19$  Hz, 2H, *m*-Ph), 7,55–7,42 (m, 8H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,26–7,21 (m, 8H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ), 6,08 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,83$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,88 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 5,62 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,94$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 2,38 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,80$  Hz, 1H,  $\text{H-Cy}$ ), 1,43 (s, 3H, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Cy}$ ), 1,00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,83$  Hz, 2H, *i*-Propyl-Cy), 0,89 (m, 4H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  141,05 (ipso- $\text{C}_2$ ), 138,25 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 134,82 (*m*-Ph), 133,40 (*p*-Ph), 132,40 ( $\text{C}_3$ ), 132,21 (*o*-Ph), 131,67 ( $\text{C}_5$ ), 131,38 ( $\text{C}_4$ ), 130,91 ( $\text{C}_6$ ), 130,91 (*m*-Ph), 129,92 (*p*-Ph), 129,42 (*o*-Ph), 119,79 (ipso- $\text{C}_{\text{Te}}$ ), 119,18 (ipso- $\text{C}_1$ ), 116,09 ( $\text{C}_q\text{-Cy}$ ), 99,51 ( $\text{C}_q\text{-Cy}$ ), 88,70, 88,50, 86,57, 85,27 ( $\text{C}_{\text{Ph-Cy}}$ ), 31,32 ( $\text{CH-Cy}$ ), 22,39, 21,19 (*i*-Propyl-Cy), 17,61 ( $\text{CH}_3\text{-Cy}$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1176 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 781 (45) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2964 (w), 1477 (w), 1436 (m), 1079 (w), 999 (w), 838 (vs), 738 (m), 693 (m), 557 (m), 465 (w).

### 10.8.4. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)( $\eta^5$ -pentamethyl- cyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (52)

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (30,30 mg, 0,05 mmol) und  $\text{AsTeB}$  (50 mg, 0,10 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 15,98 mg (0,15 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun leuchtend rote Lösung wird vom ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen roten Feststoff. In

## 10.8. Komplexe mit Phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan (AsTEB)

einem Kristallisationsansatz mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Krsitalle erhalten werden.

Ausbeute 91 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,65–7,37 (m, 12H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,96 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, 2H, *o*-Ph), 7,19–7,13 (m, 4H, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>6</sub>), 1,65 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 143,88 (ipso-C<sub>2</sub>), 138,64 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,38 (*m*-Ph), 134,71 (C<sub>6</sub>), 133,68 (*m*-Ph), 132,84 (*o*-Ph), 132,61 (C<sub>3</sub>), 132,08 (*p*-Ph), 131,90 (*p*-Ph), 131,68 (C<sub>5</sub>), 131,35 (C<sub>4</sub>), 130,75 (*p*-Ph), 129,82 (*m*-Ph), 129,57 (*o*-Ph), 120,84 (ipso-C<sub>Te</sub>), 117,61 (ipso-C<sub>1</sub>), 103,11 (Cp<sup>\*</sup>), 10,03 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 887 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhTe</sub> = 102,71 Hz) ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 785 (24) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w), 1572 (w), 1477 (w), 1435 (m), 1375 (w), 1309 (w), 1272 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1118 (w), 1076 (m), 1022 (m), 999 (m), 877 (m), 838 (s), 765 (w), 746 (m), 739 (m), 693 (m), 557 (m), 489 (w), 472 (m), 455 (w), 432 (m).

### 10.8.5. [Chloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-hexafluorophosphat (53)

[( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (39,06 mg, 0,05 mmol) und AsTEB (50 mg, 0,10 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur orangenen Lösung 15,98 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun gelbe Lösung wird vom ausgefallenen NH<sub>4</sub>Cl abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen gelben Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Krsitalle erhalten werden.

Ausbeute 94 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,12 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,36 Hz, 2H, *o*-Ph), 7,66–7,34 (m, 12H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>5</sub>), 7,24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7,10 (m, 2H, *m*-Ph), 1,72 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 144,06 (ipso-C<sub>2</sub>), 137,64 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,34, 135,34, 134,52, 133,65, 132,61, 132,36, 132,19, 131,91, 131,71, 131,51, 131,27, 130,59, 130,07, 129,86, 129,69, 129,51 (arom. C), 117,21 (ipso-C<sub>Te</sub>), 112,96 (ipso-C<sub>1</sub>), 96,55 (Cp<sup>\*</sup>), 9,27 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 821 ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 873 (73) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 1437 (w), 1078 (w), 1026 (w), 998 (w), 839 (vs), 739 (m), 693 (w), 557 (m), 467 (w).

**10.8.6. Dichloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)palladium(II) (57)**

0,10 mmol (17,39 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,10 mmol (50 mg) AsTEB werden zusammen mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT gerührt. Es fällt eine farblose Niederschlag von NH<sub>4</sub>Cl an, welcher von der orangenen Lösung abgetrennt wird. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten gelbe Kristallblöcke erhalten werden.

Ausbeute 86 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 7,74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,16 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,31–7,30 (m, 13H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,16 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7,08 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,76 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, H<sub>6</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 146,87(ips0-C<sub>2</sub>), 140,01 (ips0-C<sub>As</sub>), 139,19 (C<sub>3</sub>), 137,99 (C<sub>5</sub>), 133,98 (*m*-Ph), 129,67 (C<sub>4</sub>), , 128,99 (*p*-Ph), 128,73 (*o*-Ph), 128,26 (C<sub>6</sub>), 126,35 (ips0-C<sub>Te</sub>), 116,27 (ips0-C<sub>1</sub>) ppm.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3144 (w), 3045 (w), 1571 (w), 1480 (m), 1437 (s), 1426 (m), 1309 (w), 1252 (w), 1186 (w), 11264 (w), 1093 (w), 1015 (w), 999 (m), 838 (m), 752 (m), 732 (s), 686 (m), 556 (m), 490 (w), 470 (m), 461 (m), 432 (w).

**10.8.7. Octacyclo-[hexa(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-(As,Te)<sub>4c</sub>,(As,Te)<sub>2e</sub>)tetrasilber(I)]-tetra(trifluormethansulfonat)\* (59-Ag)**

Ausbeute 16 %

0,08 mmol (13,30 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (76,49 mg) AsTEB werden zusammen mit 38,54 mg (0,15 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abtrennen des ausgefallenen AgCl wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen farblosen Feststoff. Kristalle konnten aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten werden.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 1457 (s), 553 (m) ppm.

**10.8.8. [Bis(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)silber(I)]-trifluormethansulfonat (60-Ag)**

Ausbeute 37 %

0,08 mmol (13,30 mg) PdCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (76,49 mg) AsTEB werden zusammen mit 38,54 mg (0,15 mmol) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abtrennen des ausgefallenen AgCl wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen farblosen Feststoff. Kristalle konnten

---

\* c = cyclisch, e = exocyclisch

## 10.9. Komplexe mit Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan (AsTeAsB)

aus einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Eindiffundieren von *n*-Pentan erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,43–7,18 (m, 17H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 2H, *m*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 142,88 (ipso-C<sub>2</sub>), 141,13 (ipso-C<sub>As</sub>), 136,94 (C<sub>3</sub>), 134,47 (C<sub>5</sub>), 132,97 (*m*-Ph), 132,14 (C<sub>4</sub>), 131,26 (ipso-C<sub>Te</sub>), 129,90 (*p*-Ph), 129,60 (*o*-Ph), 129,21 (C<sub>6</sub>), 125,55 (ipso-C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C) δ 554 ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 1127,2 (33) [M<sup>+</sup>], 617,2 (100) [M<sup>+</sup> – AsTeB].

### 10.8.9. Dichloro(phenyl-2-(diphenylarsanyl)phenyltellan-As,Te)platin(II) (58)

0,08 mmol (20 mg) PtCl<sub>2</sub> und 0,15 mmol (76,49 mg) AsTeB werden zusammen mit 24,45 mg (0,15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 18 h bei RT gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag von NH<sub>4</sub>Cl an, welcher von der fast farblosen Lösung abgetrennt wird. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten farblose Kristallblöcke erhalten werden.

Ausbeute 66 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C) δ 8,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,43–7,22 (m, 15H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,20–7,16 (m, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,44 Hz, 2H, *m*-Ph) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C) δ 144,32 (ipso-C<sub>2</sub>), 141,09 (ipso-C<sub>As</sub>), 137,32 (C<sub>3</sub>), 136,86 (C<sub>5</sub>), 133,42 (*m*-Ph), 133,16 (C<sub>4</sub>), 131,87 (ipso-C<sub>Te</sub>), 130,43, 129,99, 129,42 (C<sub>arom</sub>), 124,27 (ipso-C<sub>1</sub>) ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 776 (10) [M<sup>+</sup>], 741 (34) [M<sup>+</sup> – Cl].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3063 (w), 1574 (w), 1476 (m), 1444 (s), 1467 (m), 1169 (w), 1124 (w), 1088 (w), 1008 (w), 9996 (m), 856 (m), 777 (m), 756 (w), 707 (s), 644 (m), 613 (w), 573 (m), 488 (w), 469 (m), 425 (m).

## 10.9. Komplexe mit Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan (AsTeAsB)

### 10.9.1. Ligandensynthese und Charakterisierung

In der dritten Fraktion der oben genannten säulenchromatographischen Reinigung (Abschnitt 10.8 auf Seite 174) wird AsTeAsB erhalten, welches nach Umkristallisieren in *n*-Hexan in hellgelben Nadeln auskristallisiert. Die Ausbeute von AsTeAsB lässt sich durch Zugabe von THF in der oben beschriebenen Darstellung steigern.

## 10. Versuchsbeschreibungen

Ausbeute 25 % (bei Zugabe von THF)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,49 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,19$  Hz, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>9</sub>), 7,32–7,29 (m, 20H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,17 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,39$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,49$  Hz, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>10</sub>), 7,03 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,78$  Hz, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>11</sub>), 6,93 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,43$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,49$  Hz, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>12</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67,94 MHz, 25 °C)  $\delta$  147,74 (ipso-C<sub>As</sub>), 140,38 (ipso-C<sub>As</sub>), 139,24 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub>), 133,92 (*p*-Ph, *o*-Ph), 129,61 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>), 128,79 (*m*-Ph), 128,49 (ipso-C<sub>q</sub>-Te) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  621 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 740 (58) [ $\text{M}^+$ ].

### 10.9.2. Bromo-tricarbonyl(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)rhenium(I) (49)

Je 0,08 mmol von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  (32,49 mg) und  $\text{AsTeAsB}$  (60 mg) werden in 5 mL Toluol gelöst und im geschlossenen Schlenkrohr bei 80 °C gerührt. Nach 2 d fällt ein weißer Feststoff aus der gelben Lösung aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und verworfen. Der Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, in dem er sich fast vollständig löst. Die Lösung wird wiederum vom nicht Gelösten abgetrennt und vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet. Nach einiger Zeit fallen farblose Kristalle an, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute 59 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,95 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,28$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,86 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8,28$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,25$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,65 (m, 2H, *o*-Ph), 7,54 (m, 2H, *o*-Ph), 7,43–7,32 (m, 18H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 7,06 (m, 2H, H<sub>10</sub>, H<sub>11</sub>), 6,63 (m, 1H, H<sub>9</sub>), 6,38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,96$  Hz, 1H, H<sub>12</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  199,43 (CO), 198,21 (CO), 198,05 (CO), 140,78 (ipso-C<sub>2</sub>), 136,30 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,15, 134,65, 134, 12 (arom. C), 133,56 (C-Ph), 132,62, 132,06, 130,66, 130,47, 130,05, 129, 755 (arom. C), 129,13, 129,11, 128,99 (C-Ph) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  755 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 1008 (81) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3431 (m), 2199 (w), 2025 (vs), 1941 (vs), 1908 (vs), 1633 (w), 1482 (w), 1436 (m), 1186 (w), 1114 (w), 1187 (w), 1115 (w), 1076 (w), 1024 (w), 811 (w), 750 (m), 739 (s), 694 (m), 613 (w), 583 (w), 527 (w), 470 (m), 434 (w).



**10.9.3. [Chloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (51)**

Ausbeute 74 %

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (30,02 mg, 0,05 mmol) und AsTeB (50 mg, 0,10 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 15,98 mg (0,10 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die nun orangene Lösung wird von ausgefallenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen orangenen Feststoff. In einem Kristallisationsansatz mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **51** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,69–7,66 (m, 3H, *o*-Ph, H<sub>4</sub>), 7,52–7,26 (m, 23H, *m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>9</sub>), 7,08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 6,89 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 1H, H<sub>11</sub>), 6,62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H, H<sub>12</sub>), 6,16 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,52$  Hz, 1H, H<sub>Ph-Cy</sub>), 5,98 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,80$  Hz, 1H, H<sub>Ph-Cy</sub>), 5,71 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,52$  Hz, 1H, H<sub>Ph-Cy</sub>), 5,60 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5,76$  Hz, 1H, H<sub>Ph-Cy</sub>), 2,31 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,84$  Hz, 1H, H-Cy), 1,58 (s, 3H, 3H, CH<sub>3</sub>-Cy), 0,90 (m, 6H, *i*-Propyl-Cy) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  146,65 (ipso-C<sub>2</sub>), 140,32 (C<sub>3</sub>), 138,19 (ipso-C<sub>q</sub>-As), 137,11 (C<sub>5</sub>), 134,75, 134,23, 134,02, 133,36 (C-Ph), 133,11 (arom. C), 132,30 (C-Ph), 131,84, 131,53, 131,25, 130,95 (arom. C), 130,17, 129,95, 129,49, 129,44 (C-Ph), 128,29 (arom. C), 121,11 (ipso-C<sub>1</sub>), 115,31 (C<sub>q</sub>-Cy), 99,91 (C<sub>q</sub>-Cy), 88,80, 87,57, 86,82, 85,90 (C<sub>Ph</sub>-Cy), 30,44 (CH-Cy), 22,55, 21,30 (*i*-Propyl-Cy), 16,04 (CH<sub>3</sub>-Cy) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  904 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 1009 (100) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3051$  (w), 1580 (w), 1481 (w), 1436 (m), 1186 (w), 1076 (w), 1023 (w), 999 (w), 839 (vs), 740 (m), 696 (m), 557 (m), 472 (w), 445 (w).

**10.9.4. [Chloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat (55)**

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$  (31,87 mg, 0,04 mmol) und AsAsTeB (60 mg, 0,08 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 15,98 mg (0,10 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zugegeben und wird weitere 18 h bei RT gerührt. Die leuchtend hellrote Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen hellroten, kristallinen Feststoff. Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **55** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

Ausbeute 87 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  7,74 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,16$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,84$  Hz,

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^4J_{\text{HH}} = 1,12$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,59–7,34 (m, 21H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 7,30 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 7,11–7,08 (m, 3H, *p*-Ph, *m*-Ph), 6,84 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 1H, H<sub>12</sub>), 6,78 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,16$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,40$  Hz, 1H, H<sub>11</sub>), 1,62 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  148,9 (ipso-C<sub>2</sub>), 141,9 (ipso-C<sub>As</sub>), 140,50 (C<sub>4</sub>), 138,28 (C<sub>6</sub>) 137,24 (ipso-C<sub>q</sub>-As), 134,55, 134,49, 134,24 (C-Ph), 133,05 (C-Ph), 132,31 (C<sub>5</sub>), 132,04, 131,92, 131,39, 130,20 (arom. C), 129,67, 129,63, 129,49 (C-Ph), 127,09 (ipso-C<sub>Te</sub>), 122,73 (ipso-C<sub>1</sub>), 103,33 (Cp<sup>\*</sup>), 10,16 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  876,22 (d,  $^1J_{\text{RhTe}} = 57,48$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 1012 (13) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3103$  (w), 1568 (w), 1458 (w), 1324 (w), 1308(w), 1255 (w), 1173 (w), 1240 (w), 1216(w), 998 (w), 958 (w), 863 (vs), 755 (m), 686 (w), 661 (w), 588 (m), 563 (m), 422 (w), 434 (w).

### 10.9.5. [(Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,As,Te)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-dihexafluorophosphat (56)

[( $\eta^5$ -Cp<sup>\*</sup>)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (31,87 mg, 0,04 mmol) und AsAsTeB (60 mg, 0,08 mmol) werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 18 h bei RT gerührt. Anschließend werden zur roten Lösung 15,98 mg (0,10 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zugegeben und die Lösung wird bei leichter Wärmeeinwirkung (30 °C) für 24 h gerührt. Die anfangs rote Lösung färbt sich leuchtend orange. Nach Abtrennen vom ausgefallenen NH<sub>4</sub>Cl, wird die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Es fallen nach kurzer Zeit hellorange Kristalle von **56** an, die allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Ausbeute 64 %

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,56 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,66$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,58 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,50$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,73$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,50$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,57–7,31 (m, 6H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>5</sub>), 7,27–7,13 (m, 4H, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>6</sub>), 6,88 (m, 2H, *m*-Ph), 1,79 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  142,63 (ipso-C<sub>2</sub>), 136,78 (C<sub>4</sub>), 133,98 (C<sub>6</sub>), 133,53 (ipso-C<sub>q</sub>-As), 132,78, 132,23, 132,04, 131,68, 130,87 (C<sub>arom</sub>), 130,45 (C<sub>5</sub>), 130,16 (C<sub>3</sub>), 129,88, 129,25, 129,07 (C<sub>arom</sub>), 127,43 (ipso-C<sub>1</sub>), 99,95 (Cp<sup>\*</sup>), 14,27 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  876 (d,  $^1J_{\text{RhTe}} = 64,37$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 977 (18) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 1481 (w), 1439 (w), 1309 (w), 1255 (w), 1158 (w), 1057 (w), 999 (w), 915 (w), 839 (vs), 735 (m), 697 (w), 649 (w), 557 (m), 483 (w), 443 (w).

**10.9.6. ([Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,As,Te)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]-dichlorid (54)**

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (31,87 mg, 0,04 mmol) und AsAsTeB (60 mg, 0,08 mmol) werden in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 18 h bei RT gerührt. Die gelbe Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen gelben, kristallinen Feststoff. Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden.

Ausbeute 89 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7,61 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,72$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,12$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7,57–7,39 (m, 5H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph), 7,32 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8,24$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0,80$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7,29–7,19 (m, 3H, *o*-Ph, *p*-Ph), 7,09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6,94 (m, 2H, *m*-Ph), 1,87 (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  143,48 (ipso-C<sub>2</sub>), 135,75 (C<sub>4</sub>), 134,67 (C<sub>6</sub>), 133,51 (ipso-C<sub>As</sub>), 133,42 (*m*-Ph), 132,53 (*o*-Ph, *p*-Ph), 131,87 (ipso-C<sub>As</sub>), 131,42 (C<sub>5</sub>), 130,86 (C<sub>3</sub>), 129,98 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,85 (*m*-Ph), 129,17 (ipso-C<sub>1</sub>), 101,95 (Cp<sup>\*</sup>), 10,16 (Cp<sup>\*</sup>) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1017 ppm.

MS FAB *m/z* (rel. Int.) = 1065 (5) [M<sup>+</sup>].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3045 (m), 2881 (m), 2822 (m), 1987 (m), 1930 (m), 1578 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1379 (w), 1308 (w), 1253 (w), 1186 (w), 1159 (w), 1118 (w), 1075 (m), 1024 (m), 999 (m), 819 (w), 740 (s), 695 (s), 616 (w), 539 (w), 474 (m), 448 (m), 428 (w), 407 (w).

**10.9.7. Dichloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)palladium(II) (61)**

0,08 mmol (14,19 mg)  $\text{PdCl}_2$  wird in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 0,08 mmol (60 mg) AsAsTeB versetzt. Die anfangs tiefrote trübe Lösung wird nach 18 h Rührzeit zu einer klaren gelben Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt und zurück bleibt ein kristalliner gelber Feststoff. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten gelbe Kristallblöcke von **61** erhalten werden.

Ausbeute 73 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>9</sub>), 7,54–7,35 (m, 22H, *o*-Ph, *p*-Ph, *m*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>9</sub>), 7,29 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>11</sub>), 7,20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>12</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  148,9 (ipso-C<sub>2</sub>, ipso-C<sub>8</sub>), 139,09 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,91 (C<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>), 133,61 (*p*-Ph), 133,46 (*m*-Ph), 131,99 (C<sub>3</sub>, C<sub>9</sub>), 131,11 (C<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>), 130,53 (C<sub>5</sub>, C<sub>11</sub>), 129,51, 129,36 (*o*-Ph), 127,13 (ipso-C<sub>1</sub>, ipso-C<sub>7</sub>) ppm.

## 10. Versuchsbeschreibungen

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1104 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 880,84 (40) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3048 (m), 1579 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1306 (m), 1255 (w), 1185 (w), 1162 (w), 1118 (w), 1094 (w), 1078 (m), 1024 (w), 999 (m), 768 (m), 738 (vs), 692 (s), 487 (w), 472 (m), 442 (w), 424 (w).

### 10.9.8. [Bis(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)palladium(II)]-bis(trifluoromethansulfonat) (63)

0,04 mmol (7,92 mg)  $\text{PdCl}_2$  wird in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 0,08 mmol (60 mg) AsAsTEB versetzt. Die anfangs tiefrote trübe Lösung wird nach 18 h Rührzeit zu einer klaren gelben Lösung. Man gibt anschließend  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  unter Lichtauschluss hinzu, wobei sich die Lösung schlagartig dunkelbraun verfärbt. Nach 24 h Rührzeit bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen  $\text{AgCl}$  abgetrennt und die braune Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Schon nach kurzer Zeit fallen gelbe Kristallblöcke von **63** an.

Ausbeute 86 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_9$ ), 7,54–7,35 (m, 22H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{10}$ ), 7,29 (m, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{11}$ ), 7,20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz, 2H,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_{12}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  148,92 (ipso- $\text{C}_2$ , ipso- $\text{C}_8$ ), 139,09 (ipso- $\text{C}_{\text{As}}$ ), 135,91, 133,61, 133,46, 131,99, 131,11, 130,53, 129,51 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129,36 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 127,13 (ipso- $\text{C}_1$ , ipso- $\text{C}_7$ ) ppm.

$^{125}\text{Te}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  993 ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 1443 [ $\text{M}^+ - \text{AsPh}_2$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3059 (m), 1479 (w), 1433 (m), 1408 (s), 1307 (m), 1269 (w), 1183 (w), 1162 (w), 1018 (w), 995 (m), 788 (m), 756 (vs), 743 (m), 699 (s), 586 (m), 492 (w), 488 (m), 432 (w), 416 (w).

### 10.9.9. Dichloro(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)platin(II) (62)

0,08 mmol (21,28 mg)  $\text{PtCl}_2$  wird in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 0,08 mmol (60 mg) AsAsTEB versetzt. Die anfangs fleischfarbene trübe Lösung wird nach 18 h Rührzeit zu einer klaren hellgelben Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt und zurück bleibt ein kristalliner hellgelber Feststoff. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnten farblose Kristallblöcke von **62** erhalten werden.

Ausbeute 66 %

### 10.9. Komplexe mit Bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan (AsTeASB)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  9,06 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7,64–7,57 (m, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7,53–7,41 (*m*-Ph, *o*-Ph, *p*-Ph, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>), 7,19 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1,36$  Hz, 2H, H<sub>6</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  143,60 (ipso-C<sub>2</sub>), 137,47 (ipsoC<sub>As</sub>), 134,97 (C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>), 133,34 (*o*-Ph), 133,05 (*m*-Ph), 131,88 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>), 131,57 (*p*-Ph), 130,07 (*o*-Ph, *p*-Ph), 129,46 (*m*-Ph, *p*-Ph), 125,46 (ipso-C<sub>1</sub>) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1086 (br) ppm.

MS DEI  $m/z$  (rel. Int.) = 1004 (100) [ $\text{M}^+$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3047,7 (m), 1579 (w), 1481 (m), 1435 (s), 1307 (w), 1258 (w), 1185 (w), 1160 (w), 1117 (w), 1079 (m), 1024 (w), 999 (m), 738 (s), 692 (s), 470 (m), 443 (w).

#### 10.9.10. [Bis(bis[2-(diphenylarsanyl)phenyl]tellan-As,Te)platin(II)]-bis(trifluoromethansulfonat) (64)

0,04 mmol (10,64 mg)  $\text{PdCl}_2$  wird in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 0,08 mmol (60 mg) AsAsTEB versetzt. Die anfangs tiefrote trübe Lösung wird nach 18 h Rührzeit zu einer klaren gelben Lösung. Man gibt anschließend  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  unter Lichtauschluss hinzu, wobei sich die Lösung langsam unter Bildung von  $\text{AgCl}$  leuchtend rot färbt. Nach 24 h Rührzeit bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen  $\text{AgCl}$  abgetrennt und die braune Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Schon nach kurzer Zeit fallen hellrote Kristallblöcke von **64** an.

Ausbeute 71 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C)  $\delta$  8,13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>9</sub>), 7,54–7,28 (m, 24H, H<sub>Ph</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>11</sub>), 7,24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>12</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100,53 MHz, 25 °C)  $\delta$  149,23 (ipso-C<sub>2</sub>, ipso-C<sub>8</sub>), 141,22 (ipso-C<sub>As</sub>), 135,44, 134,26, 132,88, 132,76, 132,17, 131,67, 130,95, 130,34 (C<sub>arom</sub>), 126,46 (ipso-C<sub>1</sub>, ipso-C<sub>7</sub>) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126,13 MHz, 25 °C)  $\delta$  1162 (d,  $^1J_{\text{PtTe}} = 230,22$  Hz) ppm.

MS FAB  $m/z$  (rel. Int.) = 1443 [ $\text{M}^+ - \text{AsPh}_2$ ].

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  3102 (m), 2984 (w), 1566 (w), 1408 (m), 1365 (m), 1311 (w), 1231 (w), 1185 (w), 1153 (w), 1009 (w), 993 (m), 778 (m), 747 (vs), 699 (s), 556 (m), 483 (w), 451 (m), 426 (w).

## 10. *Versuchsbeschreibungen*

## **Anhang**





## A. Quantenchemische Berechnungen

Die Gasphasenstrukturen der Verbindungen XXX wurden mit TURBOMOLE V5.10<sup>223</sup> und Verwendung von Dichtefunktionalmethoden (BECKE-PERDEW86-Funktional<sup>224</sup>) mit RI- und MARI-J-Näherung (multipole accelerated resolution of the identity)) berechnet.<sup>225-230</sup> Dabei kamen die (verbesserten) AHLRICHS' def2-SVP- und def2-TZVP-Basissätze zum Einsatz, bei Telluratomen mit small-core ECPs<sup>231</sup>. Alle Strukturen wurden in internen Koordinaten optimiert (SCF-Konvergenz bis  $\leq 10^{-7}$  Hartree, Energie konvergiert auf  $\leq 1 \cdot 10^{-6}$  Hartree, max. Norm der Energiegradienten konvergiert auf  $\leq 1 \cdot 10^{-3}$  Hartree); falls nicht anders angegeben, in  $\mathcal{C}_1$ -Symmetrie. In allen Fällen, wo technisch noch serielle Berechnung möglich war, wurde mit dem LES-Algorithmus der jeweils niedrigste Eigenwert der Hesse-Matrix mit dem AOFORCE-Modul gesucht. Dabei wurde in keinem Fall eine imaginäre Frequenz aufgefunden (Sattelpunkt).<sup>232-234</sup>

## *A. Quantenchemische Berechnungen*

## **B. Kristallstrukturanalysen**

Zur Röntgenstrukturanalyse standen am Department Diffraktometer mit Flächendetektion (StoE & Cie. IPDS, Nonius Kappa-CCD) und Tieftemperatureinheit zur Verfügung. Luftempfindliche Kristalle wurden mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf einer Glaskapillare montiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS), und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf  $F^2$ -Werten verfeinert (SHELXL).<sup>235</sup> Die Abbildungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Schwingungsellipsoiden von 40 % Wahrscheinlichkeit.

**Tabelle B.1.1.: Kristallstrukturdaten für PAsMA, 1, 2, 4 und 5.**

	PAsMA	Re(CO) <sub>3</sub> Br(PAsMA) (1)	(Cy)RuCl(PAsMA)PF <sub>6</sub> (2) ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	[(Cp*)IrCl <sub>2</sub> (PAsMA)] (4)	[(Cp*)IrCl(PAsMA)]PF <sub>6</sub> (5)
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> AsN	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> AsBrNO <sub>3</sub> Re	C <sub>35</sub> H <sub>46</sub> AsClF <sub>6</sub> NPRu	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> AsCl <sub>2</sub> NIr	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> AsClF <sub>6</sub> NPIr
Molmasse [Da]	349,30	699,44	837,16	747,65	857,16
Temperatur [K]	200	200	200	200	293
Kristallgröße [mm]	0,25×0,10×0,05	0,25×0,14×0,05	0,36×0,20×0,03	0,23×0,19×0,14	0,20×0,16×0,14
Farbe, Habitus	farblose Stäbchen	farblose Plättchen	gelbe Plättchen	rotorange Blöcke	gelbe Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	10,047(2)	11,791(2)	11,619(2)	9,1754(18)	8,3584(17)
<i>b</i> [Å]	16,278(3)	12,022(2)	15,481(3)	34,472(7)	13,885(3)
<i>c</i> [Å]	11,155(2)	18,280(6)	19,956(4)	9,850(2)	26,770(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	110,62(3)	119,39(2)	99,98(3)	116,28(3)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1707,5(6)	2257,7(9)	3535,0(12)	2793,5(10)	3106,9(11)
<i>Z</i>	4	1	5	1	4
$\rho$ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,359	1,998	1,797	1,778	1,832
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,987	8,628	1,930	6,166	5,549
<i>F</i> (000)	720	1248	1920	1464	1672
$\theta$ -Bereich [°]	3,17–27,50	3,31–25,95	3,77–25,40	3,30–26,00	3,72–26,40
gesammelte Reflexe	3894	4395	6334	5430	6316
davon unabhängig	2998 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0355)	4030 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0515)	3288 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0548)	5057 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0451)	4845 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0459)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0307, 0,0683	0,0373, 0,1042	0,0430, 0,1091	0,0253, 0,0597	0,0334, 0,0981
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0506, 0,0745	0,0408, 0,1068	0,0896, 0,1249	0,0288, 0,0610	0,0406, 0,1002
Daten/Restr./Param.	3894/0/279	4395/0/271	6334/0/382	5430/0/323	6316/0/377
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,049	1,081	0,944	1,079	1,093
Residichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0,521/–0,434	1,551/–0,177	0,767/–0,479	1,155/–0,878	0,723/–0,775
Gerät	NoniusKappa	NoniusKappa	OxfordSaphire	NoniusKappa	NoniusKappa

**Tabelle B.2.: Kristallstrukturdaten für 6, 7, 8, 9 und 11.**

	PdCl <sub>2</sub> (PAsMA) (6)	PtCl <sub>2</sub> (PAsMA) (7)	2[Pt(PAsMA) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub> (8)	2[PdCl(PAsMA) <sub>2</sub> ](OTf) (9)	[(Cy)RuCl(PTEMA)]PF <sub>6</sub> (11)
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> AsNCl <sub>2</sub> Pd	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> AsNCl <sub>2</sub> Pt	C <sub>86</sub> H <sub>84</sub> As <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>12</sub> S <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>83</sub> H <sub>82</sub> As <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> TeNPFClF <sub>6</sub> Ru
Molmasse [Da]	526,59	615,29	2553,50	2064,02	740,57
Temperatur [K]	200	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,23×0,08×0,07	0,17×0,12×0,10	0,22×0,20×0,07	0,13×0,10×0,06	0,34×0,12×0,04
Farbe, Habitus	gelbe Stäbchen	gelbe Blöcke	farblose Plättchen	farblose Blöcke	orange Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>1</i> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>1</i> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8,4797(17)	8,4693(17)	15,080(3)	9,3456(19)	10,877(2)
<i>b</i> [Å]	22,287(5)	22,372(5)	17,087(3)	48,357(10)	11,038(2)
<i>c</i> [Å]	10,476(2)	10,465(2)	19,166(4)	20,121(4)	15,337(3)
$\alpha$ [°]	90	90	81,16(3)	90	78,02(3)
$\beta$ [°]	94,99(3)	94,32(3)	73,69(3)	97,96(3)	75,03(3)
$\gamma$ [°]	90	90	89,86(3)	90	62,07(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1972,2(7)	1977,3(7)	4679,2(16)	9006(3)	1563,6(5)
<i>Z</i>	4	2	1	4	2
$\rho$ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,773	1,620	1,423	1,522	1,573
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,880	5,373	4,491	2,086	1,600
<i>F</i> (000)	1040	944	1884	4136	724
$\theta$ -Bereich [°]	3,36–27,47	3,34–27,49	3,20–27,46	3,23–26,03	3,17–27,52
gesammelte Reflexe	4501	4521	21349	17633	7171
davon unabhängig	4016 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0223)	4135 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0480)	17079 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0497)	13515 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0244)	6012 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0253)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0232, 0,0541	0,0260, 0,0599	0,0396, 0,0976	0,0500, 0,1086	0,0365, 0,1036
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0287, 0,0563	0,0298, 0,0615	0,0555, 0,1059	0,0795, 0,1197	0,0443, 0,1084
Daten/Restr./Param.	4501/0/306	4521/0/228	21349/0/1153	17633/15/1001	7171/0/321
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,076	1,075	1,042	1,062	1,057
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0,464/–0,735	1,535/–2,127	1,932/–1,898	0,968/–1,088	0,896/–0,981
Gerät	NoniusKappa	NoniusKappa	NoniusKappa	NoniusKappa	NoniusKappa

**Tabelle B.3.: Kristallstrukturdaten für 13, 15, 16, BOC-HTEININ und 17**

	(Cp*)IrCl <sub>2</sub> (PTEMA) (13)	[PdCl(PTEMA) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (15)	[PtCl(PTEMA) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (16)	BOC-HTEININ	Re(CO) <sub>3</sub> Br(HASININ) (17)
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> NTeIr	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PTe <sub>2</sub> Pd	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PTe <sub>2</sub> Pt	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> Te	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> AsBrNO <sub>3</sub> Re
Molmasse [Da]	723,22	936,56	981,17	422,98	697,43
Temperatur [K]	200	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,16×0,14×0,05	0,39×0,33×0,23	0,20×0,16×0,11	0,18×0,14×0,12	0,24×0,13×0,10
Farbe, Habitus	gelbe Plättchen	orange Blöcke	gelbe Blöcke	farblose Blöcke	farblose Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C <sub>2/c</sub>	P <sub>2</sub> /n	P <sub>2</sub> /n	P <sub>2</sub> /c	P $\bar{1}$
a [Å]	29,982(6)	10,698(2)	10,750(2)	11,343(2)	9,4997(19)
b [Å]	11,600(2)	31,004(6)	30,976(6)	16,067(3)	10,963(2)
c [Å]	14,516(3)	11,042(2)	11,056(2)	10,468(2)	11,592(2)
α [°]	90	90	90	90	69,96(3)
β [°]	109,45(3)	118,74(3)	118,72(3)	110,54(3)	76,31(3)
γ [°]	90	90	90	90	82,11(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	4760,2(16)	3211,4(11)	3228,5(11)	1786,5(6)	1099,9(4)
Z	8	4	4	1	2
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,018	1,937	2,517	1,573	2,106
μ [mm <sup>-1</sup> ]	7,047	2,548	6,521	1,674	8,858
F(000)	2752	1792	2298	840	660
θ-Bereich [°]	3,32–27,48	3,74–26,50	3,73–27,07	3,18–27,46	3,81–26,34
gesammelte Reflexe	5447	6201	7049	4082	4440
davon unabhängig	4893 (R <sub>int</sub> = 0,0312)	3820 (R <sub>int</sub> = 0,0315)	5169 (R <sub>int</sub> = 0,0346)	3381 (R <sub>int</sub> = 0,0289)	3435 (R <sub>int</sub> = 0,0270)
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (2σ)	0,0291, 0,0639	0,0426, 0,1025	0,0317, 0,0723	0,0338, 0,0791	0,0457, 0,1374
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (alle)	0,0342, 0,0665	0,0692–0,1089	0,0497, 0,0757	0,0440, 0,0854	0,0582, 0,1427
Daten/Restr./Param.	5447/0/269	6201/0/370	7049/0/374	4082/0/211	4440/0/275
GOOF F <sup>2</sup>	1,186	0,969	1,067	1,145	1,107
Resichtichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,680/–1,804	1,218/–0,879	1,203/–0,845	1,469/–0,931	1,425/–0,362
Gerät	NoniusKappa	OxfordSaphire	OxfordSaphire	NoniusKappa	OxfordSaphire

**Tabelle B.4.: Kristallstrukturdaten 18, 19, 20 und 21**

	Re(CO) <sub>3</sub> Br(AsPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (18)	[(Cy)RuCl(HASININ)]PF <sub>6</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (19)	[(Cp*)RhCl(HASININ)]Cl·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (20)	(Cp*)IrCl <sub>2</sub> (HASININ) (21)
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> As <sub>2</sub> BrO <sub>3</sub> Re	C <sub>31</sub> H <sub>34</sub> NPA <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Ru	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> AsCl <sub>4</sub> NRh	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> AsCl <sub>2</sub> Nir
Molmasse [Da]	962,61	847,92	738,98	830,57
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,21×0,21×0,19	0,27×0,15×0,09	0,21×0,07×0,05	0,20×0,18×0,14
Farbe, Habitus	farblose Blöcke	orange Plättchen	orange Stäbchen	orange Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>3</sub>
<i>a</i> [Å]	9,4886(2)	11,318(2)	18,379(4)	20,789(3)
<i>b</i> [Å]	38,927(8)	12,030(2)	8,4761(17)	20,789(3)
<i>c</i> [Å]	9,970(2)	24,323(5)	21,224(4)	11,395(2)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90
$\beta$ [°]	108,56(3)	101,74(3)	111,00(3)	90
$\gamma$ [°]	90	90	90	120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3491,0(12)	3242,3(11)	3086,7(11)	4265,0(12)
<i>Z</i>	1	4	1	6
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,820	1,563	1,341	1,742
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6,544	1,683	1,805	6,058
<i>F</i> (000)	1784	1528	1196	2184
$\theta$ -Bereich [°]	3,14–25,36	3,73–26,37	3,16–26,01	3,39–26,00
gesammelte Reflexe	6356	6558	6074	5591
davon unabhängig	5662 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0174)	3941 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0430)	5206 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0308)	4715 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0186)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0424, 0,1120	0,0374, 0,0827	0,0372, 0,0951	0,0322, 0,0718
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0483, 0,1161	0,0698, 0,0922	0,0458, 0,1011	0,0408, 0,0745
Daten/Restr./Param.	6356/0/410	6558/0/404	6074/0/347	5591/0/319
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,052	0,927	1,035	1,109
Residichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,103/–0,508	0,985/–0,848	1,523/–1,258	1,091/–1,870
Gerät	NoniusKappa	OxfordSaphire	NoniusKappa	NoniusKappa

**Table B.5.: Kristallstrukturdaten für 22, 23, 24 und 27**

	[(Cp*)IrCl(HASININ)]PF <sub>6</sub> (22)	PdCl <sub>2</sub> (HASININ) <sub>2</sub> (23)	PdCl <sub>2</sub> (HASININ)·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (24)	Re(CO) <sub>3</sub> Br(HTEININ) (27)
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> AsClF <sub>6</sub> NPIr	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> AsCl <sub>4</sub> NPd	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrNO <sub>3</sub> TeRe
Molmasse [Da]	855,15	871,90	609,54	673,00
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,11×0,09×0,08	0,20×0,18×0,14	0,29×0,25×0,11	0,21×0,18×0,04
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke	rote Blöcke	orange Plättchen	farblose Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11,558(2)	9,9833(2)	9,983(2)	8,7684(18)
<i>b</i> [Å]	15,564(3)	12,9478(3)	12,707(3)	8,9927(18)
<i>c</i> [Å]	16,828(3)	14,6487(3)	17,934(4)	12,498(3)
$\alpha$ [°]	90	94,7454(14)	90	86,67(3)
$\beta$ [°]	90	96,1452(15)	93,10(3)	78,19(3)
$\gamma$ [°]	90	106,7714(13)	90	61,03(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3027,2(10)	1789,67(6)	2271,6(8)	843,0(3)
<i>Z</i>	1	2	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,876	1,618	1,782	1,651
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5,695	2,534	2,741	1,288
<i>F</i> (000)	1664	872	1200	616
$\theta$ -Bereich [°]	3,16–25,33	3,18–26,00	3,77–26,50	3,95–32,47
gesammelte Reflexe	5520	7004	4698	5300
davon unabhängig	4813 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0550)	5154 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0272)	3106 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0307)	3753 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0314)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0391, 0,0846	0,0407, 0,1017	0,0316, 0,0722	0,0417, 0,1185
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0513, 0,0906	0,0607, 0,1127	0,0552, 0,0802	0,0597, 0,1272
Daten/Restr./Param.	5520/0/375	7004/0/432	4698/0/257	5300/0/217
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,112	1,085	0,956	1,037
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,499/–1,402	1,344/–0,913	0,884/–0,795	1,822/–1,311
Gerät	NoniusKappa	NoniusKappa	OxfordSaphire	OxfordSaphire



**Tabelle B.6.: Kristallstrukturdaten für 29, 30, PTECH und 31**

	[(Cp*)RhCl(HTEININ)]Cl·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (29)	[(Cp*)IrCl(HTEININ)]Cl·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (30)	PTECH	Re(CO) <sub>3</sub> Br(PASCH)·Toluol (31)
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> NTeRh	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> NTeIr	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NTe	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> AsBrNO <sub>3</sub> Re
Molmasse [Da]	716,83	806,14	332,85	799,56
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,20 × 0,17 × 0,11	0,28 × 0,16 × 0,11	0,21 × 0,08 × 0,08	0,18 × 0,08 × 0,08
Farbe, Habitus	orange Blöcke	gelbe Blöcke	farblose Stäbchen	gelbe Stäbchen
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>21</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9,2833(19)	9,2826(19)	8,3390(17)	9,3618(19)
<i>b</i> [Å]	9,846(2)	9,892(2)	12,077(2)	11,928(2)
<i>c</i> [Å]	16,987(3)	17,037(3)	12,830(3)	14,371(3)
$\alpha$ [°]	99,11(3)	99,46(3)	90	94,69(3)
$\beta$ [°]	98,95(3)	98,76(3)	108,18(3)	106,19(3)
$\gamma$ [°]	113,47(3)	113,68(3)	90	112,38(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1364,7(5)	1371,2(5)	1227,6(4)	1392,8(5)
<i>Z</i>	1	2	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,744	1,952	1,801	1,907
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,079	6,315	2,398	7,009
<i>F</i> (000)	704	768	640	768
$\theta$ -Bereich [°]	3,76–26,00	3,75–24,29	3,74–26,35	3,21–27,48
gesammelte Reflexe	5320	3504	2485	6381
davon unabhängig	3981 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0220)	2489 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0337)	1662 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0349)	5687 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0370)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0248, 0,0532	0,0260, 0,0485	0,0233, 0,0431	0,0327, 0,0774
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0373, 0,0563	0,0419, 0,0503	0,0409, 0,0463	0,0389, 0,0805
Daten/Restr./Param.	5320/0/298	3504/0/293	2485/0/154	6381/0/385
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,956	0,929	0,898	1,099
Resichtichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0,803/–0,507	1,524/–0,644	0,834/–0,387	1,213/–1,603
Gerät	OxfordSaphire	OxfordSaphire	OxfordSaphire	NoniusKappa

**Tabelle B.7.: Kristallstrukturdaten für 32, 34, 35 und 36**

	[(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )RuCl(PAsch)]PF <sub>6</sub> (32) ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[(Cp*)RhCl(PAsch)]PF <sub>6</sub> (34) ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[(Cp*)IrCl(PAsch)]PF <sub>6</sub> (35) ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> (PAsch) (36) ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> AsCl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> NPRu	C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> AsCl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> NPRh	C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> AsCl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> NPir	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> AsCl <sub>4</sub> NPd
Molmasse [Da]	885,97	860,76	950,07	619,54
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,16×0,15×0,07	0,34×0,15×0,05	0,16×0,15×0,07	0,19×0,17×0,13
Farbe, Habitus	orange Blöcke	orange Plättchen	gelbe Blöcke	gelbe Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P <sub>21</sub> /c	P <sub>21</sub> /n	P <sub>21</sub> /n	P <sub>21</sub> /c
a [Å]	8,8149(18)	9,1098(18)	9,1208(18)	13,952(3)
b [Å]	14,217(3)	26,336(5)	26,381(5)	9,3025(19)
c [Å]	27,471(6)	14,374(3)	14,424(3)	17,927(4)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	92,89(3)	100,11(3)	100,34(3)	102,51(3)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3438,4(12)	3395,1(12)	3414,4(12)	2271,5(8)
Z	4	5	5	3
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,547	1,897	2,104	1,903
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1,591	2,062	6,313	2,995
F(000)	1608	1940	2100	1296
θ-Bereich [°]	3,16–27,47	3,84–26,34	3,69–26,20	3,20–27,48
gesammelte Reflexe	7875	6806	6078	5201
davon unabhängig	6635 (R <sub>int</sub> = 0,0287)	4182 (R <sub>int</sub> = 0,0363)	3642 (R <sub>int</sub> = 0,0524)	4446 (R <sub>int</sub> = 0,0283)
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (2σ)	0,0364, 0,0860	0,0413, 0,1008	0,0305, 0,0625	0,0292, 0,0644
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (alle)	0,0462, 0,0919	0,0781, 0,1168	0,0651, 0,0700	0,0379, 0,0685
Daten/Restr./Param.	7875/0/494	6806/0/411	6078/0/411	5201/0/262
GOOF F <sup>2</sup>	1,070	0,987	0,930	1,131
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,337/–1,009	1,092/–0,889	1,250/–0,745	0,836/–0,726
Gerät	NoniusKappa	OxfordSaphire	OxfordSaphire	NoniusKappa

**Tabelle B.8.: Kristallstrukturdaten für 37, 40, 42, 44 und 46**

	PtCl <sub>2</sub> (PAsCH) (37)	Re(CO) <sub>3</sub> Br(PTeCH) (40)	(Cp <sup>*</sup> )RhCl <sub>2</sub> (PTeCH) (42)	PdCl <sub>2</sub> (PTeCH)·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (44)	[PdCl(PTeCH)]PF <sub>6</sub> (46)
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> AsCl <sub>2</sub> NPd	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> BrNO <sub>3</sub> TeRe	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> ClF <sub>6</sub> NPTeRh	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>4</sub> NTePd	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PTe <sub>2</sub> Pd
Molmasse [Da]	623,26	683,00	751,40	595,11	952,55
Temperatur [K]	200	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,10×0,09×0,08	0,26×0,15×0,04	0,16×0,15×0,09	0,16×0,13×0,12	0,32×0,16×0,06
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke	gelbe Plättchen	orange Blöcke	orange Blöcke	gelbe Plättchen
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>1</i> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>1</i> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9,834(2)	7,0222(14)	25,819(5)	9,2014(18)	15,709(3)
<i>b</i> [Å]	13,381(3)	9,3335(19)	11,227(2)	10,164(2)	11,425(2)
<i>c</i> [Å]	15,470(3)	14,421(3)	9,3378(19)	12,535(3)	18,060(4)
$\alpha$ [°]	90	105,67(3)	90	90,08(3)	90
$\beta$ [°]	107,17(3)	94,15(3)	90	104,25(3)	110,03(3)
$\gamma$ [°]	90	96,45(3)	90	113,16(3)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1945,0(7)	899,1(3)	2706,9(9)	1038,3(4)	3045,4(11)
<i>Z</i>	2	2	4	1	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,633	2,523	1,958	1,900	2,498
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5,462	5,587	1,993	2,783	3,586
<i>F</i> (000)	928	624	1554	550	2160
$\theta$ -Bereich [°]	3,15–27,50	3,88–26,32	3,25–27,48	3,89–30,05	3,76–26,35
gesammelte Reflexe	4462	3616	6120	5917	6106
davon unabhängig	3446 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0420)	2601 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0315)	5610 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0275)	3802 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0240)	3795 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0326)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0366, 0,0760	0,0401, 0,1136	0,0240, 0,0485	0,0277, 0,0770	0,0359, 0,0811
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0558, 0,0830	0,0560, 0,1186	0,0297, 0,0507	0,0476, 0,0826	0,0728, 0,1014
Daten/Restr./Param.	4462/0/235	3616/0/226	6120/0/330	5917/0/208	6106/0/388
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,146	1,070	1,049	0,997	1,014
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,062/–1,525	1,487/–2,762	0,612/–0,501	1,550/–0,488	1,112/–0,817
Gerät	NoniusKappa	OxfordSaphire	NoniusKappa	OxfordSaphire	OxfordSaphire

**Tabelle B.9.: Kristallstrukturdaten für 47, AsTEB, AsTEAsB, 48 und 49**

	[PtCl(PTECH)]PF <sub>6</sub> (47)	AsTEB	2(AsTEAsB)	Re(CO) <sub>3</sub> Br(AsTEB) (48)	Re(CO) <sub>3</sub> Br(AsTEAsB) (49)
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PTe <sub>2</sub> Pt	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> AsTe	C <sub>72</sub> H <sub>56</sub> As <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> AsBrO <sub>3</sub> TeRe	C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> As <sub>2</sub> BrO <sub>3</sub> TeRe
Molmasse [Da]	1041,20	509,93	1476,10	860,07	1088,19
Temperatur [K]	200	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,34×0,24×0,10	0,18×0,12×0,12	0,26×0,21×0,08	0,08×0,07×0,01	0,15×0,11×0,07
Farbe, Habitus	gelbe Plättchen	farblose Blöcke	gelbe Plättchen	farblose Plättchen	farblose Blöcke
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <i>1</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> <i>1</i> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15,761(3)	22,753(5)	11,464(2)	9,0522(18)	22,553(4)
<i>b</i> [Å]	11,534(2)	8,0498(16)	14,544(3)	11,788(2)	9,1141(18)
<i>c</i> [Å]	18,049(4)	22,339(4)	18,537(4)	12,874(3)	17,993(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90,06(3)	90
$\beta$ [°]	110,71(3)	100,13(3)	91,35(3)	106,21(3)	102,64(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90	103,18(3)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3068,9(11)	4027,8(14)	3089,8(11)	1281,3(4)	3608,8(12)
<i>Z</i>	4	1	6	2	1
$\rho$ calc [g cm <sup>-3</sup> ]	2,254	1,619	1,644	2,229	1,951
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6,636	3,110	3,043	8,725	7,121
<i>F</i> (000)	1936	1832	1488	800	1944
$\theta$ -Bereich [°]	3,79–26,29	3,17–27,47	3,78–25,36	3,29–27,46	3,21–27,49
gesammelte Reflexe	6163	4617	10169	5845	8265
davon unabhängig	3985 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0273)	7108 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0270)	4887 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0292)	7153 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0421)	0,0392, 0,1054
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0272, 0,0597	0,0320, 0,0788	0,0342, 0,0579	0,0398, 0,1081	0,0478, 0,1112
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0553, 0,0719	0,0519, 0,0962	0,0614, 0,0712	0,0516, 0,1193	8265/0/424
Daten/Restr./Param.	6163/0/388	4617/0/235	10169/1/703	5845/0/307	1,049
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,999	0,747	1,005	1,070	0,756/–3,590
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,291/–0,833	1,171/–0,850	0,694/–0,931	1,184/–3,549	NoniusKappa
Gerät	OxfordSaphire	NoniusKappa	OxfordSaphire	NoniusKappa	NoniusKappa

**Tabelle B.10.: Kristallstrukturdaten für 51, 52, 53 und 54**

	[(Cy)RuCl(As <sub>2</sub> TeAsB)]PF <sub>6</sub> (51)	[(Cp*)RhCl(As <sub>2</sub> TeB)]PF <sub>6</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (52)	[(Cp*)IrCl(As <sub>2</sub> TeB)]PF <sub>6</sub> (53)	[(Cp*)Ir(As <sub>2</sub> TeAsB)]Cl <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 54
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>42</sub> As <sub>2</sub> ClF <sub>6</sub> P <sub>2</sub> TeRu	C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> AsClF <sub>6</sub> P <sub>2</sub> TeRh	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> AsClF <sub>6</sub> P <sub>2</sub> TeIr	C <sub>47</sub> H <sub>45</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> TeIr
Molmasse [Da]	1153,76	1000,63	1017,79	1221,33
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,32×0,12×0,04	0,24×0,11×0,02	0,21×0,14×0,11	0,20×0,13×0,04
Farbe, Habitus	gelbe Stäbchen	gelbe Plättchen	gelbe Blöcke	gelbe Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12,044(2)	19,603(4)	8,3267(17)	11,876(2)
<i>b</i> [Å]	13,769(3)	19,032(4)	17,723(4)	11,998(2)
<i>c</i> [Å]	15,558(3)	20,868(4)	23,224(5)	15,467(3)
$\alpha$ [°]	75,92(3)	90	90	88,19(3)
$\beta$ [°]	86,92(3)	111,03(3)	90	87,40(3)
$\gamma$ [°]	71,84(3)	90	90	75,17(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2377,2(8)	7267(3)	3427,3(12)	2127,8(7)
<i>Z</i>	2	8	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,612	1,697	1,972	1,774
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,456	2,332	5,869	5,509
<i>F</i> (000)	1132	3632	1944	1096
$\theta$ -Bereich [°]	3,77–26,41	3,78–24,07	3,77–26,40	3,14–27,47
gesammelte Reflexe	9621	5598	6980	9720
davon unabhängig	5644 ( $R_{\text{int}} = 0,0390$ )	3011 ( $R_{\text{int}} = 0,0587$ )	5679 ( $R_{\text{int}} = 0,0352$ )	8643 ( $R_{\text{int}} = 0,0364$ )
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0321, 0,0772	0,0424, 0,0813	0,0280, 0,0381	0,0268, 0,0619
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0622, 0,0835	0,0444, 0,0957	0,0401, 0,0394	0,0329, 0,0644
Daten/Restr./Param.	9621/0/526	5598/0/406	6980/0/411	9720/0/501
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,921	0,911	0,841	1,071
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0,795/–0,463	0,908/–0,673	0,856/–0,793	0,976/–1,998
Gerät	OxfordSaphire	OxfordSaphire	OxfordSaphire	NoniusKappa

**Tabelle B.11.:** Kristallstrukturdaten für 55, 57, 58, 59 und 60

	[(Cp*)RhCl(AsTeAsB)]PF <sub>6</sub> (55) ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub> (AsTeB) (57)	PtCl <sub>2</sub> (AsTeB) (58)	[Ag <sub>4</sub> (AsTeB) <sub>6</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (59-Ag)
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>45</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> PTeRh	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TePd	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TePt	C <sub>148</sub> H <sub>114</sub> As <sub>6</sub> F <sub>12</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Te <sub>6</sub> Ag <sub>4</sub>
Molmasse [Da]	1241,53	687,26	775,91	4081,53
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,29×0,26×0,23	0,11×0,10×0,09	0,23×0,17×0,04	0,18×0,17×0,08
Farbe, Habitus	orange Blöcke	gelbe Blöcke	farblose Plättchen	farblose Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11,723(2)	11,230(2)	11,215(2)	16,370(3)
<i>b</i> [Å]	13,356(3)	13,826(3)	13,825(3)	17,201(3)
<i>c</i> [Å]	17,187(3)	14,768(3)	16,909(6)	17,226(3)
$\alpha$ [°]	79,42(3)	90	90	73,87(3)
$\beta$ [°]	79,31(3)	100,22(3)	120,49(2)	83,34(3)
$\gamma$ [°]	65,43(3)	90	90	62,51(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2387,6(8)	2256,6(8)	2259,2(10)	4133,1(14)
<i>Z</i>	2	4	1	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,609	2,023	2,225	1,640
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,475	3,790	2,174	2,773
<i>F</i> (000)	1136	1312	1364	1964
$\theta$ -Bereich [°]	3,83–26,34	3,87–26,38	3,87–25,45	3,73–24,60
gesammelte Reflexe	9619	4572	4066	13037
davon unabhängig	6989 ( $R_{\text{int}} = 0,0262$ )	2887 ( $R_{\text{int}} = 0,0408$ )	2883 ( $R_{\text{int}} = 0,0522$ )	5791 ( $R_{\text{int}} = 0,0464$ )
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0328, 0,0829	0,0307, 0,0528	0,0328, 0,0710	0,0578, 0,1353
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0507, 0,0921	0,0657, 0,0621	0,0607, 0,0863	0,1150, 0,1466
Daten/Restr./Param.	9619/0/555	4572/0/262	4066/0/262	13037/13/842
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1,084	0,967	1,027	0,937
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	1,602/–1,072	0,645/–0,651	1,590/–1,326	1,015/–1,120
Gerät	OxfordSaphire	OxfordSaphire	OxfordSaphire	OxfordSaphire

**Tabelle B.12.: Kristallstrukturdaten für 61, 62, 63 und 64**

	$C_{124}H_{116}As_4F_6O_6S_2Te_4Ag_2$ (60-Ag)	$PdCl_2(AsTeAsB)$ (61)	$PtCl_2(AsTeAsB)$ (62)	$[PdAsTeAsB)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot C_5H_{12}$ (63)
Summenformel	$C_{124}H_{116}As_4F_6O_6S_2Te_4Ag_2$	$C_{36}H_{28}As_2Cl_2TePd$	$C_{36}H_{28}As_2Cl_2TePt$	$C_{55}H_{50}As_2F_6O_6S_2Te_2Pd$
Molmasse [Da]	2903,29	915,38	1004,03	1496,57
Temperatur [K]	200	200	200	200
Kristallgröße [mm]	0,42×0,27×0,06	0,24×0,16×0,08	0,12×0,11×0,09	0,17×0,12×0,04
Farbe, Habitus	farblose Plättchen	gelbe Plättchen	gelbe Blöcke	gelbe Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	16,597(3)	10,825(2)	10,886(2)	25,162(5)
$b$ [Å]	18,711(4)	12,317(3)	12,437(3)	13,233(3)
$c$ [Å]	20,638(4)	15,149(3)	15,069(3)	23,608(5)
$\alpha$ [°]	95,66(3)	88,93(3)	88,69(3)	90
$\beta$ [°]	105,61(3)	69,65(3)	70,04(3)	114,93(3)
$\gamma$ [°]	104,68(3)	80,29(3)	79,25(3)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	5875(2)	1864,9(7)	1882,2(7)	7128(2)
$Z$	1	2	2	6
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,661	1,730	1,800	2,029
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,497	3,197	6,399	3,195
$F(000)$	2881	912	694	4182
$\theta$ -Bereich [°]	3,77–25,35	3,71–26,36	3,81–26,31	3,21–27,48
gesammelte Reflexe	20895	7546	7555	16310
davon unabhängig	11037 ( $R_{int} = 0,0335$ )	4720 ( $R_{int} = 0,0317$ )	4574 ( $R_{int} = 0,0361$ )	10299 ( $R_{int} = 0,0699$ )
$R_1, wR_2$ ( $2\sigma$ )	0,0504, 0,1018	0,0323, 0,0857	0,0321, 0,0740	0,0510, 0,1199
$R_1, wR_2$ (alle)	0,1054, 0,1106	0,0551, 0,0917	0,0612, 0,0807	0,0960, 0,1343
Daten/Restr./Param.	20895/0/1369	7546/0/379	7555/0/381	16310/0/846
GOOF $F^2$	0,854	0,974	0,945	1,044
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	2,642/–1,101	0,843/–0,679	1,280/–1,064	0,823/–1,166
Gerät	OxfordSaphire	OxfordSaphire	OxfordSaphire	NomiusKappa

Tabelle B.13.: Kristallstrukturdaten für 64

	[PtAsTeAsB) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (64)
Summenformel	C <sub>55</sub> H <sub>50</sub> As <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Pt
Molmasse [Da]	1585,22
Temperatur [K]	200
Kristallgröße [mm]	0,27×0,20×0,17
Farbe, Habitus	gelbe Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13,079(3)
<i>b</i> [Å]	13,264(3)
<i>c</i> [Å]	20,555(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	93,96(3)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3557,4(12)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,838
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4,748
<i>F</i> (000)	1896
$\theta$ -Bereich [°]	3,79–26,35
gesammelte Reflexe	7220
davon unabhängig	4730 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0353)
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (2 $\sigma$ )	0,0339, 0,0757
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle)	0,0596, 0,0793
Daten/Restr./Param.	7220/0/430
GOOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0,895
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	0,961/–0,909
Gerät	OxfordSaphire





## C. Abkürzungsverzeichnis

---

BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
C <sub>q</sub>	quartäres Kohlenstoffatom
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tage, Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
et al.	et altera
FAB	fast atom bombardement
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplung
L	Ligand
M	Metall
m	mittelstark (IR), meta
M <sup>+</sup>	Molekülkation
Me	Methyl
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrum
<i>m/z</i>	Relative Masseneinheiten
NMR	Kernmagnetische Resonanz
o	ortho
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	Trifluormethansulfonat
p	para
<i>p</i> -Cymol	1-Methyl-4-isopropyl-benzol
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	tertiär, Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
4-DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
w	schwach (IR)
$\delta$	chemische Verschiebung

---

## D. Literaturverzeichnis

1. Neumann, B. *Neue 1,4-Chelatkomplexe von Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin mit aromatischen N,N'- und N,P-Liganden*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2006.
2. Chatt, J.; Mann, F. G. *J. Chem. Soc.* **1939**, 610–615.
3. Gillespie, R. J.; Nyholm, R. S. *Quart. Rev.* **1957**, *11*, 339.
4. Chatt, J.; Hart, F. A. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378–1389.
5. Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1950**, 851–856.
6. Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1950**, 857–859.
7. Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1952**, 2906–2910.
8. Fergusson, J. E.; Nyholm, R. S. *Chem. Ind.* **1960**, 347–348.
9. Lewis, J.; Nyholm, R. S.; Phillips, D. J. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2177–2183.
10. Kasenally, A. S.; Nyholm, R. S.; O'Brien, R. J.; Stiddard, M. H. B. *Nature* **1964**, *204*, 871–872.
11. Kirkham, W. J.; Osborne, A. G.; Nyholm, R. S.; Stiddard, M. H. B. *J. Chem. Soc.* **1965**, 550–553.
12. Lewis, J.; Nyholm, R. S.; Rodley, G. A. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1483–1488.
13. Clark, J. H.; Kepert, D. L.; Lewis, J.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2865–2871.
14. Clark, J. H.; Kepert, D. L.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2877–2883.

15. Clark, R. J. H.; Errington, W.; Lewis, J.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1966**, 989–990.
16. Bosnich, B.; Bramley, R.; Nyholm, R. S.; Tobe, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3926–3929.
17. Haines, R. J.; Nyholm, R. S.; Stiddard, M. H. B. *J. Chem. Soc.* **1967**, 94–98.
18. Cunninghame, G.; Nyholm, R. S.; Tobe, M. L. *J. Chem. Soc.* **1972**, 229–234.
19. Chiswell, B.; Plowmann, E. A.; Verrall, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 649.
20. Chiswell, B.; Plowmann, E. A.; Verrall, K. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 579.
21. Chiswell, B.; Plowmann, E. A.; Verrall, K. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 275–283.
22. Chiswell, B.; Plowmann, E. A.; Verrall, K. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 113–122.
23. Chiswell, B.; Lee, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *5*, 567–570.
24. Chiswell, B.; Lee, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 517–523.
25. Chiswell, B. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 165–170.
26. Chiswell, B.; Plowmann, E. A.; Verrall, K. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 583–590.
27. Chiswell, B.; Lee, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *3*, 509–516.
28. Sacconi, L.; I., B. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2235–2236.
29. Sacconi, L.; Bertini, I.; Mani, F. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1417–1420.
30. Sacconi, L.; Morassi, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 449–454.
31. Dapporto, P.; Sacconi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 12.

32. Sacconi, L.; P, D.; Stoppioni, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5595–5596.
33. Sacconi, L.; P, D.; Stoppioni, P. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 325–329.
34. Vaira, M. D.; Ghilardi, C. A.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1555–1561.
35. Sacconi, L.; Dapporto, P.; Stoppioni, P.; Innoceti, P.; Benelli, C. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1669–1673.
36. Stoppioni, P.; Dapporto, P.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 718–725.
37. Dapporto, P.; Sacconi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 61–66.
38. Levason, W.; Kemmitt, T. *Organometallics* **1989**, *8*, 1303–1308.
39. Kemmitt, T.; Levason, W.; Webster, M. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 692.
40. Kemmitt, T.; Levason, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 731–735.
41. Levason, W.; Orchard, S. D.; Reid, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 1275–1280.
42. Levason, W.; Orchard, S. D.; Reid, G.; Tolhurst, V. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2071–2076.
43. Barton, A. J. Levason, W.; Reid, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 235–242.
44. Kopf, H.; Klapötke, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1139.
45. Giolando, D. M.; Rauchfuss, T. B.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1887**, *26*, 1636–1638.
46. Meunier, P.; Gautheron, B.; Mazouz, A. *J. Organomet. Chem.* **1887**, *320*, 39–43.
47. Klapötke, T.; Köpf, H.; Gowik, P. *Polyhedron* **1887**, *6*, 1923–1924.
48. Tavares, P.; Kubicki, M. M.; Meunier, P.; Gautheron, B.; Dousse, G.; Lavayssiere, H.; J., S. *Trans. Met. Chem.* **1892**, *17*, 220–223.
49. Singh, A. K.; Sricastava V. Khandelwal, B. L. *Polyhedron* **1990**, *6*, 851–857.

50. Batheja, R.; Dhingra, S. K.; Singh, A. K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 173–176.
51. Khanna, A.; Bala, A.; Khandelwal, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 199–204.
52. Mugesh, G.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 234–248.
53. Menon, S. C.; Panda, A.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Chem. Commun.* **2000**, 143–144.
54. Menon, S. C.; Panda, A.; Singh, H. B.; Patel, R. P.; K., K. S.; Darby, W. L.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1452–1463.
55. Milton, M. D.; Singh, J. D.; Butcher, R. J. *Tetr. Lett.* **2004**, *45*, 6745–6747.
56. Singh, A. K.; Sooriyakumar, J.; M., K.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Butcher, R. J. *Polyhedron* **2002**, *21*, 667–674.
57. Singh, G.; Singh, A. K.; Sharma, P.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 20–26.
58. Kumar, R.; Singh, A. K.; Butcher, R. J.; Sharma, R.; Toscano, R. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1107–1114.
59. Kumar, R.; Singh, A. K.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Little, M. E. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 203–207.
60. Khandelwal, B. L.; Uppal, K. *Polyhedron* **1992**, *14*, 1755–1763.
61. Menon, S. C.; Singh, H. B.; Patel, R. P.; Kulshreshtha, S. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1203.
62. Mbogo, S. A.; McWhinnie, W. R.; Lobana, T. S. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 115.
63. Mbogo, S. A.; McWhinnie, W. R.; Lobana, T. S. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 221.

64. Kemmitt, T.; Levason, W.; Spicer, M. D.; Webster, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1181.
65. Mbogo, S. A.; McWhinnie, W. R.; Lobana, T. S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 5.
66. Al-Salim, N. I.; McWhinnie, W. R. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2769.
67. Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Repo, T.; Klinga, M.; Leskela, M.; Hodali, H. A. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1601–1605.
68. Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Kettunen, M.; Repo, T.; Leskela, M.; Hodali, H. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 599–603.
69. Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 373–379.
70. Mann, F. G.; Stewart, F. H. C. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1269–1273.
71. Levason, W.; Smith, K. G.; McAuliffe, C. A.; McCullough, F. P.; Sedgwick, R. D.; Murray, S. G. *J. C. S. Dalton* **1955**, 1718–1724.
72. Volponi, L.; Zarli, B.; De Paoli, G. G.; Celon, E. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1972**, *8*, 309–312.
73. Levason, W.; Smith, K. G. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 133–141.
74. Gray, R. L.; Hale, A. L.; McCullough, F. P.; Webster, M. *Dalton Trans.* **1983**, 2573–2580.
75. Volponi, L.; Panattoni, C.; Graziani, R.; Bombieri, G. *Gazzetta* **1966**, *96*, 1158.
76. Peloso, A.; Volponi, L. *J. C. S. Dalton* **1974**, 278.
77. Peloso, A.; Volponi, L. *J. C. S. Dalton* **1976**, 923–928.
78. Peloso, A.; Volponi, L. *J. C. S. Dalton* **1977**, 2356–2360.

79. Peloso, A.; Volponi, L. *J. C. S. Dalton* **1979**, 952–955.
80. Peloso, A. *J. C. S. Dalton* **1982**, 2141–2146.
81. Peloso, A.; Favero, G.; Volponi, L. *Polyhedron* **1984**, 7, 811–819.
82. Horner, L.; G., S. *Phosphorus and Sulfur* **1983**, 14, 253–260.
83. Horner, L.; G., S. *Z. Naturforsch.* **1984**, 39B(4), 504–511.
84. Singh, A. K.; Srivastava, V.; Khandelwal, B. L. *Polyhedron* **1990**, 9, 495–500.
85. Baoming, J.; Kuiling, D. *Inorg. Chem. Com.* **1999**, 2, 347–350.
86. Khandelwal, B. L.; Uppal, K. *Polyhedron* **1992**, 11, 1755–1763.
87. Pariagh, S.; Tasker, K. M.; Fry, F. H.; Holme, A. L.; Collins, C. A.; Okarter, N.; Gutowskib, N.; Jacob, C. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 975–980.
88. Sobolev, A. N.; Belsky, V. K.; Chernikova, N. Y.; Akhmadulina, F. Y. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 129–136.
89. Simpson, R. D.; Bergmann, R. G. *Organometallics* **1993**, 12, 781–796.
90. Machura, B.; Kusz, J. *Polyhedron* **2008**, 27, 923–932.
91. Nelson, J. H.; GhebreyessusVernon, K. Y.; Cook, C.; Edwards, A. J.; Wielandt, W.; Wild, S. B.; Willis, A. C. *Organometallics* **2002**, 21, 1727–1733.
92. Hirasa, M.; Inagaki, A.; Akita, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 93–110.
93. Morrogh, D.; Schwarz, S.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 801–806.
94. Gott, A. L.; McGowan, P. C.; N., T. C. *Organometallics* **2008**, 27, 2852–2860.
95. Mino, T.; Tanaka, Y.; Hattori, Y.; Yabusaki, T.; Saotome, H.; Sakamoto, M.; Fujita, T. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7346–7353.



96. Jones, N. D.; Meessen, P.; Losehand, U.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3290–3298.
97. Phadnis, P. P.; Jain, V. K.; Schnurr, T.; Klein, A.; Lissner, F.; Schleid, T.; Kaim, W. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2609–2617.
98. Casares, J. A.; Espinet, P.; Salas, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 3761–3769.
99. Kwong, F. Y.; Lai, C. W.; Yu, M.; Tan, D. M.; Lam, F. L.; Chan, A. S. C.; Chan, K. S. *Organometallics* **2005**, *24*, 4170–4178.
100. Kumar, P.; Singh, A. K.; Butcher, R. J.; Sharma, P.; Toscano, R. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1107–1114.
101. Begum, N.; Hyder, M. I.; Hassan, M. R.; Kabir, S. E.; Bennet, D. W.; Hawthorth, D. T.; Siddiquee, T. A.; Rokhsana, D.; Sharim, A.; Rosenberg, E. *Organometallics* **2008**, *7*, 1550–1560.
102. Badyal, K.; McWhinnie, W. R.; Michael, J. H.; Perry, C. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 279–284.
103. Barton, A. J.; Levason, W.; Red, G.; Ward, A. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3644–3649.
104. Levason, W.; Orchard, S. D.; Red, G.; Street, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2537–2543.
105. Kemmitt, T.; Levason, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 731–735.
106. Kumar, P. R.; Upreti, S.; Sing, A. K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1426–1436.
107. Singh, A. K.; Srivastava, V.; Dhingra, S. K. *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 657–660.
108. Muth, F.; Schmelzer, A. *Patentschrift* **1929**, DE-510436.
109. Muth, F.; Schmelzer, A. *Patentschrift* **1934**, US 1973012.
110. Saint-Ruf, G.; Perche, J. C.; Do Phuoc, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 521–524.

111. Sherlin, S. M.; Berlin, A. Y. *Zhu. Obsch. Khimii* **1934**, 5, 938–942.
112. Cao, H.; Xiong, Y.; Wang, T.; Chen, B.; Squier, T. C.; Mayer, M. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8672–8673.
113. Facchin, G.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Sgarbossa, P.; Tassan, A. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3385–3389.
114. Yu, J. O.; Lam, E.; Sereda, J. L.; Rampersad, N. C.; Lough, A. J.; Browning, C. S.; Farrar, D. H. *Organometallics* **2005**, 24, 37–47.
115. Lam, E.; Browning, C. S.; Farrar, D. H.; Lough, A. J. *Dalton Trans.* **2004**, 3383–3388.
116. Berens, U.; Brown, J. M.; Long, J.; Seike, R. *Tetrahedron: Asym.* **1996**, 7, 285–292.
117. Takaya, H.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *Org. Synth.* **1989**, 67, 20.
118. Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K.; Yagi, M.; Kumobayashi, H.; Take-tomi, T.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *J. Org. Chem* **1989**, 51, 629.
119. Nakafuji, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141–1144.
120. Lendel, V. G.; Pak, B. I.; Balog, I. M.; Kiyak, M. V.; Migalin, Y. V. *Russ. J. Chem.* **1990**, 1, 126–128.
121. Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Chem. Lett.* **1987**, 7, 13270–1330.
122. Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4398–4404.
123. Mitra, S.; Gurrala, S. R.; Coleman, R. S. *Sc. Synth.* **2006**, 20b, 1553–1596.
124. Singh, A. K.; Sooriyakumar, J. M.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Butcher, R. J. *Polyhedron* **2002**, 21, 667–674.
125. Chauhan, A. K.; Kumar, A.; Srivastava, R. C.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 313–321.

126. Kammerer, S. *Phosphanyl-Indolin- und -Indol-Komplexe ausgewählter Übergangsmetalle*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2007.
127. Iwao, M. *Heterocycl.* **1992**, 34, 1031–1038.
128. Hartung, C. G.; Fecher, A.; Chapell, B.; Snieckus, V. *Org. Let.* **2003**, 5, 1899–1902.
129. of Organic Compounds, I. S. D. S.
130. Arni, R. K.; Martins, V. C. A.; Mascarenhas, V. P.; Goissis, G. *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 175.
131. Moreno, M. M. T.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; Camargo, A. J. *Struct. Chem.* **1998**, 9, 365.
132. Charles-Messance, B.; Duc-Mauge, C.; Guerin, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 121.
133. Abel, E. W.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1501–1505.
134. Moedritzer, K. *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, 2, 121–128.
135. Meyer, C.; Scherer, M.; Schönberg, H.; Rügger, H.; Loss, S.; Gramlich, V.; Grützmacher, H. *Dalton Trans.* **2006**, 137–148.
136. Le Gall, I.; Laurent, P.; Soulier, E.; Salaün, J.-Y.; des Abbayes, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 13–20.
137. Jones, W. D.; Dong, L.; Myers, A. W. *Organometallics* **1996**, 14, 855–861.
138. Prasad, P.; Vimal, K. J.; Klein, A.; Weber, M. *Inorg Chim. Acta* **2003**, 346, 119–128.
139. Gray, L. R.; Gilliver, D. J.; Levason, W.; Webster, M. *Dalton Trans.* **1983**, 133–141.
140. Levason, W.; Orchard, S. D.; Reid, G. *Organometallics* **1999**, 18, 1275–1280.

## Literaturverzeichnis

141. Hesford, M.; Levason, W.; Orchard, S. D.; Reid, G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 214–218.
142. Baron, A. J.; Levason, W.; Reid, G.; Ward, A. J. *Organometallics* **2001**, 20, 3644–3649.
143. Badyal, K.; McWhinnie, R.; Chen, H.; Hamor, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1579–1585.
144. Feltham, R. D.; Metzger, H. G. *J. Organometal. Chem.* **1971**, 33, 347–355.
145. Hodali, H. A.; Kingston, J. V.; Tayim, H. A. *Inorg. Chem.* **1979**, 5, 1391–1394.
146. Hodali, H. A.; Kittaneh, I. M. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 60, 223–226.
147. Barclay, G. A.; Collard, M. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *J. chem. Soc.* **1969**, 830–836.
148. Barclay, G. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *Chem. Ind.* **1965**, 227–231.
149. Barclay, G. A.; Collard, M. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *J. inorg, nucl. Chem.* **1969**, 31, 3509–3516.
150. Broadbent, R. F.; Kingston, J. V. *J. inorg, nucl. Chem.* **1970**, 31, 2919–2924.
151. Barclay, G. A.; Collard, M. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *J. Chem. Soc.* **1969**, 830–834.
152. Barclay, G. A.; Collard, M. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *J. inorg, nucl. Chem.* **1969**, 31, 3573–3577.
153. Barclay, G. A.; Collard, M. A.; Harris, C. M.; Kingston, J. V. *J. Chem. Soc.* **1969**, 1684–1687.
154. Yoneda, H.; Choppin, G. R.; Bear, J. L.; Graffeo, A. J. *Inorg. Chem.* **1965**, 2, 244–246.
155. Roberts, G. L.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Wild, S. B. *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 2193–2201.

156. Allen, D. G.; McLaughlin, G. M.; Robertson, G. B.; Steffen, W. L.; Salem, G.; Wild, S. B. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1007–1014.
157. Salem, G.; Wild, S. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 581–586.
158. Bhatnagar, D. C.; Forster, L. S. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1803–1810.
159. Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E.; Lockyer, T. N. *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1549–1553.
160. Fujiwara, S.; Nagashima, K. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1464–1468.
161. Shakya, P.; Desai, P.; Somerton, M.; Gannaway, G.; Kreouzis, T.; Gillin, W. P. *J. App. Phys.* **2008**, *103*, 103715.
162. Garditz, C.; Muckl, A. G.; Colle, M. *J. App. Phys.* **2005**, *98*, 104507–104515.
163. Singh, P.; Kumar, S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6379–6385.
164. Mei, Q.; Tong, B.; Liang, L.; Lu, M. *J. Photochem. Photobio.* **2007**, *191*, 216–218.
165. Ashaks, J.; Bankovsky, Y.; Zaruma, D.; Shestakova, I.; Domracheva, I.; Nesterova, A.; Lukevics, E. *Chem. Heterocyc. Comp.* **2004**, *40*, 776–780.
166. Lukevics, E.; Shestakova, I.; Domracheva, I.; Nesterova, A.; Ashaks, J.; Zaruma, D. *Chem. Heterocyc. Comp.* **2006**, *42*, 53–59.
167. Lukevics, E.; Shestakova, I.; Domracheva, I.; Nesterova, A.; Ashaks, A.; Zaruma, D. *Hetero. Comp.* **2006**, *42*, 761–768.
168. Amtul, Z.; Follmer, C.; Mahboob, S.; Ur-Rahman, A.; Mazhar, M.; Khan, K. M.; Siddiqui, R. A.; Muhammad, S.; Kazmi, S. A. *Biochem. and Biophys. Res. Comm.* **2007**, *365*, 457.
169. Bankovsky, Y.; Zaruma, D.; Silina, E.; Shestakova, I. *Mat. Liet. Kim.* **2002**, *5*, 15–22.
170. Pierini, A. B.; Penenory, A. B.; Rossi, R. A. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 486–490.

## Literaturverzeichnis

171. Zhang, Y.; Guo, H. *Heteroatom. Chem.* **2001**, *12*, 539–541.
172. Skraup, Z. H. *Berichte* **1880**, *13*, 2086–2087.
173. Rodriguez, J. G.; d. l. Rios, C.; Lafuente, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9042–9051.
174. Levason, W.; McAuliffe, C. A. *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 188–192.
175. Batey, H. D.; Whitwood, A. C.; Duhme-Klair, A.-K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6516–6528.
176. Varhsavsky, Y. S.; Galding, M. R.; Cherkasova, T. G.; Smirnov, S. N.; Khrustalev, V. N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5788–5794.
177. Chen, S.; Noll, B. C.; Peshherbe, L.; DuBois, M. R. *Organometallics* **1997**, *16*, 1089–1092.
178. Levason, W.; McAuliffe, C. A. *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 188–192.
179. Herberhold, M.; Daniel, T.; Daschner, D.; Milius, W.; Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 234–240.
180. Bali, S.; Singh, A. K.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 3788–3796.
181. Kumar, P. R.; Upreti, S.; Singh, A. K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1426–1436.
182. Hesford, M. J.; Levason, W.; Matthews, M.; Reid, G. *Dalton Trans.* **2003**, 2852–2858.
183. Kemmitt, T.; Levason, W. *Organomet.* **1989**, *8*, 1303–1308.
184. Hope, E. G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 487.
185. Jewiss, H. C.; Levason, W.; Spicer, M. D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2102.

186. Dyer, G.; Meek, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3989.
187. Workman, M. O.; Dyer, G.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1543.
188. Curran, R.; Cunningham, J. A.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2749.
189. Dawson, J. W.; Gray, H. B.; Hix, J. E.; Preer, J. R.; Venanzi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2749.
190. Harbron, S. K.; Higgins, S. J.; Hope, E. G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 43.
191. Meek, D. W.; Nicpon, P. E.; Meek, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5351.
192. Roundhill, D. M.; Roundhill, S. G. N.; Beaulieu, W. B.; Bagchi, U. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3365.
193. Roundhill, D. M.; Beaulieu, W. B.; Bagchi, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5428.
194. Dyer, G.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 149.
195. Ferraro, J. R.; Meek, D. W.; Siwec, E. C.; Quattrochi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3862.
196. Gysling, H. J.; Ross, H. R. *Organomet.* **1984**, *3*, 596.
197. Jones, E. H.; Mann, F. G. *J. Chem. Soc.* **1955**, 4472.
198. Jones, E. H.; Mann, F. G. *J. Chem. Soc.* **1968**, 2816.
199. Kemmitt, T.; Levason, W.; Spicer, M. D.; Webster, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1181–1184.
200. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Stuczynski, S. M.; Steierwald, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9233–9236.
201. Steigerwald, M. L.; Stuczynski, S. M.; Kwon, Y. U.; Vennos, D. A.; Brennan, J. G. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 219–224.

## Literaturverzeichnis

202. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Pursiainen, J.; Ahlgren, M. *Phos. Sulph. Sil.* **1998**, *136*, 577–582.
203. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgren, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 232–240.
204. Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgren, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 168–175.
205. Di Nicola, C.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 53–63.
206. Di Nicola, C.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1388–1413.
207. Corrigan, J. F.; Fenske, D. *Chem. Commun.* **1996**, 943–944.
208. Copsey, M. C.; Panneerselvam, A.; Afzaal, M.; Chivers, T.; O'Brien, P. *Dalton Trans.* **2007**, 1528–1538.
209. Mahalakshmi, H.; Jain, V. K.; Treking, E. R. T. *Polyhedron* **2003**, *22*, 549.
210. Balch, A. L.; Fung, E. Y.; Olmstead, M. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3203.
211. Rajeswaran, M.; Gysling, H. J. *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 151.
212. Steinfeld, G.; Kersting, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2006.
213. Singh, A. K.; Sooryakumar, J.; Husebye, S.; Tornoos, K. W. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 46.
214. *Trocknen im Labor*; Broschüre aus der Reihe Reagenzien der Fa. Merck: Darmstadt, 1981.
215. Brauer, G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 1981.
216. Bennet, M. A.; Huang, T.-N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.



217. White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M. *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.
218. Casares, J. A.; Espinet, P.; Martin-Avarez, J. M.; Martinez-Ilarduya, J. M.; Salas, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3825–3831.
219. P., M. T.; A., M. M. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3336–3339.
220. Gilman, H.; Cartledge, F. K. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 447–454.
221. Irgoric, K. J. *Herstellung und Umwandlung organischer Selen- und Tellurverbindungen*; Houben-Weyl Thieme: Stuttgart, 1952.
222. La Coste, W.; Michaelis, A. *Berichte* **1878**, 11, 1883–1887.
223. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
224. Perdew, J. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
225. Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
226. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–60.
227. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–90.
228. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
229. v. Arnim, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746–1757.
230. Sierka, M.; Hogekamp, A.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
231. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3291–3305.
232. Deglmann, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518.
233. Deglmann, P.; Furche, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9535–9538.

*Literaturverzeichnis*

234. Deglmann, P; Furche, F; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518.
235. Sheldrick, G. M. “SHELXL-97”, 1997.

## Publikationsliste

### Zuschriften

- „Synthesis and coordination chemistry of mono- and bidentate 7-(diphenylphosphine)- and 7-(diphenylarsine)indoline ligands towards some  $d^6$ - and  $d^8$ -transition metals“, S. Kammerer, B. Neumann, B. Köhler, V. Welzmler, S. Illi, I.-P. Lorenz, *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, *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 hydride ligands towards some  $d^6$ - and  $d^8$ -transition metals“, S. Kammerer, B. Köhler, I.-P. Lorenz, *to be submitted*.
- „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, *submitted*.
- „Di- and Triazaphospholes as Ligands for Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes“, B. Köhler, S. Kammerer, T. Mayer, B. Neumann and I.-P. Lorenz, *accepted*.

## Literaturverzeichnis

- „Bis[azaphoshole]rhodium(III)-chloride“, B. Köhler, S. Kammerer, K. Karaghiosoff and I.-P. Lorenz, *submitted*.
- „Dichlorido[azaphoshole] $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III) and Dichlorido[azaphoshole] $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III)“, B. Köhler, S. Kammerer, K. Karaghiosoff and I.-P. Lorenz, *to be submitted*.

## Posterbeiträge

10/2008 14. WÖHLER Tagung in München/Garching

09/2007 XVII EuCHEMS Conference on Organometallic Chemistry (COMC-17) in Sofia/Bulgarien

## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Dipl.-Chem. Susanne Barbara Kammerer

Geb. am 11. Nov. 1980 in Weiden i. d. OPf.  
ledig, deutsche Staatsangehörigkeit

### **Studium**

- seit 06/2007      Dissertation zum Thema „Ligandenfunktionen neuer Arsen- und Tellurhaltiger Chelatliganden“ bei Prof. I.-P. Lorenz; Abschluß im Juni 2009
- 10/2007            Grundkurs „Projektmanagement“ (Dozent: Dr. v. Hippel, ALLESSA Chemie)
- 09/2006–04/2007    Diplomarbeit zum Thema „Phosphanylindolin und -indol-Komplexe ausgewählter Übergangsmetalle“ (Note: 1,3), Abschluss als Dipl.-Chem. (Univ.)
- 04/2004–06/2006    Hauptstudium, mündl. Diplom-Hauptprüfung (Note: 2,2)
- 10/2001–02/2004    Basisstudium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München, mündl. Bachelor-Prüfung (Note: 2,4)

### **Schulbildung**

- 09/1997–06/2001    Kepler-Gymnasium, Weiden; Allgemeine Hochschulreife (Note: 3,0)
- 09/1993–07/1997    Sophie-Scholl-Realschule, Weiden; Mittlere Reife (Note: 2,3)

## **Berufstätigkeit**

- seit 11/2007 teilzeitbeschäftigte Wissenschaftliche Mitarbeiterin (BAT IIa) am Department Chemie der LMU
- 03/2006–10/2007 studentische Hilfskraft an der Ludwig-Maximilians-Universität München
- 2002–2004 jeweils zwei Monate Werkstudent bei der AGFA-GEVAERT AG, Abteilung Entwicklung Laborgeräte Imaging Science

München, 11. August 2009

„Weiter möchte ich mich bei  
all den Menschen bedanken,  
die mir im Laufe meiner  
Arbeit geholfen haben. Die  
Menschen, die mir geholfen  
haben, wissen, dass sie die  
Menschen sind, die mir  
geholfen haben“

---

*(Martin Stapel)*