

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

# Beiträge zur Koordinationschemie der Aziridine, *2H*-Azirine und Phosphirane



JAN NICOLAS RÖDEL

aus

MÜNCHEN

2008

## ERKLÄRUNG

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

## EHRENWÖRTLICHE VERSICHERUNG

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 3.11.2008



JAN NICOLAS RÖDEL

Dissertation eingereicht am: 16.09.2008

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

2. Gutachter: Prof. Dr. W. BECK

Mündliche Prüfung am: 30.10.2008



*Meike und meinen Eltern*

Heute ist die gute, alte Zeit von morgen.

---

*Karl Valentin (1882 – 1948)*





Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis September 2008 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Prof. Dr. INGO-PETER LORENZ

angefertigt.

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



## DANKSAGUNG

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

Darüber hinaus möchte ich all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Besonders bedanke ich mich bei . .

- Frau HERMIONE MAYER und Frau GABRIELE SCHMEISSER für die Freundlichkeit, die stete Hilfsbereitschaft, Unterstützung und die gute Laune, die sie im Arbeitskreis verbreitet haben.
- Dr. ROMAN BOBKA für die gute Zusammenarbeit auf dem Forschungsgebiet der Aziridin-Koordinationschemie und in diversen Praktika, neben der Labortätigkeit aber vor allem für seine Freundschaft und Kollegialität.
- meinen Eltern und Familie Polanetzki für die jahrelange Unterstützung.
- STEFAN WIRTH für die Aufrechterhaltung von Recht und Ordnung im Labor, die Übernahme der AK Computerbetreuung, seine Kollegialität und die gemeinsamen Kaffee- und Feierabendrunden.
- SUSANNE KAMMERER und BRIGITTE KÖHLER für die ausgefallenen und originellen Ideen bei Geburtstagsgeschenken, Doktorhüten, etc., die problemlose Zusammenarbeit in diversen Praktika.
- Dr. BERND NEUMANN für Rat und Tat bei synthetischen und röntgenographischen Problemen sowie für die problemlose Zusammenarbeit in diversen Praktika.
- ATILLA NAL für die Hilfe bei diversen Computer-, Linux- und L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Problemen sowie für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und die unterhaltsame Zeit in D 3.061.
- EDITH KARAGHIOSOFF für ihre Unterstützung bei ungezählten praktischen Laborarbeiten.
- Dr. *habil.* ELZBIETA BUDZISZ (Universität Lodzs, Polen) für ihre humorvolle und freundliche Art sowie für die Möglichkeit, die Untersuchungen der Dissertation um pharmakologische Aspekte zu erweitern.

- meinen Praktikanten: BERND BÖCK, CHRISTIAN METZ, MAXIMILIAN PFISTER, MARTIN STAPPEL, XAVER WURZENBERGER (Forschungspraktika) sowie FLORIAN LANGENECKER und ULRIKE HOCHMUTH (Zulassungsarbeiten Lehramt Gymnasium) danke ich für gutes Teamwork, gute Stimmung im Labor und natürlich für die geleistete Arbeit.
- Prof. Dr. ANDREAS KORNATH und seinem Arbeitskreis für die Hilfsbereitschaft und großzügigen Chemikalienspenden, für viele unterhaltsame Gespräche sowie für denkwürdige Grillfeiern und Ausflüge. Besonderer Dank gilt hierbei C. DOERTBUDAK für den L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Support.
- der Analytikabteilung, vor allem Herrn P. MAYER, Frau C. NEUMANN und Herrn Prof. Dr. K. KARAGHIOSOFF für die zeitintensive Messung zahlreicher NMR-Spektren sowie den Herren Dr. G. FISCHER, Dr. W. SPAHL, Herrn A. ANDRES und Frau D. EWALD für die Aufnahme der Massenspektren. Für die CHNS- und ICP-Elementaranalysen danke ich Frau G. KÄSER, Herrn R. EICHER und Herrn H. HARTL. Die IR-Spektren luftempfindlicher Proben wurden von Herrn W. KINKELIN und Frau I. PETER gemessen. Euch Beiden vielen Dank! Bei den Röntgenstrukturanalysen haben Herr Dr. P. MAYER, Herr Prof. Dr. K. KARAGHIOSOFF und Frau S. ALBRECHT die Messungen und Datenreduktionen optimal durchgeführt, wofür ich mich herzlich bedanke. Einige Strukturlösungen und Verfeinerungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. P. MAYER und Herrn Dr. B. NEUMANN durchgeführt.  
Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE und Prof. Dr. P. KLÜFERS danke ich für die freundliche Bereitstellung der UV/Vis- und IR-Spektrometer. Prof. Dr. P. KNOCHEL danke ich für die freundliche Bereitstellung der GC/MS Analytik.





## ABSTRACT

### Contributions to the coordination chemistry of aziridines, 2*H*-azirines und phosphiranes

This thesis contributes to the coordination chemistry of aziridines, 2*H*-azirines and *P*-mesitylphosphirane as ligands towards transition metals. The focus is set on transition metal halides and organometallic complexes of electron rich transition metals like for example W(0), Re(I), Rh(III), Ir(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II) or Zn(II). Different strained mono- and bidentate three-membered ring systems are used as ligands. In many cases the purified complexes were characterized by routine analytical methods like NMR, IR, UV/Vis, elemental analysis and mass spectrometry and also by single crystal X-ray diffraction. Beyond the discussion of solid state structures, selected NMR- and IR-spectroscopic data of the complexes and the free ligands are compared and the coordination induced effects of various transition metals are discussed. In the case of aziridine and 2*H*-azirine ligands a remarkable stabilization of the ligand system was observed. This effect is rather surprising, if Lewis- or Brønsted-acid induced polymerization reactions of aziridine or transition metal induced rearrangement reactions of 2*H*-azirines are taken into consideration. The ionic chain polymerization mechanism of aziridines is obviously disfavoured compared to complexation and template reactions under the applied reaction conditions. Nevertheless when excess ligand stoichiometry was applied, metal mediated template dimerization reactions of aziridines yielding *N*-aminoalkylaziridine complexes could be observed. In collaboration with BUDZISZ *et al.* the cytotoxic activity of selected aziridine and 2*H*-azirine complexes towards cancer cells was studied and is presented in this work.

A series of 2*H*-3-(4-R-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-azirine (R = H, Me, Cl, Br) derivatives with electron withdrawing and weak electron donating substituents were prepared and used as novel highly strained imine ligands in the coordination chemistry of zinc(II)- and palladium(II)halides as well as organometallic rhodium(III), iridium(III) and rhenium(I) complexes. In the 2*H*-3-arene-azirine ligand series a surprisingly strong reduction of the  $\sigma$ -donor strength from methyl to chlorine substituents was observed. This effect is primarily due to the negative inductive effect of the halogeno substituent of the phenyl moiety. The high reactivity of the strained, monodentate 2*H*-3-phenyl-azirine ligand system towards nucleophiles was demonstrated by the reaction of



zinc(II) and palladium(II)-azirine-complexes with alcohols like methanol and ethanol. Their nucleophilic attack yielded in the template dimerization of the azirine ligands in *vicinal* position to each other in the case of zinc(II) or ring opening reactions of the azirine ligands in *trans* position to each other in the case of palladium(II). Postulated mechanisms for both reactions are presented in this work. Four of the solvolysis products were characterized by single crystal X-ray diffraction. Finally the bulky three membered *P*-heterocycle *P*-mesitylphosphirane was prepared and used as ligand. It was possible to isolate two phosphirane complexes of ruthenium(II) and iridium(III). The iridium(III) complex was characterized by single crystal X-ray diffraction and exhibits interesting structural information concerning the three-membered ring geometry compared to analogous aziridine complexes.

In summary a series of by the majority electron rich complexes of aziridines, *2H*-aryl-azirines and *P*-mesitylphosphirane were synthesized. In many cases structural characterization by single crystal X-ray diffraction was possible and yielded manifold coordination geometries. Additionally promising results concerning the biological activity of selected ligands and complexes against a series of cancer cells are presented.





# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Ångström	Me	Methyl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl
Äquiv.	Äquivalent(e)	mg	Milligramm
aeaz	<i>N</i> -(2-Aminoethyl)-aziridin	MHz	Megahertz
aiaz	<i>N</i> -(2-Amino-isobutyl)-2,2-dimethylaziridin	min	Minute(n)
Ar	Aryl	mL	Milliliter
Az	Aziridin/Azirin	µL	Mikroliter
Ber.	Berechnet	mmol	Millimol
br	breit ( <i>broad</i> )	MP2	Møller-Plesset - Störungstheorie
bzw.	beziehungsweise	MPV	Membranpumpenvakuum
ca.	circa	MS	Massenspektrometrie
CD	Circular Dichroismus	MTBE	<i>tert.</i> -Butylmethylether
cm	Zentimeter	<i>m/z</i>	Masse/Ladung
COD	1,5-Cyclooctadien	$\eta^n$	Haptizität über <i>n</i> Atome
Cp	Cyclopentadienyl	nm	Nanometer
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	$\mu_n$	Verbrückung von <i>n</i> Metallzentren
d	Tag(e)	NBA	<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol
dba	Dibenzylidenaceton	NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimid
DC	Dünnschichtchromatographie	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
DCI	Direkte chemische Ionisation	$\nu$	Streckschwingung (IR)
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation	OAc	Acetato
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)	ÖPV	Ölpumpenvakuum
$\delta$	Deformationsschwingung (IR)	ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	<i>p</i> -Cymol	1-Methyl-4-isopropyl-benzol
DMSO	Dimethylsulfoxid	Ph	Phenyl
DNA	Desoxyribonucleinsäure	ppm	parts per million
$\epsilon$	molarer Extinktionskoeffizient	q	quartär
eV	Elektronenvolt	R	organischer Rest
en	Ethan-1,2-diamin	RT	Raumtemperatur
ESI	<i>electron spray ionisation</i>	<i>t</i> Bu.	<i>tert.</i> -Butyl
Et	Ethyl	TfO	Trifluormethansulfonat
<i>et al.</i>	<i>et altera</i>	THF	Tetrahydrofuran
Fa.	Firma	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-ethan-1,2-diamin
FAB	<i>fast atom bombardment</i>	Ts	Tosyl
Gef.	gefunden	u. a.	unter anderem
h	Stunde(n)	UV/Vis	Ultraviolett/Visible
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	vgl.	vergleiche
HF	Hartree-Fock Theorie	X	Halogen(id)o
Hz	Hertz	z. B.	zum Beispiel
IR	Infrarotspektroskopie		
$^nJ$	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen		
$\kappa^n$	<i>n</i> M-L-Bindungen		
kcal	Kilocalorien		
$\lambda$	Wellenlänge		
L	Ligand(en)		
M	Molekulargewicht		
M <sup>+</sup>	Molekülkation bzw. Molekülpeak		
mbar	Millibar		



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Beiträge zur Koordinationschemie der Aziridine</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	3
1.1.1	Historie und Kenntnisstand . . . . .	3
1.1.2	Aziridine als Monomere in der makromolekularen Chemie . . . . .	4
1.1.3	Aziridine - Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	5
1.1.4	Biologische Aktivität natürlicher und synthetischer Aziridinverbindungen . . . . .	7
1.1.5	Ausgewählte Aziridin-Synthesen . . . . .	11
1.1.6	Aziridine in der Organometall- und Koordinationschemie . . . . .	13
1.1.7	Aufgabenstellung . . . . .	17
1.2	Ergebnisse und Diskussion - Aziridine . . . . .	19
1.2.1	Darstellung von <b>36</b> . . . . .	19
1.2.1.1	Molekülstruktur von <b>36</b> . . . . .	19
1.2.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>36</b> . . . . .	20
1.2.2	Komplexchemische Umsetzungen von Aziridinen mit Metallsalzen . . . . .	21
1.2.2.1	Kenntnisstand . . . . .	21
1.2.3	Postulierter Mechanismus der metallvermittelten Aziridinkupplungsreaktion . . . . .	22
1.2.4	Darstellung von <b>38</b> . . . . .	24
1.2.4.1	Molekülstruktur von <b>38a</b> . . . . .	24
1.2.4.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>38</b> . . . . .	26
1.2.5	Darstellung von <b>40</b> . . . . .	28
1.2.5.1	Molekülstruktur von <b>40</b> . . . . .	28
1.2.5.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>40</b> . . . . .	30
1.2.6	Darstellung von <b>42</b> . . . . .	31
1.2.6.1	Molekülstruktur von <b>42</b> . . . . .	31
1.2.6.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>42</b> . . . . .	32
1.2.7	Darstellung von Aziridin-Nickel(II)-Komplexen . . . . .	33
1.2.8	Darstellung von <b>44</b> . . . . .	33
1.2.8.1	Molekülstruktur von <b>44</b> . . . . .	34
1.2.8.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>44</b> . . . . .	35
1.2.9	Darstellung von <b>46a</b> . . . . .	36
1.2.9.1	Molekülstruktur von <b>46<sub>MeOH</sub></b> . . . . .	37
1.2.9.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>46a</b> . . . . .	38
1.2.10	Darstellung von <b>47</b> . . . . .	39

1.2.10.1	Molekülstruktur von <b>47</b> . . . . .	39
1.2.10.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>47</b> . . . . .	42
1.2.11	Darstellung von Aziridin-Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen . . . . .	42
1.2.12	Darstellung von <b>49</b> . . . . .	42
1.2.12.1	Molekülstruktur von <b>49</b> . . . . .	43
1.2.12.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>49</b> . . . . .	44
1.2.13	Darstellung von <b>50</b> . . . . .	45
1.2.13.1	Molekülstruktur von <b>50</b> . . . . .	45
1.2.13.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>50</b> . . . . .	47
1.2.14	Darstellung von <b>52</b> . . . . .	48
1.2.14.1	Molekülstruktur von <b>52</b> . . . . .	48
1.2.14.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>52</b> . . . . .	49
1.2.15	Darstellung von <b>55</b> . . . . .	50
1.2.15.1	Molekülstruktur von <b>55</b> . . . . .	50
1.2.15.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>55</b> . . . . .	51
1.2.16	Darstellung von <b>57</b> . . . . .	53
1.2.16.1	Molekülstruktur von <b>57</b> . . . . .	53
1.2.16.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>57</b> . . . . .	54
1.2.17	Vergleich ausgewählter NMR- und IR-Daten von <b>50</b> , <b>55</b> und <b>57</b> . . . . .	56
1.2.18	Vergleich der Molekülstrukturen von <b>50</b> , <b>55</b> und <b>57</b> . . . . .	58
1.2.19	Darstellung von Aziridin-Kupfer(I/II)-Komplexen . . . . .	59
1.2.20	Darstellung von <b>60</b> und <b>61</b> . . . . .	59
1.2.20.1	Molekülstrukturen von <b>60</b> und <b>61</b> . . . . .	59
1.2.20.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>60</b> und <b>61</b> . . . . .	62
1.2.21	Charakterisierung von <b>60<sub>OH</sub></b> . . . . .	63
1.2.22	Darstellung von <b>63</b> – <b>68</b> . . . . .	66
1.2.22.1	Molekülstrukturen von <b>63</b> , <b>66</b> und <b>68</b> . . . . .	67
1.2.22.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>63</b> – <b>68</b> . . . . .	69
1.2.23	Röntgenographische Charakterisierung mehrkerniger und polymerer Umlagerungsprodukte von <b>67</b> und <b>68</b> . . . . .	69
1.2.24	Darstellung von Aziridin-Zn(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Komplexen . . . . .	74
1.2.25	Darstellung von <b>73a</b> – <b>76f</b> . . . . .	74
1.2.25.1	Molekülstrukturen von <b>73d</b> , <b>73f</b> , <b>74a</b> , <b>74d</b> , <b>74e</b> , <b>74f</b> , <b>75e</b> , <b>75f</b> und <b>76f</b> . . . . .	75
1.2.25.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>73a</b> – <b>76f</b> . . . . .	79
1.2.26	Röntgenographische Charakterisierung eines polymeren Umlagerungsprodukts von <b>73e</b> . . . . .	84
1.2.27	Darstellung von <b>78</b> . . . . .	87
1.2.27.1	Molekülstruktur von <b>78</b> . . . . .	87
1.2.27.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>78</b> . . . . .	89
1.2.28	Darstellung von <b>80</b> . . . . .	90
1.2.28.1	Molekülstruktur von <b>80a</b> . . . . .	91
1.2.28.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>80</b> . . . . .	92

1.2.29	Darstellung metallorganischer Aziridin-Komplexe . . . . .	93
1.2.29.1	Kenntnisstand . . . . .	93
1.2.30	Darstellung von <b>82</b> . . . . .	93
1.2.30.1	Molekülstruktur von <b>82</b> . . . . .	94
1.2.30.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>82</b> . . . . .	95
1.2.31	Darstellung von <b>85</b> . . . . .	96
1.2.31.1	Molekülstruktur von <b>85</b> . . . . .	96
1.2.31.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>85</b> . . . . .	97
1.2.32	Darstellung von <b>87</b> und <b>88</b> . . . . .	99
1.2.32.1	Molekülstrukturen von <b>87</b> und <b>88</b> . . . . .	99
1.2.32.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>87</b> und <b>88</b> . . . . .	102
1.2.33	Darstellung von <b>91</b> . . . . .	104
1.2.33.1	Molekülstruktur von <b>91</b> . . . . .	104
1.2.33.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>91</b> . . . . .	106
1.2.34	Cytotoxische Aktivität ausgewählter Aziridin-Komplexe . . . . .	107
<b>2</b>	<b>Beiträge zur Koordinationschemie der 2<i>H</i>-Azirine</b>	<b>109</b>
2.1	Einleitung . . . . .	111
2.1.1	Kenntnisstand - Azirine in der Organometall- und Koordinationschemie . . .	113
2.2	Ergebnisse und Diskussion - 2 <i>H</i> -Azirine . . . . .	115
2.2.1	Komplexchemische Umsetzungen von 2 <i>H</i> -Aryl-azirinen mit Übergangsmetall- salzen . . . . .	115
2.2.1.1	Kenntnisstand . . . . .	115
2.2.2	Postulierter Mechanismus der metallvermittelten Azirinkupplungsreaktion . .	115
2.2.3	Darstellung von <b>104</b> – <b>107</b> . . . . .	117
2.2.3.1	Molekülstrukturen von <b>105</b> und <b>107</b> . . . . .	117
2.2.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>104</b> – <b>107</b> . . . . .	119
2.2.4	Darstellung von <b>109</b> und <b>110</b> . . . . .	121
2.2.4.1	Molekülstrukturen von <b>109</b> und <b>110</b> . . . . .	122
2.2.4.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>109</b> und <b>110</b> . . . . .	125
2.2.5	Darstellung von <b>111</b> und <b>112</b> . . . . .	128
2.2.5.1	Molekülstrukturen von <b>111</b> und <b>112</b> . . . . .	129
2.2.5.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>111</b> und <b>112</b> . . . . .	132
2.2.6	Darstellung von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	133
2.2.6.1	Molekülstrukturen von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	133
2.2.6.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	137
2.2.7	Darstellung von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	139
2.2.7.1	Molekülstrukturen von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	140
2.2.7.2	Spektroskopische Charakterisierung von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	142
2.2.8	Cytotoxische Aktivität von <b>116g</b> . . . . .	142
2.2.9	Röntgenographische Charakterisierung der Methanol- ( <b>117</b> ) und Ethanolylse- produkte ( <b>118</b> ) von <b>116g</b> . . . . .	144



<b>3</b>	<b>Beitrag zur Koordinationschemie der Phosphirane</b>	<b>149</b>
3.1	Einleitung . . . . .	151
3.2	Kenntnisstand - Komplexchemische Umsetzungen und Darstellung von Phosphiranen mit Übergangsmetall-Komplexen . . . . .	152
3.3	Eigene komplexchemische Umsetzungen mit Phosphiran-Liganden . . . . .	153
3.3.1	Darstellung von <b>124</b> und <b>125</b> . . . . .	153
3.3.2	Molekülstruktur von <b>125</b> . . . . .	154
3.3.3	Spektroskopische Charakterisierung von <b>124</b> und <b>125</b> . . . . .	156
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>159</b>
4.1	Vorbemerkungen . . . . .	161
4.1.1	Analytik . . . . .	161
4.1.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik und apparativer Aufbau . . . . .	161
4.1.1.2	Ausgangsverbindungen . . . . .	161
4.1.1.2.1	Liganden . . . . .	161
4.1.1.2.2	Übergangsmetall-Komplexe . . . . .	161
4.1.1.3	Chromatographie . . . . .	162
4.1.1.4	Messung der Cytotoxizität - IC <sub>50</sub> Konzentrationen . . . . .	162
4.1.1.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse . . . . .	162
4.1.1.6	Elementaranalyse . . . . .	163
4.1.1.7	Infrarotspektroskopie . . . . .	163
4.1.1.8	Kernresonanzspektroskopie . . . . .	163
4.1.1.9	Massenspektrometrie . . . . .	164
4.1.1.10	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	164
4.1.1.11	Vakuum . . . . .	164
4.1.1.12	Verwendete Lösungsmittel . . . . .	165
4.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften . . . . .	165
4.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 . . . . .	165
4.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 . . . . .	165
4.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 . . . . .	165
4.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 . . . . .	165
4.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 . . . . .	166
4.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 . . . . .	166
4.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 . . . . .	166
4.2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 . . . . .	166
4.2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 . . . . .	166
4.2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 . . . . .	167
4.3	Experimente mit Aziridinen . . . . .	169
4.3.1	Verbindung <b>36</b> . . . . .	169
4.3.2	Verbindung <b>38</b> . . . . .	170
4.3.3	Verbindung <b>40</b> . . . . .	171
4.3.4	Verbindung <b>42</b> . . . . .	172
4.3.5	Aziridin-Nickel(II)-Komplexe . . . . .	172

4.3.5.1	Verbindung <b>44</b> . . . . .	172
4.3.5.2	Verbindung <b>46a</b> . . . . .	173
4.3.5.3	Verbindung <b>47</b> . . . . .	174
4.3.6	Aziridin-Palladium(II)- und Paltin(II)-Komplexe . . . . .	175
4.3.6.1	Verbindung <b>49</b> . . . . .	175
4.3.6.2	Verbindung <b>50</b> . . . . .	176
4.3.6.3	Verbindung <b>52</b> . . . . .	177
4.3.6.4	Verbindung <b>55</b> . . . . .	178
4.3.6.5	Verbindung <b>57</b> . . . . .	179
4.3.7	Aziridin-Kupfer(I/II)-Komplexe . . . . .	180
4.3.7.1	Verbindung <b>60</b> . . . . .	180
4.3.7.2	Verbindung <b>60<sub>OH</sub></b> . . . . .	181
4.3.7.3	Verbindung <b>61</b> . . . . .	182
4.3.7.4	Verbindung <b>63</b> . . . . .	183
4.3.7.5	Verbindung <b>64</b> . . . . .	184
4.3.7.6	Verbindung <b>65</b> . . . . .	185
4.3.7.7	Verbindung <b>66</b> . . . . .	186
4.3.7.8	Verbindung <b>67</b> . . . . .	187
4.3.7.9	Verbindung <b>68</b> . . . . .	188
4.3.8	Aziridin-Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Komplexe . . . . .	189
4.3.8.1	Verbindung <b>73a</b> . . . . .	189
4.3.8.2	Verbindung <b>73b</b> . . . . .	190
4.3.8.3	Verbindung <b>73d</b> . . . . .	191
4.3.8.4	Verbindung <b>73e</b> . . . . .	192
4.3.8.5	Verbindung <b>73f</b> . . . . .	193
4.3.8.6	Verbindung <b>74a</b> . . . . .	194
4.3.8.7	Verbindung <b>74d</b> . . . . .	195
4.3.8.8	Verbindung <b>74e</b> . . . . .	196
4.3.8.9	Verbindung <b>74f</b> . . . . .	197
4.3.8.10	Verbindung <b>75e</b> . . . . .	198
4.3.8.11	Verbindung <b>75f</b> . . . . .	199
4.3.8.12	Verbindung <b>76e</b> . . . . .	200
4.3.8.13	Verbindung <b>76f</b> . . . . .	201
4.3.8.14	Verbindung <b>78</b> . . . . .	202
4.3.8.15	Verbindung <b>80</b> . . . . .	203
4.3.9	Metallorganische Aziridin-Komplexe . . . . .	204
4.3.9.1	Verbindung <b>82</b> . . . . .	204
4.3.9.2	Verbindung <b>85</b> . . . . .	205
4.3.9.3	Verbindung <b>87</b> . . . . .	206
4.3.9.4	Verbindung <b>88</b> . . . . .	207
4.3.9.5	Verbindung <b>91</b> . . . . .	208
4.4	Experimente mit 2 <i>H</i> -Azirinen . . . . .	209

4.4.1	2 <i>H</i> -Azirin-Zink(II)-Komplexe . . . . .	209
4.4.1.1	Verbindung <b>104</b> . . . . .	209
4.4.1.2	Verbindung <b>105</b> . . . . .	210
4.4.1.3	Verbindung <b>106</b> . . . . .	211
4.4.1.4	Verbindung <b>107</b> . . . . .	212
4.4.2	2 <i>H</i> -Azirin-Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe . . . . .	213
4.4.2.1	Verbindung <b>109</b> . . . . .	213
4.4.2.2	Verbindung <b>110</b> . . . . .	214
4.4.2.3	Verbindung <b>111</b> . . . . .	215
4.4.2.4	Verbindung <b>112</b> . . . . .	216
4.4.3	2 <i>H</i> -Azirin-Rhenium(I)-Komplexe . . . . .	217
4.4.3.1	Verbindung <b>115g</b> . . . . .	217
4.4.3.2	Verbindung <b>115h</b> . . . . .	218
4.4.3.3	Verbindung <b>115i</b> . . . . .	219
4.4.3.4	Verbindung <b>115j</b> . . . . .	220
4.4.4	2 <i>H</i> -Azirin-Palladium(II)-Komplexe . . . . .	221
4.4.4.1	Verbindung <b>116g</b> . . . . .	221
4.4.4.2	Verbindung <b>116i</b> . . . . .	222
4.4.4.3	Verbindung <b>116j</b> . . . . .	223
4.5	Experimente mit <i>P</i> -Mesitylphosphiran . . . . .	224
4.5.1	Verbindung <b>124</b> . . . . .	224
4.5.2	Verbindung <b>125</b> . . . . .	225
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>227</b>
5.1	Ergebnisse . . . . .	229
5.2	Ausblick . . . . .	238
<b>A</b>	<b>Verzeichnisse</b> . . . . .	<b>239</b>
A.1	Röntgenstrukturanalysen . . . . .	241
A.2	Abbildungsverzeichnis . . . . .	269
A.3	Schemataverzeichnis . . . . .	272
A.4	Tabellenverzeichnis . . . . .	274
A.5	Literaturverzeichnis . . . . .	277





---

KAPITEL 1

---

Beiträge zur Koordinationschemie der  
Aziridine



## 1.1. Einleitung

### 1.1.1. Historie und Kenntnisstand

Aziridine bilden zusammen mit Diaziridinen die kleinsten Vertreter gesättigter, stickstoffhaltiger Heterocyclen. Das leicht flüchtige Aziridin  $C_2H_4NH$  liegt unter Standardbedingungen als farblose Flüssigkeit mit stechendem Amingeruch vor. Die Chemie des auch unter den Trivialnamen Azacyclopropan und Ethylenimin bekannten Aziridins kann bis 1888, das Jahr der erstmaligen Darstellung durch GABRIEL zurückgeführt werden.<sup>[1-3]</sup>

GABRIEL konnte erstmal durch eine Ringschlussreaktion von 2-Bromethylamin in wässriger Kaliumhydroxid Lösung Aziridin  $C_2H_4NH$  darstellen, charakterisierte die isolierte Verbindung aber als Vinylamin. Später konnte auch das Derivat 2-Methylaziridin, von GABRIEL als Isoallylamin bezeichnet, dargestellt werden.<sup>[2]</sup> Im Jahr 1901 wurden durch MARKWALD die Forschungsergebnisse GABRIELS aufgegriffen und einer Neuinterpretation unterzogen.<sup>[3]</sup> Diese begründete er unter anderem durch die Ergebnisse der aus der organischen Chemie bekannten HINSBERG-Trennung. Die positive Nachweisreaktion des vermeintlichen Vinylamins mit Tosylchlorid zum entsprechenden alkaliunlöslichen Benzosulfonamid ist charakteristisch für sekundäre Amine. Ferner neigte die von Gabriel beschriebene Substanz nicht zur spontanen Entfärbung einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung, was für ungesättigte Amine, wie Vinylamin zu erwarten wäre. MARKWALD schlug aufgrund der eingangs beschriebenen Reaktionen ein Bindungsisomer des Vinylamins mit Dreiringstruktur vor, zur damaligen Zeit ein revolutionärer Vorschlag. Schon einige Jahre zuvor hatte sich VON BAEYER der Chemie und Reaktivität kleiner Ringe, insbesondere der Cyclopropanderivate gewidmet und in seinen Untersuchungen den Begriff und die Theorie der Ringspannung geprägt. Die durch Pionierarbeiten von A. VON BAEYER geprägten Begriffe der Spannungstheorie und der Winkelspannung haben daher bis zum heutigen Tag ihre grundlegende Gültigkeit bewahrt und konnten bereits frühzeitig durch vergleichende Messungen von Verbrennungswärmen bestimmt und belegt werden.<sup>[4-7]</sup> Ein Einblick in die Bindungstheorie des gesättigten, organischen Dreiringcyclus Cyclopropan wurde erstmals von COULSON, FÖRSTER und WALSH publiziert.<sup>[8-12]</sup> Nach dem MO-Modell von WALSH sind drei besetzte Molekülorbitale massgebend. Das energetisch niedrigste Molekülorbital wird aus drei  $sp^2$ -Orbitalen des Kohlenstoffs gebildet, die auf das Zentrum des Dreirings weisen. Die anderen beiden entarteten Molekülorbitale unterscheiden sich nur in ihren Symmetrieeigenschaften und sind Linearkombinationen dreier  $p$ -Atomorbitale. Die aus den  $2p$ -Orbitalen durch Linearkombination gebildeten Molekülorbitale sind in der Ringebene angeordnet.<sup>[13]</sup>

COULSON und MOFFITT beschreiben die Bindungsverhältnisse in Cyclopropan durch das *valence-bond*-Modell. Sie schlussfolgerten aus der gleichseitigen Dreiecksgeometrie des Cyclopropan, dass maximale Orbitalüberlappung der Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen nur durch Abwinkelung von sechs äquivalenten Hybridorbitalen aus der Bindungsachse des Dreiecksgerüsts erreicht wird. Dadurch muss das bindende Elektronenpaar die Bindungsachse überspannen und die Hybridorbitale müssen einen stark erhöhten  $p$ -Charakter aufweisen. Man bezeichnet den von COULSON vorgeschlagenen Bindungstyp auch als *bent bonds* oder *banana bonds*. Beide Bindungsmodelle haben die hohe  $p$ -Elektronendichte in der Ringebene und die größte



Bindungselektronendichte ausserhalb der C–C-Verbindungsline gemeinsam. Diese Eigenschaft kann als Erklärung für den ungesättigten Charakter der Dreiringverbindungen dienen, was im Falle des formal gesättigten Kohlenwasserstoffs Cyclopropan die Reaktivität gegenüber Elektrophilen erklärt. In beiden Modellen wird die C–H Bindung durch  $sp^2$ -Hybridorbitale der C-Atome erzeugt. Die Bindungsverhältnisse in den Dreiringheterocyclen Oxiran oder Aziridin sind mit der Theorie von WALSH und COULSON unter Berücksichtigung der erhöhten Elektronegativität des Heteroatoms und der daraus resultierenden Abnahme der Elektronendichte im Inneren des Rings sowie der geringeren Reaktivität gegenüber Elektrophilen vereinbar.<sup>[14]</sup>

### 1.1.2. Aziridine als Monomere in der makromolekularen Chemie

Im Zuge der sich zu Beginn des letzten Jahrhunderts sprunghaft entwickelnden Chemie polymerer Verbindungen wurden gegen Mitte der 1930er Jahre erstmals international Patentschriften der IG Farbenindustrie AG zur Darstellung von Polyethylenimin (PEI) veröffentlicht.<sup>[15–18]</sup> Bereits im Jahr 1944 wurden erstmals mechanistische Untersuchungen über die Di- und Polymerisierung von Aziridinen publiziert.<sup>[19–21]</sup> Es folgten Untersuchungen über die Ringöffnungskinetik des Aziridins, wobei HAMANN einen Ionenkettenmechanismus postulierte.<sup>[22,23]</sup> Die sowohl durch Brønsted- als auch durch Lewis-Säuren mögliche Polymerisation von Aziridin zu Polyethylenimin führte zur Einführung kommerziell erhältlicher Polymere, wie z. B. POLYMIN® oder LUPASOL® (Fa. BASF), die unter anderem als Haftvermittler für Lacke und Klebstoffe sowie als Papierchemikalie zur Retention, Entwässerung und Veredelung eingesetzt werden.

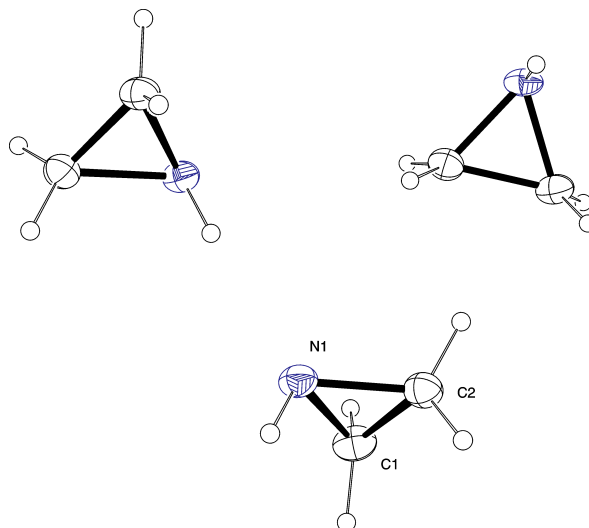


**Schema 1.1:** Polymerisationsreaktion von Ethanolaziridin (1) durch  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (2) zu Polyethanolamin (3).

Schema 1.1 zeigt die durch  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (2) initiierte Polymerisation von Ethanolaziridin (1) zu Polyethanolamin (3). Es besteht auch die Möglichkeit, Aziridin mit anderen Monomeren, wie beispielsweise CO und  $\text{CO}_2$  zu Copolymeren zu polymerisieren und zu Polypeptoiden umzusetzen.<sup>[24]</sup> DARENSBOURG *et al.* berichten über die  $[\text{CoCH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CO})_3\text{PR}_3]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *o*-Tolyl) initiierte Copolymerisation von Aziridin unter verschiedenen Drücken CO (17 – 69 bar) zu Polyurethanen.<sup>[25]</sup> KAYAKI und IKARIYA synthetisierten Copolymere aus Aziridin und  $\text{CO}_2$  in superkritischem  $\text{CO}_2$ .<sup>[26]</sup> Darüber hinaus kann lineares PEI mit Terephthaldialdehyd zu stark quervernetzten Polymeren, die auch als Ultra-Harze bezeichnet werden, umgesetzt werden.<sup>[27]</sup> Auch biochemische Anwendungen des als DNA-Träger eingesetzten Polyethylenimins sind bekannt. Hierbei können durch säurekatalysierte Copolymerisation des Aziridins mit wasserlöslichen Chitinderivaten neue, weniger cytotoxische, biokompatible Copolymere erhalten werden.<sup>[28]</sup>

### 1.1.3. Aziridine - Spektroskopische Untersuchungen

Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen konnten das IR-Spektrum von Aziridin vollständig zugeordnet und etliche substituierte Derivate, wie z. B. *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin (**aeaz**), schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[29–32]</sup> Die Dreiringstruktur des Aziridins wurde darüber hinaus durch NMR-Spektroskopie, Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung intensiv untersucht.<sup>[33–39]</sup> Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über experimentell und theoretisch bestimmte Bindungslängen und Bindungswinkel im Aziridin-Grundkörper.<sup>[40]</sup>



**Abbildung 1.1:** Röntgenstrukturanalyse des Aziridins (**a**) - dargestellt ist die kleinste asymmetrische Einheit mit drei Aziridinmolekülen<sup>[40]</sup>.

**Tabelle 1.1:** Vergleich ausgewählter durch Röntgenstrukturanalyse (RSA), Mikrowellenspektroskopie (MW), Gasphasen Elektronenbeugung (ED) und theoretische Berechnung auf MP2/6-31+G\* Niveau bestimmte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Aziridins<sup>[33–39]</sup>.

	RSA <sup>[a]</sup>	MW	ED	MP2/6-31+G*
C–C [Å]	1.462(2)	1.481(1)	1.48(1)	1.471
C–N [Å]	1.467(2)	1.475(1)	1.49(1)	1.449
C–C–N [°]	60.1(1)	59.86(1)	60.2	59.5
C–N–C [°]	59.8(1)	60.25(1)	59.6	61.0

[a] Mittelwerte aus drei unabhängigen Molekülen in der kleinsten asymmetrischen Einheit

Im Jahr 1997 gelang MITZEL *et al.* schließlich die kristallographische Charakterisierung des Aziridin-Grundkörpers bei tiefen Temperaturen.<sup>[40]</sup> Die kleinste asymmetrische Einheit der Aziridinfestkörperstruktur ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Theoretische Untersuchungen des Aziridins und anderer kleiner Ringe, vor allem hinsichtlich Bindungsverhältnissen und Ringspannungsenergien, sind Gegenstand aktueller Forschung. Letztlich kann durch Berechnung der Ringspannung die Reaktivität einer Verbindung gegenüber Ringöffnungsreaktionen abgeschätzt werden. Ferner sind theoretische Berechnungen ein wertvolles Werkzeug bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse und intrinsischen Stabilität einer Verbindungsklas-

se. An dieser Stelle soll vor allem auf quantenchemische Berechnungen zu Ringspannungen, Stickstoff Inversionsbarrieren in Aziridin und Bindungsverhältnissen in Dreiringen hingewiesen werden.<sup>[7,41–45]</sup> Von besonderem Interesse sind seit der erstmaligen Darstellung gespannter cyclischer Verbindungen die Ringspannungsenergien. Die experimentelle Bestimmung erfolgt durch Vergleich der Verbrennungswärmen gespannter und der als spannungsfrei betrachteter cyclischer Verbindungen. Die Berechnung von Ringspannungen gelingt darüber hinaus durch Addition thermochemischer Gruppeninkrementwerte durch quantenchemische Berechnungen unter Verwendung isodesmischer oder homodesmischer Reaktionsschemata sowie durch *ab initio* Energieberechnungen eines gespannten Moleküls und des Referenzmoleküls unter Berücksichtigung der Fragmentenergiewerte, durch die sich beide Spezies voneinander unterscheiden.<sup>[42,43]</sup> In Tabelle 1.2 sind einige von DUDEV und LIM berechnete Ringspannungsenergien cyclischer Verbindungen aufgelistet.<sup>[42]</sup> Als Referenzmolekül dient jeweils der als frei von Ringspannung referenzierte entsprechende Sechsring. Vergleichbare Berechnungen, die die entsprechenden Sechsringe als nicht spannungsfrei erachten, verwenden offenkettige *all-trans* Referenzverbindungen und berechnen entsprechend höhere Ringspannungswerte.<sup>[42]</sup>

**Tabelle 1.2:** Vergleich der von Dudev und Lim berechneten Ringspannungen [kcal/mol] einiger cyclischer Verbindungen [a] mit experimentell bestimmten Werten<sup>[42]</sup>.

	HF/6-31+G*	MP2/6-31+G*	Experiment
Cyclopropen	58.0	55.9	55.5
2 <i>H</i> -Azirin	–	37.5	–
2 <i>H</i> -3-Phenylazirin	–	34.6	–
Cyclopropan	27.6	27.7	27.5
Oxiran	28.9	26.6	26.3
Aziridin	28.0	27.7	26.7
Cyclobutan	25.8	26.5	26.5
Cyclobuten	31.8	31.4	28.7
Oxetan	24.3	25.3	24.7
Azetidin	24.5	25.4	25.2
Cyclopentan	5.9	6.4	6.2
Cyclopenten	4.7	4.7	4.4
Tetrahydrofuran	4.1	4.7	5.4
Pyrrrolidin	4.3	5.4	5.8

[a] Als Referenzmoleküle dienen als spannungsfrei definierte Sechsringe

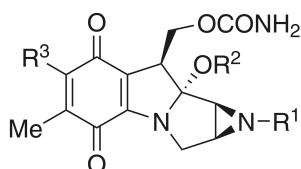
Die Spannungsenergien spiegeln die in Dreiringen durch Winkelspannung enthaltene Energie wider. Diese lässt sich leicht aus dem BAEYER'schen Ringspannungskonzept, aber auch durch andere schwächere repulsive Wechselwirkungen, wie z. B. der ekliptischen Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung vicinaler Alkylgruppen, der sogenannten PITZER-Spannung erklären. Ringspannungen ermöglichen Rückschlüsse auf die Reaktivität der entsprechenden Verbindung.<sup>[7]</sup> Aus der Winkelspannung ergibt sich außerdem eine erhöhte Stickstoffinversionsbarriere im Vergleich zu Ammoniak. Ein weiterer Grund für die vergrößerte Inversionsbarriere ist in der starken Stabilisierung des HOMO-Molekülorbitals durch einen pyramidalisierten Stickstoff zu sehen. Die Stickstoffinversionsbarriere beträgt nach Berechnungen von DE PAZ und YANEZ 20.9 kcal/mol im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert von

19.1 kcal/mol.<sup>[41]</sup> Die Inversionsbarriere des Ammoniaks beträgt im Vergleich 5.2 kcal/mol. Die erhöhte Energiebarriere wird also hauptsächlich durch die erschwerte Aufweitung des Valenzwinkels des Dreiringstickstoffs erzwungen. Für eine Trennung optischer Antipoden ist aber auch diese Barriere nicht ausreichend. Eine für die Trennung ausreichende Stabilität gegenüber der Stickstoffinversion liegt vor, wenn die Isomeren mehrere Stunden stabil sind, was bei einer Aktivierungsenergie von mehr als 23 kcal/mol der Fall ist. Hier wird deutlich, dass Ammoniak und einfach substituierte Amine durch ihre niedrige Inversionsbarriere keine stabilen Isomere liefern können. Wie aber die experimentellen und theoretisch berechneten Inversionsbarrieren zeigen, hebt die Winkelspannung in Dreiringen die Barriere bis nahe an die Trenngrenze. Durch elektronenziehende Substituenten, die einen stabilisierenden Effekt, also einen größeren energetischen Abstand zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Stickstoffatomen ausüben, ist die Trennung stabiler Invertomere, wie von ESCHENMOSER und BROIS berichtet möglich.<sup>[46–48]</sup> Ferner erweisen sich neben den bereits zitierten experimentell fundierten Zuordnungen der Aziridinschwingungsbanden auch simulierte Schwingungsspektren und deren Bandenzuordnung als wertvoll.<sup>[44,49–51]</sup> Die vollständige Zuordnung der Schwingungsspektren mehrfach substituierter Aziridine ist ohne theoretische Berechnungen nur schwer vorstellbar.

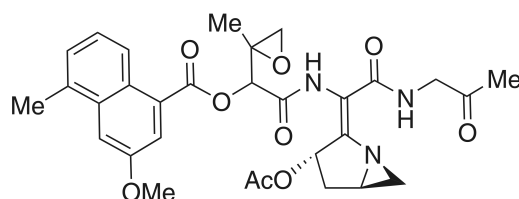
#### 1.1.4. Biologische Aktivität natürlicher und synthetischer Aziridinverbindungen

Aziridine finden in der organischen Synthese breite Anwendung als Synthone von Peptiden und als wichtiges Strukturelement in Naturstoffen und synthetischen Pharmazeutika.<sup>[52–55]</sup> Auch in der Medizin finden Aziridinderivate als Östrogen-Rezeptoren, Antibiotika, Antitumor-Pharmazeutika und Testsubstanzen bei Tierversuchen Verwendung.<sup>[56–59]</sup> Der Aziridin-Grundkörper  $C_2H_4NH$  weist erbgutverändernde Eigenschaften auf.<sup>[60,61]</sup> Durch Ringöffnungsreaktionen nucleophiler primärer Aminogruppen, wie sie beispielsweise in den Purin- und Pyrimidin-Basen Adenin, Guanin und Cytosin der DNA zu finden sind, kann es zur Alkylierung und Vernetzung dieser funktionellen Gruppen kommen. Die von diesen Verbindungen hervorgerufenen Erbgutschäden führen meist zur Apoptose der geschädigten Zelle. Diese Eigenschaft wird in einigen Naturstoffen und synthetischen Pharmazeutika mit Aziridinringsystemen in der Medikation von Krebserkrankungen ausgenutzt.<sup>[62–65]</sup> Im Gegensatz zum Aziridin-Grundkörper muss hierbei folglich ein möglichst selektiver Wirkungsmechanismus in den Tumorzellen gegenüber gesunden Zellen begünstigt sein. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Naturstoffe gehören die Mitosane.

Mitomycin A, B, C, Porfiromycin und Mitomycin können durch Extraktion aus Pilzen der Gattung *Streptomyces caespitosus* und *Streptomyces verticillatus* gewonnen werden.<sup>[62,66]</sup> Einige Verbindungen dieser Naturstoffklasse sind in Abbildung 1.2 gezeigt. Mitomycin C (**3**) findet als Antitumormedikament in der Chemotherapie Anwendung. Eine weitere Klasse von Aziridinnaturstoffen stellen die Azinomycine dar. Diese natürlich auftretenden Metaboliten konnten aus *Streptomyces griseofuscus* isoliert werden und wurden erstmals von NAGAOKA *et al.* auf ihre cytotoxische Wirkung und ihre Struktur untersucht.<sup>[67]</sup> Azinomycine A (**8**) ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Die cytotoxische Wirkung der Mitomycin-Naturstoffe beruht nach enzymatischer Reduktion oder Protonierung des Naturstoffs im Organismus auf der leichten Ringöffnung des Aziridinheterocyclus durch Nucleophile.<sup>[68–71]</sup> Ferner kann die



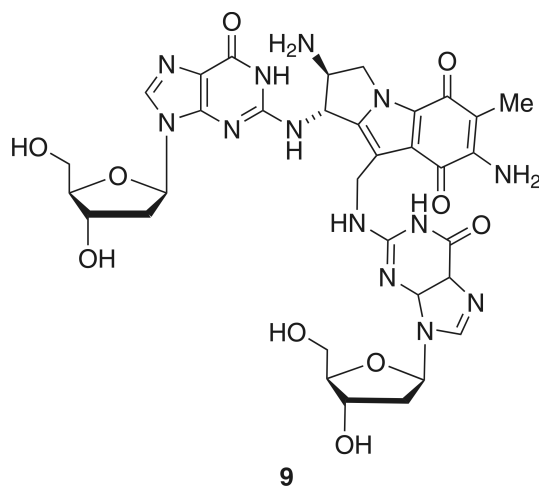
Mitomycin A (**4**)  $R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = OMe$   
 Mitomycin B (**5**)  $R^1 = Me, R^2 = H, R^3 = OMe$   
 Mitomycin C (**6**)  $R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = NH_2$   
 Porfiromycin (**7**)  $R^1 = Me, R^2 = Me, R^3 = NH_2$



Azinomycin A (**8**)

**Abbildung 1.2:** Cytotoxisch wirksame Aziridinnaturstoffe Mitomycin A, B, C, Porfiromycin und Azinomycin A (**4 – 8**)<sup>[73]</sup>.

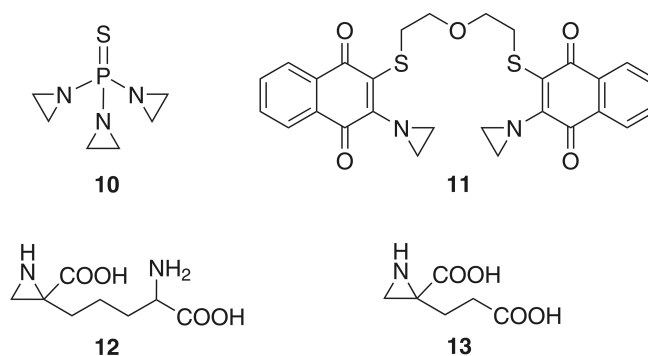
weniger reaktive Carbamatgruppe der Mitomycine nach nucleophilem Angriff der Aminogruppe von Guanosin substituiert werden. Die daraus resultierende Schädigung des Erbguts durch Kreuzvernetzung komplementärer DNA-Stränge kann letale Zellschäden hervorrufen. Die Verknüpfung zu einer Vielzahl von DNA-Addukten konnte sowohl *in vitro* als auch *in vivo* nachgewiesen werden.<sup>[72]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das von TOMASZ *et al.* isolierte, durch ein Mitomycin C Molekül verknüpfte Guanosin-Nukleosiddimer **9**.<sup>[73]</sup>



**Abbildung 1.3:** Mitomycin C verbrücktes dG-dG Dimer (**9**)<sup>[73]</sup>.

Neben den Aziridinmetaboliten verschiedener Pilzgattungen sind auch synthetische Aziridin-derivate mit enzymhemmender und cytotoxischer Wirkung, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, bekannt. Das synthetische ThioTEPA (**10**), ein Thiophosphoramid mit alkylierender Wirkung, wird seit über 50 Jahren als cytotoxisch aktives Medikament klinisch eingesetzt.<sup>[72]</sup>

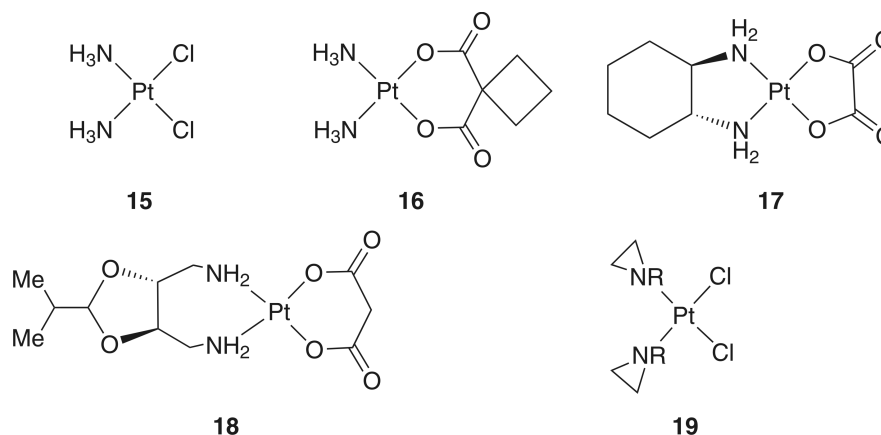
Das Aziridinderivat AZ-1 (**11**) mit dem aus den Miotsanen bekannten Aziridinylbenzochinon-gerüst zeigt cytotoxische Aktivität gegenüber Krebszellen, während die Aziridin-2-Carbon-



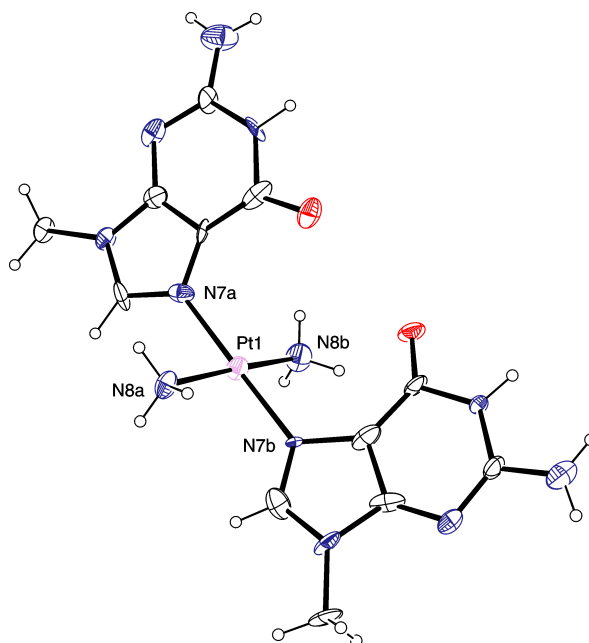
**Abbildung 1.4:** Cytotoxisch aktive synthetische Aziridinderivate **10** – **13**<sup>[72,74–76]</sup>.

säuren 2-(4-Amino-4-carboxybutyl)aziridin-2-carbonsäure (**12**) und 2-(2-Carboxyethyl)-aziridin-2-carbonsäure (**13**) Hemmstoffe von DAP-Epimerase bzw. Glutamat-Racemase darstellen.<sup>[74–76]</sup> Weitere Arzneimittel mit cytostatischer Wirkung sind 5-(Aziridin-1-yl)-2,4-dinitrobenzamid und Triethylenmelamin. Auch hier beruhen die cytotoxischen Eigenschaften auf der DNA-alkylierenden Wirkung des Aziridinrings.<sup>[77–79]</sup> Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes von Cisplatin (**7**) sowie der Mitomycinnaturstoffe in der Chemotherapie einiger Tumorerkrankungen wurden Übergangsmetall-Komplexe einiger Mitomycinderivate dargestellt, um die cytotoxische Aktivität selektiv zu verbessern. Die bereits 1986 von REMERS *et al.* durchgeführten Tests zeigten jedoch bei den isolierten Zink(II)-, Kupfer(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen keine erhöhte Wirksamkeit gegenüber den nicht komplexierten Mitomycinderivaten.<sup>[80]</sup> FIALLO *et al.* postulierten durch CD- und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopische Untersuchungen eines Mitomycin C-Palladium(II)-Komplexes eine zweizählige Koordination des Naturstoffs über die Amin-N-Atome des Drei- und Fünfringes in Lösung.<sup>[81]</sup> Nicht nur in Kombination mit bekannten Cytostatika stellen bioaktive tumorhemmende Metallverbindungen ein aktuelles und anwendungsbezogenes Forschungsgebiet dar. In diesem Zusammenhang sind vor allem Platinverbindungen, wie in Abbildung 1.5 dargestellt, zu nennen. Verschiedene Platinverbindungen sind heute in klinischen Therapieschemata etabliert. Rund jedes zweite Therapieschema, das bei Tumorerkrankungen angewendet wird, enthält eine Platinverbindung. Der weltweite Umsatz lag bei circa drei Mrd. Euro im Jahr 2006. Die beiden bekanntesten cytostatisch wirksamen Verbindungen Cisplatin und Carboplatin sind bei zahlreichen Tumorerkrankungen wirksam. Neuere Entwicklungen, wie z. B. des Oxaliplatins (Eloxatin®), ermöglichen auch die Behandlung bisher durch Cisplatin nicht therapierbarer Tumorerkrankungen, wie z. B. Dickdarmkarzinome.<sup>[82]</sup> Die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Platinverbindungen ist also weiterhin von großem Interesse und Gegenstand aktueller Forschung. Neue Entwicklungen in diesem Forschungsbereich sind vielversprechend. Untersuchungen zur Aufklärung des Wirkmechanismus der Platin-Komplexe lassen die Bildung von *Interstrand*-DNA- und hauptsächlich *Intrastrand*-DNA-Addukten vermuten, wobei nach *intravenöser* Verabreichung der in wässriger NaCl-Lösung gelösten Komplexe zumindest teilweise durch Koordination an ein Serumprotein, wie Albumin, Haemoglobin, Metallothionein, Ubiquitin oder Myoglobin, gebunden wird.<sup>[82,83]</sup> Die DNA-Koordination im Zellkern erfolgt bevorzugt über das N7 Atom des Guanins, wie in der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes *trans*-[Diammin-*bis*(9-methylguanin)-platin(II)]*bis*(trifluormethansulfonat) (**14**) in Abbil-

Abbildung 1.6 zeigt. Diese Position bietet die höchste Donorelektronendichte in der DNA-Helix und wird zusätzlich nach Koordination durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Donor Amminligand des Platins und dem Akzeptor Sauerstoff eines Guaninmoleküls stabilisiert.<sup>[84,85]</sup>



**Abbildung 1.5:** Tumorhemmende Platin(II)-Komplexe Cisplatin (**15**), Carboplatin (**16**), Oxaliplatin (**17**), Heptaplatin (**18**), *cis*-[Bis(Aziridin)-dichlorido-platin(II)] (**19**)<sup>[82]</sup>.

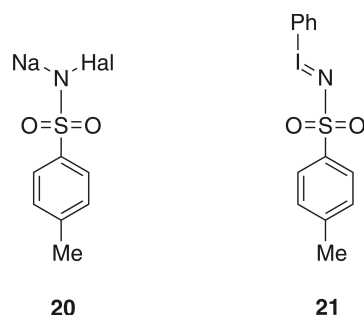


**Abbildung 1.6:** Molekülstruktur von *trans*-[Diammin-*bis*(9-methylguanin)-platin(II)]*bis*(trifluormethansulfonat) (**14**) (Trifluormethansulfonat-Anionen und Wassermoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt)<sup>[84]</sup>.

Ferner konnten auch Aziridin-Komplexe des Typs *cis*-[Bis(Aziridin)-dichlorido-platin(II)] (**19**) dargestellt und auf ihre cytotoxische Aktivität hin überprüft werden. Toxikologische Untersuchungen zeigten eine höhere Selektivität bei Variation der Aminliganden bei nahezu gleicher bzw. etwas abgeschwächter Aktivität.<sup>[86]</sup> Im Verlauf der Ergebnisdiskussion dieser Arbeit werden ausgewählte Untersuchungen zur biologischen Aktivität einiger Aziridin-Komplexe, die von BUDZISZ *et al.* durchgeführt wurden, vorgestellt, und mit strukturell ähnlichen Komplexen verglichen.

### 1.1.5. Ausgewählte Aziridin-Synthesen

Die Aziridinsynthesen von GABRIEL, WENKER und APPEL, ausgehend von  $\beta$ -Aminoalkoholen sind heute Teil des Repertoires an Namensreaktionen der organischen Chemie.<sup>[1,2,87–89]</sup> Üblicherweise wird der Aziridingrundkörper sowie einige alkyl- und arylsubstituierte Derivate durch die WENKER-Reaktion dargestellt.<sup>[87]</sup> Die Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Ethanolamin führt unter Dehydrierung zu cyclischen Ethylammoniumsulfateestern. Unter Zugabe von Kaliumhydroxid scheidet sich eine zweite leicht trennbare organische Aziridinphase ab. Die Darstellung von *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin und *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin erfolgt nach BECK und BOBKA durch Umsetzung von Aziridin mit  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuCl}_2$ .<sup>[90,91]</sup> Der unter starker Wärmeentwicklung entstehende Komplex [*Tris*(*N*-(2-Aminoalkyl)aziridin)kupfer(II)]dichlorid wird in wässriger Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  versetzt, und nach Fällung und Filtration von  $\text{CuS}$  kann das Produkt durch Vakuumdestillation abgetrennt und gereinigt werden. Diverse moderne Aziridinsynthesen, die auch Zugang zu optisch aktiven Aziridinen bieten, wurden seit WENKER und GABRIEL, meist mit der Zielsetzung, neue pharmakologisch nutzbare Substanzen zu synthetisieren, entwickelt.<sup>[92–94]</sup> Besonders hervorzuheben ist die elektrochemische Aziridinierung von Olefinen an Platinelektroden. Bei der von YUDIN *et al.* vorgestellten Synthese erfolgt an der Anode die oxidative Aziridinierung, während die Protonen kathodisch zu Wasserstoff reduziert werden.<sup>[93,95]</sup> Als Stickstoffquelle dient *N*-Aminoisindolin-1,3-dion. Eine diastereoselektive Aziridinsynthese stellt die als Namensreaktion bekannte STAUDINGER-Reaktion dar. Durch das nucleophile Azid-Anion wird ein Oxiranring geöffnet und zum  $\beta$ -Azidoethanolderivat umgesetzt. Trialkyl- oder Triarylphosphan bilden *in situ* ein Oxazaphospholidin, das durch thermische Phosphoran-Eliminierung weiter mit hoher Diastereoselektivität zu Aziridinderivaten reagiert.<sup>[92,96]</sup> Ein in den letzten Jahren intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet ist die substöchiometrische oder katalytische Aktivierung der Doppelbindung. Als Katalysatoren dienen hierbei verschiedene Übergangsmetall-Komplexe oder Übergangsmetallsalze, wie z. B. Cobalt(III)-, Mangan(II)-, Eisen(III)- und Ruthenium(II)-Porphyrin-Komplexe oder Kupfer(I/II)-Salze bzw. Rhodium(II)-Komplexe, die bei Verwendung chiraler Auxiliare oder chiraler Komplexe die stereoselektive Synthese von funktionalisierten Aziridinen ermöglichen.<sup>[97–105]</sup>



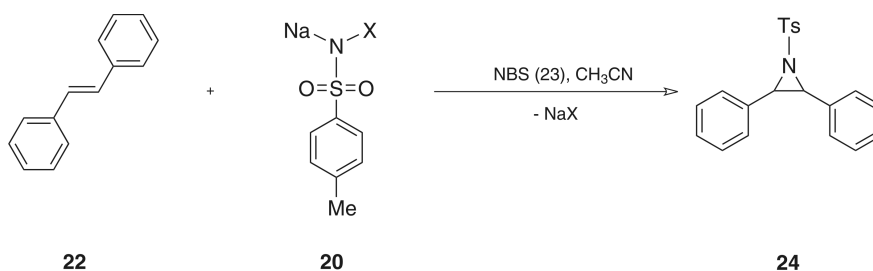
**Abbildung 1.7:** Stickstoffquellen Halogenamin-T (**20**) und *N*-Tosylimidophenyliodinan (**21**) für die Aziridinierung von Olefinen<sup>[97,108]</sup>.

Alternativ kann ohne Kontrolle der Stereochemie auch *N*-Bromosuccinimid,  $\text{HBr}_3/\text{Pyridin}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$  oder  $\text{I}_2$  zur Aktivierung der olefinischen Doppelbindungen verwendet werden.<sup>[106–109]</sup> Als Stickstoffquellen dienen vor allem Sulfonamide und Sulfonimidoiodinane, wie z. B. Halogen-



amin-T-Derivate (**20**) oder *N*-Tosylimidophenylodinan (**21**) (siehe Abbildung 1.7).

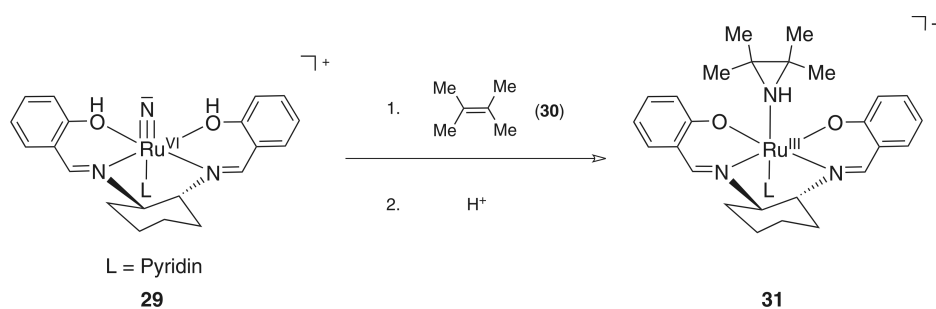
JACOBSEN *et al.* gelang es darüber hinaus, Aziridine aus Iminen unter Verwendung von Carbenoiden oder Fischer-Carben-Komplexen unter [2 + 1]-Addition des Carbenliganden an das Imin darzustellen.<sup>[110,111]</sup> Aus metallorganischer Sicht ist die zu der von JACOBSEN *et al.* publizierten Carbenaddition an Imine analoge Reaktion von Imido- und Nitridoübergangsmetall-Komplexen mit Olefinen von Bedeutung. Erstmals wurde diese Aziridindarstellung von HILLHOUSE *et al.* durchgeführt.<sup>[112]</sup> Schema 1.3 zeigt die Aziridinierung von Ethen (**26**) durch den Imido-Nickel(0)-Komplex **25** zu *N*-(2,6-diisopropylphenyl)aziridin (**27**) mit einer Ausbeute von 58 % und den  $\eta^2$ -Ethen-Nickel(0)-Komplex (**28**). Eine vergleichbare Synthese wurde von LAU *et al.* beschrieben und ist in Schema 1.4 dargestellt.<sup>[113]</sup> Durch einen Salenruthenium(VI)nitrido-Komplex (**29**) konnte Tetramethylethen (**30**) aziridiniert werden und der entstandene Aziridin-Komplex (**31**) durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Freisetzung des am Stickstoff unsubstituierten Aziridins wird durch Reduktion des entstandenen Ruthenium(III)-Komplexes mit Zinkamalгам und nach Zugabe von zwölf Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  erreicht.



**Schema 1.2:** Aziridinierung von *trans*-Stilben (**22**) durch Chloramin-T/Bromamin-T (**20**) und NBS (**23**)<sup>[108]</sup>.



**Schema 1.3:** Aziridinierung von Ethen (**26**) durch den [1,2-Bis(Di-*tert.*-butylphosphan)ethan-(*N*-(2,6-diisopropylphenyl)imido-nickel(0))-Komplex (**25**)<sup>[112]</sup>.



**Schema 1.4:** Aziridinierung von Tetramethylethen (**30**) durch den [Nitrido-Salen-ruthenium(VI)]Komplex **29**<sup>[113]</sup>.

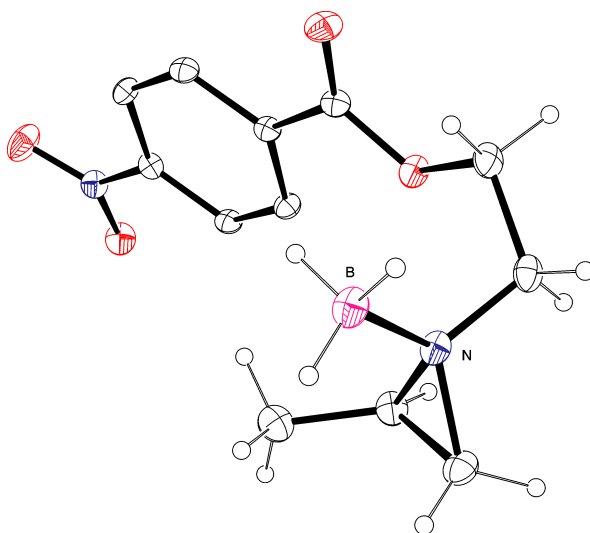
### 1.1.6. Aziridine in der Organometall- und Koordinationschemie

Aziridine als heterocyclische sekundäre oder tertiäre Amine binden, wie für Aminliganden üblich, über das freie Elektronenpaar am Stickstoff als  $\sigma$ -Donor-Liganden an Lewis-Säuren und bilden meist stabile Komplexe.<sup>[114]</sup> Die Orbitalbetrachtung des Aziridins nach WALSH lässt aber auch schwache  $\pi$ -Donor-Eigenschaften neben der für aliphatische Amine typischen  $\sigma$ -Donor-Eigenschaft zu.<sup>[13]</sup> So konnten BECK *et al.* durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Monoaziridinpentacarbonylwolfram(0)-Komplexen diese Eigenschaft anhand der Verschiebung der Streckschwingung des *trans* zum Aziridin ständigen CO-Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu nicht cyclischen aliphatischen Aminen belegen.<sup>[91]</sup> Im Fall der  $\pi$ -Donor-Eigenschaften kann ein besetztes antisymmetrisches Walsh-Orbital mit einem Metall-*d*-Orbital in Wechselwirkung treten. Die Koordination des Aziridins ermöglicht darüber hinaus protonen- oder nucleophilinduzierte Ringöffnungsreaktionen ohne die Polymerisation zu Polyethylenimininen, wie sie beispielsweise bei der Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  eintritt.<sup>[91]</sup> Erstmals wird die Synthese eines Metall-Aziridin-Komplexes im Jahr 1956 von JONES *et al.* in Form eines instabilen Uran(V)-Aziridin-Komplexes postuliert.<sup>[115]</sup> Die erstmalige Synthese eines Aziridin-Komplexes gelang HIEBER *et al.* im Jahr 1958. Die Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  in Petrolether mit Aziridin führt unter Valenzdisproportionierung zu  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-_2$ .<sup>[116]</sup>

In den darauf folgenden Jahren konnten etliche Aziridin-Komplexe unter anderem von EDWARDS *et al.* durch Umsetzungen mit Übergangsmetallsalzen synthetisiert werden.<sup>[117–120]</sup> Die ersten elektronen- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen einiger Aziridin-Komplexe wurden von FRITZ *et al.* und später von KISER und LAPP durchgeführt.<sup>[114,121]</sup> Im Jahr 1969 konnten EDWARDS *et al.* über die erste Röntgenstrukturanalyse eines *Tetrakis*-Aziridin-Komplexes  $[\{\text{RhI}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_4\}\text{I}]$  berichten.<sup>[122]</sup> Es folgten etliche Veröffentlichungen über Aziridin-Komplexe als  $\sigma$ -Donor-Liganden.<sup>[123–135]</sup> Bemerkenswert sind hierbei die von BECK *et al.* erstmals dargestellten und charakterisierten neutralen Aziridin-Komplexe aus den Hexacarbonylen von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) durch photochemische bzw. thermische Aktivierung sowie die Kupfer(II)-vermittelte Templatreaktion von Aziridin zu *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin (**aeaz**).<sup>[91]</sup> 1971 wurden von FRITZ und HIERL erstmals 1-(2-Aminoethyl)aziridin-Komplexe NMR-spektroskopisch untersucht und auch erste Mechanismen zur metallvermittelten Dimerisierung vorgeschlagen.<sup>[136]</sup> Auch BECK *et al.* und KRINNINGER diskutierten mögliche Dimerisierungs- und Ringöffnungsmechanismen.<sup>[91,137,138]</sup> Darüber hinaus konnten BECK *et al.* und VON BECKERATH durch Umsetzung von Cyclopentadienylcarbonyl-metallhydriden und -chloriden mit Aziridinen  $\beta$ -Aminoacylchelat-Komplexe isolieren.<sup>[91,139–142]</sup> Durch nucleophilinduzierte Ringöffnungsreaktion des Aziridins und anschließenden nucleophilen Angriff an einem CO-Liganden erfolgt die Bildung der Aminoacylchelat-Komplexe nach dem Mechanismus der asymmetrischen Induktion (siehe Schema 1.5). ANGELICI *et al.* publizierten erstmals die Reaktion von Carbonyl-Komplexen mit Aziridinen unter Halogenidkatalyse zu cyclischen Carbenliganden.<sup>[143,144]</sup> Heterocyclische Carbenliganden können außerdem durch die von MICHELIN *et al.* beschriebene Reaktion von Palladium(II)- und Platin(II)-Isonitril-Komplexen mit Aziridinen sowie Oxiranen und Thiiranen erhalten werden.<sup>[145]</sup> Im Allgemeinen ist die Funktionalisierung des Aziridin-Gerüsts in 1- oder

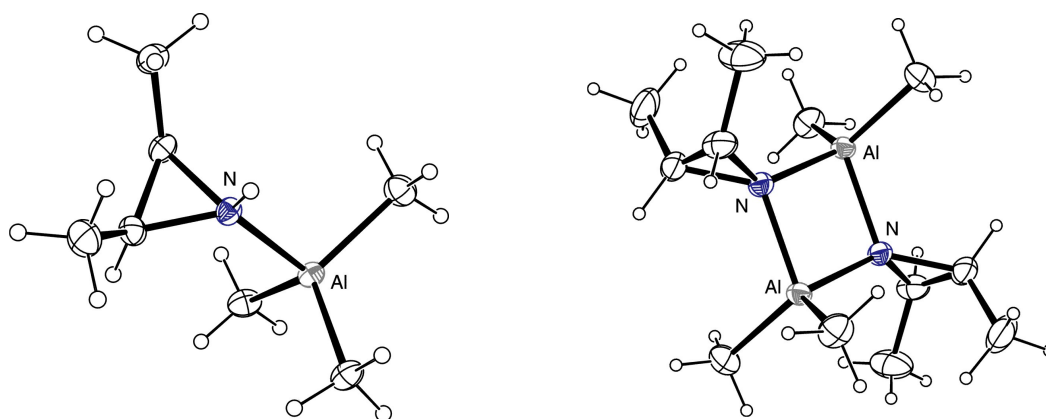
2- und 3-Position in etlichen Veröffentlichungen dokumentiert, aber auch Gegenstand aktueller Forschung. Die funktionalisierten Aziridine, wie 2-Aminomethylaziridin, 2,2-Dimethyl-3-phenyl-3-allylaziridin, 1-Allylaziridin, 1-(*tert.*-Butyl)-2-benzoylaziridin und Aziridin-2-carboxylate konnten nach Komplexierung an Übergangsmetalle durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.<sup>[146–156]</sup> Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür lieferten SCHWESINGER *et al.* durch die Synthese des dreizähligen Liganden  $C_6H_6N_3H_3$ . Diese Verbindung ist in ihren Komplexierungseigenschaften den Cyclenliganden ähnlich. Es konnte u. a. ein Cobalt(III)-Komplex mit zwei  $C_6H_6N_3H_3$  Liganden dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[157,158]</sup>

Aziridin-Komplexe der Hauptgruppenmetalle sind im Gegensatz dazu nur wenig erforscht. Ausnahmen sind die Umsetzungen von Blei(II)chlorid und -nitrat mit Aziridin durch EDWARDS *et al.* und die Umsetzungen von Boranen, Gallan und Trimethylaluminium mit Aziridin.<sup>[117,159–162]</sup> Im Jahr 1969 gelang RINGERTZ die Kristallisation eines  $BH_3$ -Aziridin Addukts, der erste röntgenographische Nachweis eines Hauptgruppen Lewis-Säure-Aziridin-Addukts. In Abbildung 1.8 ist die Molekülstruktur eines von VEDEJS *et al.* nach Aziridinfunktionalisierung röntgenographisch charakterisierten Boran-Aziridin-Addukts **32** dargestellt.<sup>[162]</sup>



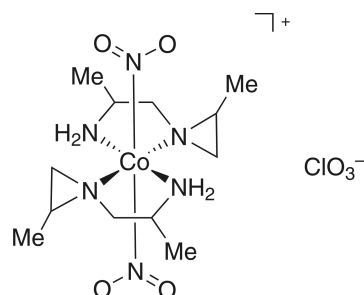
**Abbildung 1.8:** Molekülstruktur eines  $BH_3$ -Aziridin Lewis-Säure-Base Addukts **32** im Kristall<sup>[162]</sup>.

Kurz darauf konnten ein dreikerniger Aluminium(III)-Aziridinamid-Komplex  $[C_{12}H_{30}Al_3N_3]$  und im Jahr 1972 der dreikernige Galliumhydridoaziridinamid-Komplex  $[C_6H_{18}Ga_3N_3]$  isoliert und durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.<sup>[159,160]</sup> Zinnorganische Aziridin-Komplexe wurden von BISHOP *et al.* durch  $^{119}Sn$ -Mössbauerspektroskopie untersucht.<sup>[161]</sup> Aktuelle Beiträge zur Hauptgruppenkoordinationschemie der Aziridine lieferten im Jahr 2003 GAL *et al.*. Die Reaktion von  $AlMe_3$  mit *cis*-2,3-Dimethylaziridin wurde untersucht, wobei gemäß Röntgenstrukturanalyse die Entstehung des monomeren Lewis-Säure-Base Addukts **33** bewiesen wurde. Durch thermische Aktivierung unter Methaneliminierung gelang ferner die Isolierung eines zweikernigen Aziridinamido-Aluminium(III)-Komplexes **34** (Abbildung 1.9).<sup>[163]</sup>



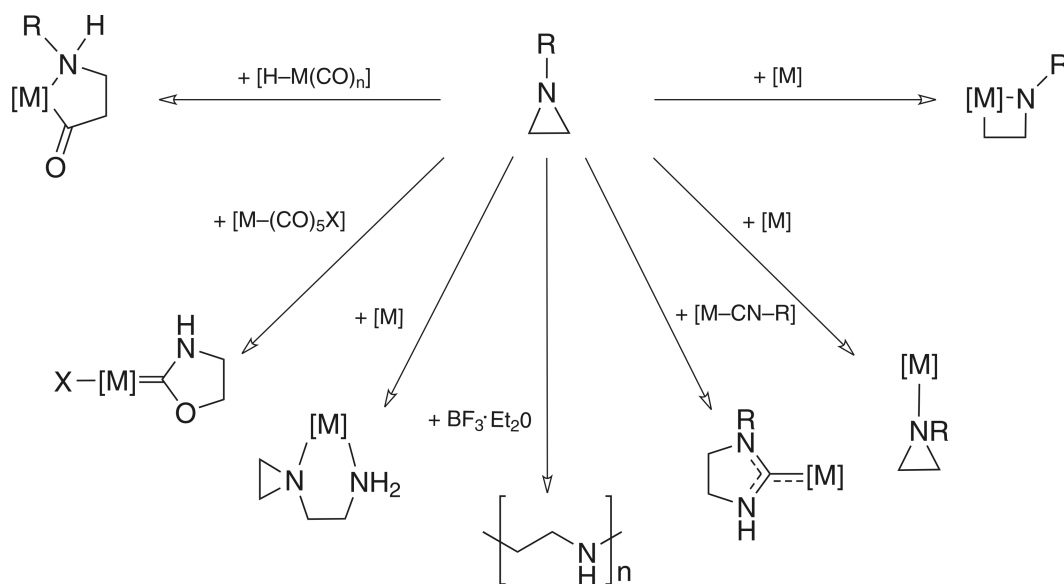
**Abbildung 1.9:** Molekülstruktur von [2,3-Dimethylaziridin-trimethyl-aluminium(III)] (**33**) und [Bis( $\mu_2$ -2,3-Dimethylaziridinamido)-tetramethyl-dialuminium(III)] (**34**)<sup>[163]</sup>.

Aziridinschiffbase-Chelatliganden mit der Eigenschaft, *spin-crossover*-Übergänge in Fe(III)-Komplexen zu ermöglichen, konnten durch HENDRICKSON *et al.* dargestellt werden.<sup>[164–166]</sup> ABEL *et al.* synthetisierten und charakterisierten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse Methylenaziridin-tetracarbonyl-mangan(I)-Komplexe.<sup>[167,168]</sup> Vergleicht man das komplexchemische Verhalten der isoelektronischen Oxirane und Thiirane mit dem der Aziridine, unterscheidet sich die Chemie bis auf wenige Ausnahmen deutlich voneinander. Die Koordinationschemie der O- und S-Dreiringe wird vom zweifachen Bruch der C–X-Bindung (X = O, S) bestimmt und führt zur Bildung von Oxo- und Thio-Komplexen.<sup>[169,170]</sup> Ein vergleichbares Reaktionsverhalten der Aziridine ist in diesem Zusammenhang nur die von MAYER *et al.* dokumentierte Reaktion eines Phosphan-Wolfram(II)-Komplexes mit Aziridinen. Bei dieser Reaktion sollen nach Phosphansubstitution und Koordination des Aziridins durch Etheneliminierung aus dem Aziridinheterocyclus Imido-Wolfram(IV)-Komplexe entstehen.<sup>[171,172]</sup> Ein Überblick über die bisher bekannten Reaktionsmöglichkeiten der Aziridine mit Lewis-Säuren und metallorganischen Komplexen ist in Schema 1.5 gezeigt. HILLHOUSE *et al.* konnten durch reduktive Eliminierung der Alkylgruppen eines [Bis(Ethylido)-bipyridin-nickel(II)]-Komplexes und anschließende oxidative Addition des *in situ* gebildeten Nickel(0)-Komplexes in die C–N-Bindung eines *N*-Tosylaziridins einen Azametallacyclobutan-Komplex darstellen und röntgenographisch charakterisieren.<sup>[173]</sup> Eine ähnliche Reaktion wurde von WOLFE *et al.* als oxidative Addition von Palladium(0)-Komplexen mit tosylierten Aziridinen und dem Hilfsligand 1,10-Phenanthrolin berichtet.<sup>[174]</sup>



**Abbildung 1.10:** [Bis((*R,R*)-(2-Amino-propyl)-2-methylaziridin)-di(nitro- $\kappa$ N)-cobalt(III)]chlorat (**35**)<sup>[179]</sup>.

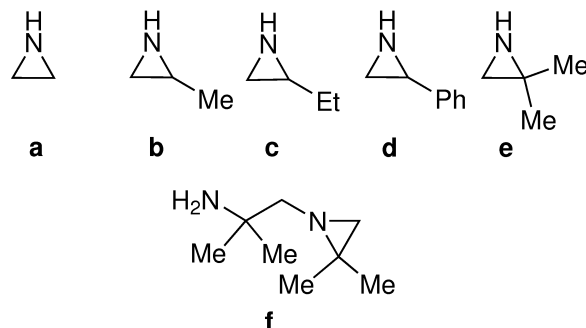
Schema 1.5 fasst die bisher bekannten, durch Lewis-Säuren vermittelten oder initiierten Reaktionsmöglichkeiten von Aziridinen zusammen. TANNER *et al.* setzten Aziridin-Komplexe erfolgreich in der asymmetrischen Synthese ein.<sup>[175,176]</sup> Ein chiraler *Bis*(Aziridin)-Pd(II)-Komplex katalysiert hier eine allylische TSUJI-TROST-Substitution. SAVOIA *et al.* entwickelten ähnliche Chelat-Aziridin-Komplexe und verwendeten diese als asymmetrische Katalysatoren.<sup>[177,178]</sup> Unter den funktionalisierten Aziridinen ist u. a. der *N*-2-Aminoalkyl-aziridin-Ligand von besonderem Interesse. KOJIMA *et al.* synthetisierten den ionischen Cobalt(III)-Nitro-Komplex **35** (Abbildung 1.10).<sup>[179]</sup> Zwei (*R,R*)-*N*-2-Aminopropyl-2-methylaziridin-Liganden, formale Dimerisierungsprodukte von (*R*)-2-Methylaziridin, sind äquatorial und zwei Nitro- $\kappa N$ -Liganden in axialer Position des Oktaeders an das Cobalt(III)-Zentrum koordiniert. Die Darstellung von **35** erfolgt durch eine Templattendimerisierungsreaktion von (*R*)-2-Methylaziridin am Metallzentrum. Der enantiomerenreine Komplex **35** konnte mittels HPLC-Chromatographie isoliert werden.



**Schema 1.5:** Literaturbekannte durch Lewis-Säuren und Komplexe vermittelte Reaktionen von Aziridinen.

### 1.1.7. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, die Erkenntnisse über die Darstellung und Struktur von Übergangsmetallaziridin-Komplexen sowie deren Reaktionsmöglichkeiten zu vertiefen und auszubauen. Die in Abbildung 1.11 gezeigten Aziridine **a** – **f** werden zur Komplexbildung eingesetzt.



**Abbildung 1.11:** Zur Komplexbildung eingesetzte Aziridin-Liganden **a** – **f**.

Aufbauend auf den Arbeiten von BECK *et al.* und des eigenen Arbeitskreises sollen weitere Aziridin-Komplexe mit dem Schwerpunkt auf elektronenreichen Übergangsmetallen dargestellt und charakterisiert werden. Von besonderem Interesse sind dabei die Darstellung von *N*-(2-Aminoalkyl)-aziridin-Komplexen und übergangsmetallvermittelte Templatreaktionen, die zur Dimerisierung der Aziridine in der Koordinationssphäre des Metalls führen. Eine Kupfer(II)-vermittelte Templatsynthese wurde erstmals von BECK *et al.* beschrieben und gezielt von BOBKÁ verfeinert, dem auch die analysenreine Freisetzung gelang.<sup>[90,91]</sup> Der aus dieser Synthese erhaltene zweizählige *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridinligand ermöglicht den einfachen Zugang zu neuen Übergangsmetall-Komplexen. Hierbei sind potentiell cytotoxische Chelat-Komplexe der Übergangsmetalle Kupfer(II), Zink(II), Palladium(II) und Platin(II) im Hinblick auf ihre Cytotoxizität und pharmakologische Aktivität von besonderem Interesse. Als Modellverbindungen sind an dieser Stelle die in Abbildung 1.5 gezeigten Platin(II)-Komplexe zu nennen. Einige der in dieser Arbeit präsentierten Liganden und Komplexe wurden in Zusammenarbeit mit BUDZISZ *et al.* auf ihre cytotoxischen Eigenschaften hin untersucht. Ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert. Trotzdem ist auch die Komplexbildung einiger als in hohem Maße toxisch erachteter Halogenido- und Acetatosalze der Übergangsmetalle Nickel(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) mit Aziridinen von Interesse. Aziridin-Komplexe der  $d^{10}$  Übergangsmetalle sind mit Ausnahme einiger Zink(II)-Komplexe und der von EDWARDS *et al.* als instabil beschriebenen Aziridin-Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Komplexe unbekannt. Zur Vervollständigung dieser Komplexreihe sollen erstmals neue Synthesen zur Darstellung der Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Aziridin-Komplexe untersucht werden. Desweiteren soll auch die Koordinationschemie der Aziridin- bzw. Aminoalkylaziridin-Liganden mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen und Lewis-Säuren, wie z. B. Eisen(III), Kupfer(I), Ruthenium(II/III), Iridium(III) sowie des Hauptgruppenelements Aluminium(III) untersucht werden. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ausgewählter Vertreter typischer Verbindungen sowie die Kombination verschiedener analytischer Methoden wie  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$

NMR-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie sollen Einblicke in die Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Moleküle liefern. Für die Koordinationschemie und metallorganische Chemie der *2H*-Azirine und Phosphirane gelten ähnliche Zielsetzungen. Der wissenschaftliche Fokus liegt hier ebenfalls auf der Synthese und Charakterisierung elektronenreicher Übergangsmetall-Komplexe (siehe Kapitel 2 und 3).

## 1.2. Ergebnisse und Diskussion - Aziridine

### 1.2.1. Darstellung von 2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin (**36**)

Das *N*-tosylierte Aziridin **36** kann prinzipiell für oxidative Additionsreaktionen von metallorganischen Nickel(II)- und Palladium(0)-Komplexen verwendet werden.<sup>[173]</sup> Einige komplexchemische Umsetzungen von  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  und dem Hilfsliganden 1,10-Phenanthrolin sowie von  $[\text{IrCl}(\eta^4\text{-COD})]_2$  mit 2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin führten aber weder zu oxidativen Oxidations- noch zu Komplexierungsreaktionen der entsprechenden Metalle. Die Darstellung von 2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin (**36**) erfolgte nach SUDALAI *et al.* durch die Reaktion von *trans*-Stilben mit Chloramin-T in Acetonitril nach Aktivierung der olefinischen Doppelbindung mit *N*-Bromosuccinimid.<sup>[108]</sup> Die Reaktion ist in Schema 1.2 dargestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung aus einem *n*-Hexan/Ethylacetat Laufmittelgemisch im Verhältnis vier zu eins konnten farblose, blockförmige Kristalle erhalten werden. Verbindung **36** ist in polaren Lösungsmitteln wie Ethylacetat löslich, aber mäßig löslich in unpolare Medien wie *n*-Hexan sowie wasser- und luftstabil.

#### 1.2.1.1. Molekülstruktur von **36**

Das Sulfonamid 2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin (**36**) kristallisierte als 2*R*, 3*R*-Stereoisomer in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1.12 dargestellt. Die C–C-, C–N-, N–S-, S–O- und S–C-Bindungslängen von Verbindung **36** liegen im erwarteten Bereich tosylierter sekundärer Amine und Aziridine. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst.

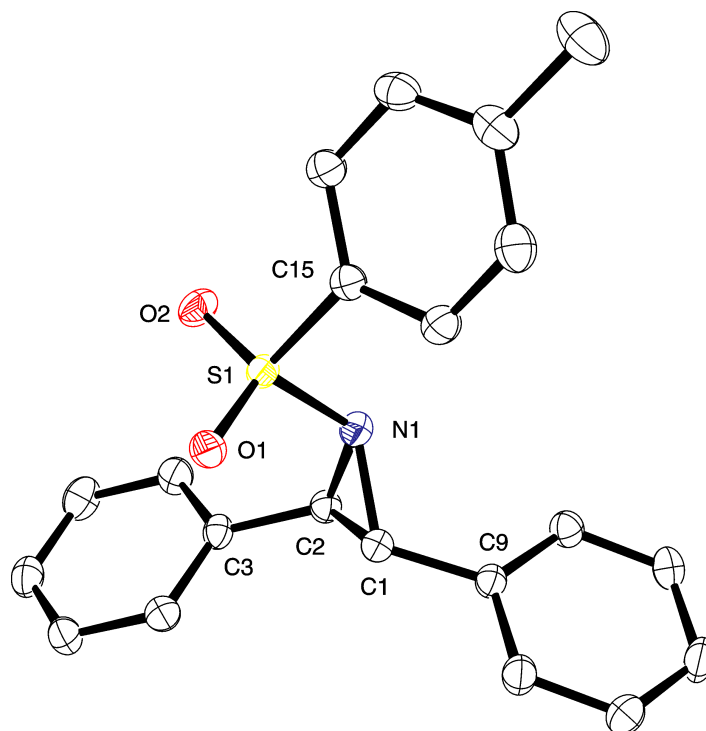


Abbildung 1.12: Darstellung der Molekülstruktur von **36** im Kristall.



Das Aziridin N-Atom von **36** weist aufgrund des durch den Dreiring erzwungenen C1–N1–C2-Winkels von  $59.52(14)^\circ$  eine starke Aufweitung der C–N–S Winkel auf  $117.30(14)^\circ$  und  $120.87(14)^\circ$  auf. Die N–C–C Bindungswinkel innerhalb des Dreirings sind mit  $59.92(14)^\circ$  und  $60.56(14)^\circ$  mit den N–C–C Bindungswinkeln des Aziridin-Grundkörpers (siehe Tabelle 1.1) vergleichbar. Gleiches gilt für den Vergleich mit den Winkeln tosylierter Aziridine.<sup>[180]</sup> Die C–N- und C–C-Bindungslängen sind mit  $1.496(3)$  Å und  $1.505(3)$  Å im Vergleich zu den Bindungslängen des Aziridin-Grundkörpers etwas vergrößert (siehe Tabelle 1.1).

**Tabelle 1.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **36**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
C1–C2	1.490(3)	S1–N1	1.6654(18)	C1–N1–C2	59.52(14)	O1–S1–N1	112.03(9)
N1–C1	1.496(3)	S1–O1	1.4348(16)	N1–C1–C2	60.56(14)	C1–N1–S1	117.30(14)
N1–C2	1.505(3)	S1–O2	1.4364(16)	N1–C2–C1	59.92(14)	C2–N1–S1	120.87(14)
C9–C1	1.490(3)	S1–C15	1.757(2)	C2–C1–C9	123.60(19)	N1–S1–C15	98.96(9)
C2–C3	1.493(3)	-	-	O1–S1–O2	118.14(10)	O2–S1–N1	107.71(10)

Der Winkel der Phenylringebenen zueinander von  $33.96^\circ$  sowie die Winkel der Phenylringebenen zur Ebene des Aziridinrings von  $56.20^\circ$  und  $84.77^\circ$  lassen eine mesomere Wechselwirkung über die WALSH-Orbitale des Aziridins nicht zu. Das Schwefelatom der Sulfonamidgruppe weist eine nahezu ideale tetraedrische Konfiguration mit einem nach HOUSER *et al.* berechneten  $\tau_4$ -Index von 0.92 auf.<sup>[181]</sup> Der N1–S1–C15 Winkel von  $98.96(9)^\circ$  weist hierbei die größte Abweichung vom idealen Tetraeder-Winkel von  $109.5^\circ$  auf. Ein Grund ist in der elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare der Sulfonamid O-atome zu sehen. Die Ringebenen des Phenylrings der Tosylgruppe und des Azirindreirings weisen einen Winkel von  $29.54^\circ$  zueinander auf. Die nahezu ekliptische Konformation des O2 Atoms zur Ringebene des Phenylrings der Tosylgruppe spiegelt sich in einem Diederwinkel zur Tosylgruppe von  $12.26^\circ$  wider.

### 1.2.1.2. Spektroskopische Charakterisierung von **36**

Verbindung **36** wurde durch NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Im  $^1\text{H}$  NMR- sowie im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum konnten die literaturbekannten Signale für *trans*-2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin und *cis*-2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin detektiert und zugeordnet werden. Das ATR-IR-Spektrum von **36** ist vergleichbar mit den IR-Spektren literaturbekannter sekundärer tosylierter Amine. Die Banden der  $\nu(\text{C–H})$ -Schwingungen werden zwischen  $3271\text{ cm}^{-1}$  und  $3032\text{ cm}^{-1}$  und der *Fingerprint*-Bereich im Wellenzahlbereich unterhalb von  $1731\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Darüber hinaus können die intensiven Streckschwingungen der disubstituierten Sulfonamidgruppe nach ROBINSON zugeordnet werden. Die Streckschwingungen  $\nu_{sym}$  und  $\nu_{asym}$  der  $\text{SO}_2$ -Gruppe von **36** werden bei  $1152\text{ cm}^{-1}$  und  $1321\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[182,183]</sup> Im DEI-Massenspektrum von **36** kann sowohl der Massenpeak des Radikalkations als auch die Fragmentierung unter Abspaltung von Toly- und Tosylresten detektiert werden.

## 1.2.2. Komplexchemische Umsetzungen von Aziridinen mit Metallsalzen

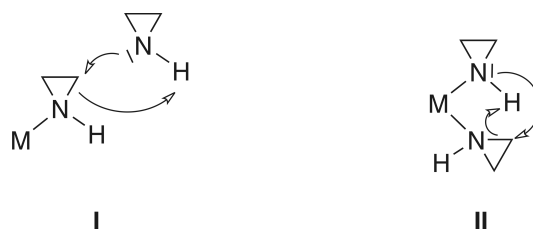
### 1.2.2.1. Kenntnisstand

EDWARDS und FRITZ *et al.* publizierten erstmals in den 1960er Jahren die Umsetzung von Aziridin mit diversen Übergangsmetallsalzen.<sup>[114,117,118]</sup> Die analytische und spektroskopische Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektroskopie.

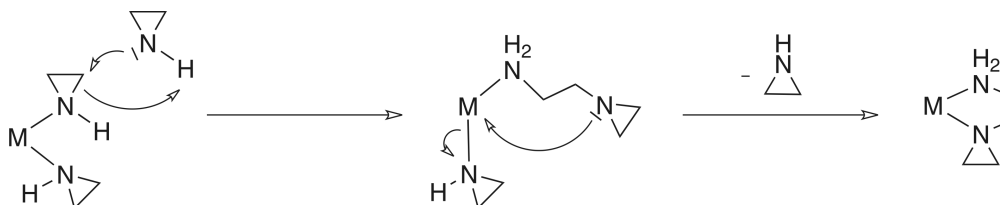
Es folgten eine Reihe Publikationen, die sich mit der Darstellung und schwingungsspektroskopischen Charakterisierung einiger salzartiger Aziridinübergangsmetall-Komplexe befassten.<sup>[117–123]</sup> Ihre strukturellen Charakterisierungen durch Einkristallröntgenstrukturanalyse gelangen bis dato z. B. anhand von  $[\{\text{RhI}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_4\}\text{I}]$ ,<sup>[122]</sup> und den von SCHWESINGER, BARNES und GOTO *et al.* publizierten Cobalt(III)- und Platin(II)-Komplexen.<sup>[155–158]</sup> Erst kürzlich gelang BOBKA im eigenen Arbeitskreis die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von verschiedenen Aziridin-Kupfer(I/II)- und Palladium(II)-Komplexen.<sup>[90]</sup> Im folgenden Abschnitt werden Komplexbildungsreaktionen der in Abbildung 1.11 gezeigten ein- und zweizähligen Aziridin-Liganden **a** – **f** mit verschiedenen Acetato- und Halogenidosalzen der Übergangsmetalle Eisen(III), Ruthenium(III), Nickel(II), Palladium(II), Platin(II), Kupfer(I/II), Zink(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) sowie des Hauptgruppenmetalls Aluminium(III) vorgestellt. Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie ausgewählte spektroskopische Daten werden mit den nicht komplexierten Liganden verglichen und diskutiert. Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperstrukturen sind sofern vorhanden in der Diskussion der jeweiligen Röntgenstrukturanalyse aufgeführt, und werden anhand ausgewählter Beispiele diskutiert. Komplexe der Übergangsmetalle Eisen(III), Ruthenium(III) und Kupfer(II) wurden aufgrund paramagnetischer Signalverschiebung und Verbreiterung nicht mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie untersucht. Darüber hinaus zeigten massenspektrometrische Untersuchungen der Aluminium(III)-, Eisen(III)- und Ruthenium(III)-Komplexe keine eindeutig identifizierbaren Massenpeaks in den Messverfahren DEI, DCI, FAB+ bzw. ESI+. Es konnten erfreulicherweise aber Templatdimerisierungs- und Ringöffnungsreaktionen von Aziridin-Liganden an verschiedenen Metallzentren beobachtet und spektroskopisch charakterisiert werden. Der von BECK *et al.* postulierte Templatdimerisierungsmechanismus wird im folgenden Abschnitt vorgestellt und bei den beobachteten Dimerisierungs- und Ringöffnungsreaktionen anhand der hier präsentierten Ergebnisse diskutiert. Ein weiterer Dimerisierungsmechanismus mit einem Hydridoamidintermediat wurde von KRINNINGER vorgeschlagen.<sup>[137]</sup> Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln konnten ferner einige  $\mu_2$ -Acetatoverbrückte Aziridin-Zink(II)- und Kupfer(II)-Komplexe mit mehrkernigen oder polymeren Festkörperstrukturen und unterschiedlichen Koordinationspolyedern der Übergangsmetallionen röntgenographisch charakterisiert werden. Schließlich werden ausgewählte Ergebnisse cytotoxischer Untersuchungen einiger Aziridin-Kupfer(II)-, Zink(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe präsentiert.

### 1.2.3. Postulierter Mechanismus der metallvermittelten Aziridinkupplungsreaktion

Wie in der nachfolgenden Diskussion ersichtlich, konnten bei einigen komplexchemischen Umsetzungen die beiden Aziridin-Liganden **a** und **e** durch eine übergangsmetallvermittelte Templatkupplungsreaktion zu den zweizähligen Liganden *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin (**aeaz**) und *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) dimerisieren. Nach BOBKA kann bei der Reaktion der Aziridin-Liganden **a** und **e** mit Cu(II)-Komplexen eine nachfolgende Ablösung der dimerisierten Liganden vom Metall durch Fällung als CuS erzielt werden. Das Dimerisierungsprodukt kann als erster Schritt in der Oligo- bzw. Polymerisation von Aziridinen aufgefasst werden. Erstmals wurde diese Dimerisierungsreaktion in den siebziger Jahren von FRITZ *et al.* sowie von BECK *et al.* mechanistisch diskutiert.<sup>[91,136]</sup> Der *inter*- und *intramolekulare* Mechanismus ist in den Schemata 1.6 und 1.7 gezeigt. Wie von BOBKA bereits beschrieben, wird der *intermolekulare* Mechanismus gemäß BECK *et al.* favorisiert, da die Templatdimerisierung nur dann beobachtet werden konnte, wenn das entsprechenden Aziridin im Überschuss vorlag.<sup>[91]</sup>



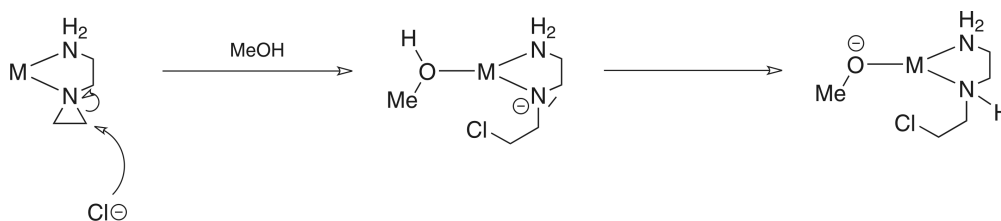
**Schema 1.6:** *Intermolekularer (I) und intramolekularer (II) Mechanismus der übergangsmetallvermittelten Aziridindimerisierung nach Fritz et al.*<sup>[136]</sup>.



**Schema 1.7:** *Intermolekularer Mechanismus der Templataziridindimerisierung nach Beck et al.*<sup>[91]</sup>.

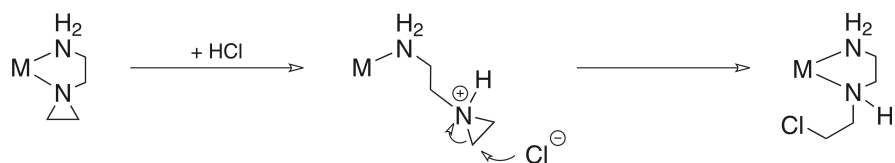
Eine vollständige Dimerisierung des Aziridin-Liganden wird aber bevorzugt bei der Reaktion des Metallkomplexes ohne Lösungsmittel in purem Aziridin beobachtet. BOBKA konnte bei einigen Umsetzungen mit Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexen anhand unterschiedlicher Reaktionspfade eindeutige Hinweise auf den *intermolekularen* Mechanismus erhalten. So konnten auch in dieser Arbeit nur dann Dimerisierungsreaktionen, wie beispielsweise im Falle der Reaktion von Cadmium(II)iodid mit dem Liganden **e** nachgewiesen werden, wenn ein Überschuss an Aziridinliganden eingesetzt wurde. Zink(II)bromid und -iodid sind für Dimerisierungsreaktionen dagegen weniger geeignet, da sie unter Erhöhung der Koordinationszahl auf fünf bzw. sechs mit vier Aziridin-Liganden den in Lösung vorliegenden Überschuss reduzieren. Im Falle der Reaktion von Nickel(II)chlorid bzw. -acetat mit fünf Äquivalenten Aziridin **a** wurden ebenfalls komplexierte Aziridindimere nachgewiesen. Allerdings lässt sich kein ein-

deutiger Trend hinsichtlich der besonderen Eignung bestimmter Metallsalze oder Komplexe für diese Templatdimerisierung feststellen. Die vergleichsweise harten Lewis-Säuren  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  und  $\text{CuCl}_2$  scheinen aber im Vergleich zu beispielsweise  $\text{ZnX}_2$  ( $\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zusammen mit der weichen Lewis-Säure  $\text{CdI}_2$  besonders geeignet zu sein. Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, werden die Aziridinringe durch Lewis-saure Metallzentren etwas stabilisiert. Ein nucleophiler Angriff am komplexierten Aziridin ist aufgrund der hohen Ringspannung des Dreirings dennoch energetisch begünstigt, führt aber im Vergleich zur Brønsted-Säure induzierten Polymerisation nicht zu Polyethylenimininen. Die Ringöffnung und nachfolgende C–N-Kupplung eines Aziridin-Liganden erfolgt am Metall durch das freie Elektronenpaar eines noch in Lösung befindlichen Aziridins. Nach einer Protonenwanderung innerhalb des noch einzählig koordinierten dimerisierten Liganden kann der Chelatligand den intakten, einzählig koordinierten Aziridin-Liganden substituieren. Nur mit sehr starken Lewis-Säuren, wie z. B.  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , entsteht ein hinreichend labiles Addukt, das eine Polymerisationsreaktion initiieren kann. Betrachtet man die zweifache C–N-Aziridinringöffnung, die gemäß Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des Eisen(III)-Komplexes **40** beobachtet wurde, muss im ersten Reaktionsschritt ebenfalls von dem zuvor beschriebenen *intermolekularen* Dimerisierungsmechanismus nach BECK *et al.* ausgegangen werden. Anschließend findet dann gemäß Schema 1.8 eine *intermolekulare* nucleophile Ringöffnung statt.



**Schema 1.8:** Intermolekularer Mechanismus der Chlorid-induzierten Aziridin-Ringöffnung.

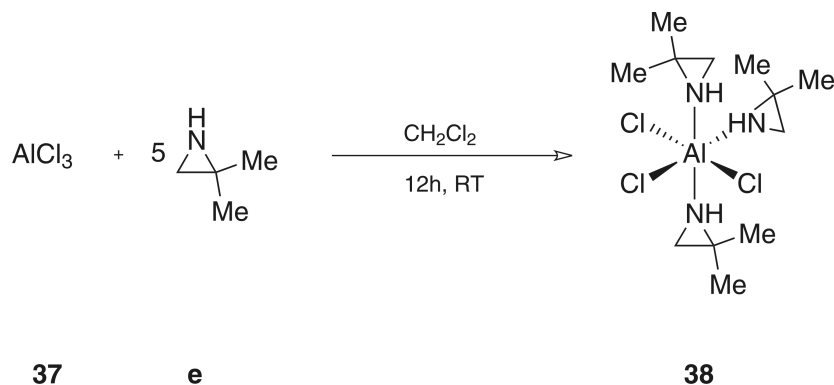
Das solvatisierte Chlorid(o)-Anion kann in einer nucleophilen Ringöffnungsreaktion den Dreiring des an Eisen(II) oder Eisen(III) koordinierten Aziridins **aeaz** öffnen. Danach erfolgt vermutlich die Deprotonierung eines Methanol-Liganden unter Bildung des mehrkernigen Komplexes **40**. Eine Alternative zu den bisher vorgestellten Reaktionen ist der in Schema 1.9 gezeigte durch Brønsted-Säuren indizierte Ringöffnungsmechanismus. Analog zur Polymerisation des Aziridins durch Brønsted-Säuren erfolgt anfangs die Protonierung an der elektronenreichen tertiären Aminogruppe des Aziridinrings von **aeaz** unter Spaltung der koordinativen Fe–N-Bindung. Das Aziridinium-Hydrochlorid reagiert nun mit dem Chlorid-Nucleophil zu 1-(2-Chloroethyl)-ethylen-diamin (siehe Abbildung 1.14). Die für eine solche Reaktion nötige Salzsäure wird vermutlich nach der Oxidation des Fe(II)-Komplexes in wässrigem Methanol durch Hydrolyse des Eisen(III)-Zentrums und Deprotonierung des Aqua-Liganden freigesetzt. Von den hier vorgestellten Mechanismen ist vermutlich die Ringöffnung des Aziridinium-Hydrochlorids bevorzugt.



**Schema 1.9:** Brønsted-Säure induzierte Aziridin-Ringöffnungsreaktion.

#### 1.2.4. Darstellung von *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-aluminium(III)] (**38**)

Der erste röntgenographisch charakterisierte Aluminium(III)-Aziridinamid-Komplex wurde von STUCKY *et al.* publiziert.<sup>[159]</sup> Erst im Jahr 2003 folgten die von GAL *et al.* synthetisierten metallorganischen Aziridin- und Aziridinamidaluminium(III)-Komplexe (Abbildung 1.9).<sup>[163]</sup> Als Lewis-basischer Ligand reagiert das Aziridin mit Trimethylaluminium(III) unter Bildung des tetraedrischen Lewis-Säure-Base Addukts **33**. Wird der Komplex in Lösung erhitzt, entsteht unter Methaneliminierung der Aziridinamid-Komplex **34**. Für die eigene Darstellung von **38** wird eine Suspension von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> (**37**) in Dichlormethan gemäß Schema 1.10 mit fünf Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**e**) versetzt und 12 h gerührt. Bei dem nach kurzem Rühren ausgefallenen farblosen Feststoff handelt es sich um *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-aluminium(III)] (**38**). Der farblose Feststoff besitzt einen intensiven Amingeruch, was auf die Instabilität durch die vergleichsweise schwache Ligand-Metall-Bindung hinweist.

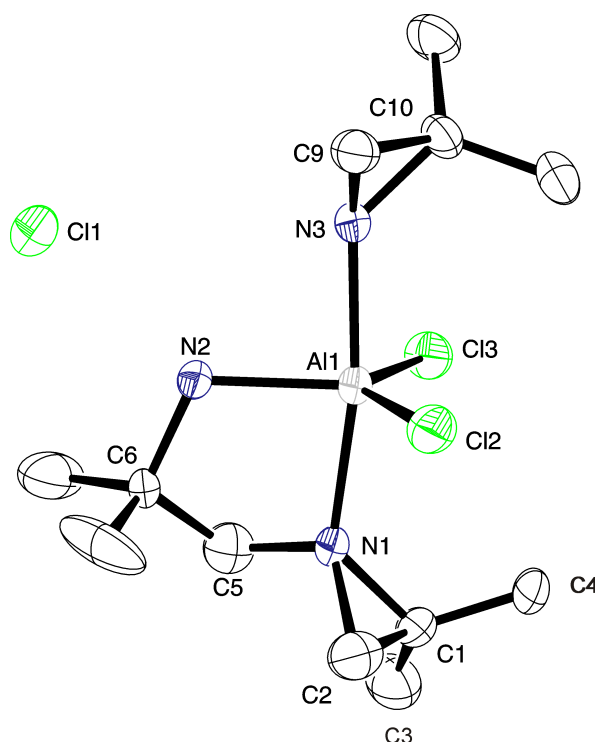


**Schema 1.10:** Darstellung von *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-aluminium(III)] (**38**).

##### 1.2.4.1. Molekülstruktur von [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin)-dichlorido-(2,2-dimethylaziridin)-aluminium(III)]chlorid (**38a**)

Nach Umkristallisation aus einer Methanol/*n*-Pentan Lösung wird der in Abbildung 1.13 gezeigte kationische Komplex **38a** aus dem spektroskopisch charakterisierten Produkt **38** erhalten. Verbindung **38a** kristallisiert als farblose Stäbchen in einer tetragonalen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *P4/n* an. In Abbildung 1.13 ist die Molekülstruktur von **38a** im Kristall abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.4 aufgelistet. Die Strukturlösung und Verfeinerung des Datensatzes von Verbindung

**38a** ergab nicht zufriedenstellende  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werte. Trotz dieser Einschränkungen soll die Molekülstruktur an dieser Stelle vorgestellt werden, da es sich um den bis dato einzigen Aziridin-Aluminium(III)trichlorid-Komplex handelt. Verbindung **38** ist in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Methanol mäßig löslich und nahezu unlöslich in unpolaren Medien, wie *n*-Hexan sowie hydrolyseempfindlich.



**Abbildung 1.13:** Darstellung der Molekülstruktur von **38a** im Kristall.

**Tabelle 1.4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **38a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Al1–N1	2.062(4)	N1–C2	1.578(10)	N1–Al1–N2	83.68(15)	Cl2–Al1–Cl3	130.23(9)
Al1–N2	1.950(4)	N2–C6	1.504(6)	N1–Al1–N3	170.12(18)	C1–N1–C2	57.4(4)
Al1–N3	1.989(4)	N3–C9	1.474(7)	N2–Al1–N3	87.44(16)	C1–C2–N1	59.1(4)
Al1–Cl2	2.165(2)	N3–C10	1.499(7)	N1–Al1–Cl2	92.69(15)	C2–C1–N1	63.5(4)
Al1–Cl3	2.169(2)	C9–C10	1.463(8)	N1–Al1–Cl3	90.81(4)	C9–N3–C10	58.9(3)
C1–C2	1.486(10)	-	-	N2–Al1–Cl3	113.99(15)	C1–N1–Al1	128.3(3)
N1–C1	1.513(6)	-	-	N3–Al1–Cl3	88.84(15)	C6–N2–Al1	113.4(3)

Die Entstehung von Verbindung **38a** kann auf den im Überschuss vorliegenden Liganden und eine Templatdimerisierungsreaktion nach BECK *et al.* zurückgeführt werden. Bei der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopischen Untersuchung von Verbindung **38** konnten allerdings keine Signale des dimerisierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**), wie z. B. der Aminoethanbrücke beobachtet werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die Dimerisierung erst während der Umkristallisation aus Methanol durch teilweise Solvolyse des Komplexes **38** unter Freisetzung des 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) ermöglicht wird.

Die Molekülstrukturen des fünffach koordinierten kationischen Komplexes kann als verzerrt

trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Der metrische  $\tau_5$ -Parameter nach ADDISON und REEDIJK wird für Verbindung **38a** auf 0.66 berechnet.<sup>[181]</sup> Die Komplexgeometrie kommt folglich einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie mit den für dieses Polyeder charakteristischen Winkeln N3–Al1–N1 (170.12(18)°), Cl2–Al1–Cl3 (130.23(9)°), N2–Al1–Cl2 (115.74(14)°) und N2–Al1–Cl3 (113.99(15)°) am nächsten. Die primäre Aminogruppe des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden spannt dabei zusammen mit den Chlorido-Liganden die äquatoriale Ebene der trigonalen Bipyramide auf. Die sekundäre Aminogruppe des 2,2-Dimethylaziridin-Liganden sowie die tertiäre Aminogruppe des Chelatliganden besetzen die axialen Positionen. Die Al–N- (1.950(4) Å – 2.062(4) Å) und Al–Cl-Bindungslängen (2.165(2) Å und 2.169(2) Å) liegen im Bereich der Bindungslängen von vergleichbaren [Trichlorido-*tris*-(Pyridin)-Aluminium(III)]-Komplexen.<sup>[184]</sup> Die Bindungslängen der Liganden **e** und **f** sind ebenfalls im üblichen Bereich koordinierter Aziridine. Die Bindungswinkel innerhalb des Dreirings des 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) und des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**) weichen etwas von den Bindungswinkeln des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). So ist der C–N–C Winkel in den Liganden **e** und **f** von Verbindung **38a** mit 58.9(3)° bzw. 57.4(4)° im Vergleich zu 59.8(1)° für den Aziridin-Grundkörper etwas verkleinert. Der N1–Al1–N2 Winkel ist aufgrund der Winkelspannung des fünfgliedrigen Chelatringes, des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**), auf 83.68(15)° verkleinert. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des Chelatliganden **f** beträgt 47.51°, was eine *twist*-Konformation des fünfgliedrigen Metallacyclus widerspiegelt. Der Winkel zwischen der äquatorialen Ebene, die durch Cl2, Cl3, Al1 und N2 aufgespannt wird, und der Ringebene des 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) beträgt 54.90° und beschreibt zusammen mit den C9–N3–Al1 und C10–N3–Al1 Winkeln von 130.5(4)° bzw. 133.5(3)° die verzerrt tetraedrische Umgebung des Aziridinstickstoffs. Eine vergleichbare Verzerrung der tetraedrischen Konfiguration des Stickstoffatoms kann auch bei der tertiären Aminogruppe des Chelatliganden **f** beobachtet werden. Die primäre Aminogruppe des komplexierten Liganden **f** ist dagegen nahezu ideal tetraedrisch konfiguriert. In der Festkörperstruktur von **38a** bilden sich drei *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Cl1-Anion und den zwei Protonen der primären Aminogruppe des Liganden **f** und dem einzelnen Proton der sekundären Aminogruppe des Liganden **e** aus (siehe Tabelle 1.5).

**Tabelle 1.5:** Wasserstoffbrückenbindungen von **38a** im Kristall (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]).

D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	$\sphericalangle$ (D–H–A)
N2–H2A–Cl1	0.92	2.42	3.258(4)	152.3
N2–H2B–Cl1	0.92	2.39	3.236(4)	152.8 <sup>1</sup>
N3–H3–Cl1	0.93	2.38	3.291(5)	166.4 <sup>1</sup>

Symmetrieschlüssel: 1 =  $-x, -y+1, -z$ .

#### 1.2.4.2. Spektroskopische Charakterisierung von **38**

Verbindung **38** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Im <sup>1</sup>H NMR- sowie im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum konnten ein Signalsatz mit verbreiterten Signalen für drei 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) beobachtet wer-

den. Geht man von der literaturbekannten meridionalen Ligandenkonfiguration von Pyridin-Liganden an oktaedrisch-kordinierte Aluminium(III)-Zentren aus, sollten allerdings zwei Signalsätze für die drei Liganden beobachtet werden, sofern keine Pseudorotation oder Ligandenaustausch vorliegt.<sup>[184]</sup> Aufgrund der verbreiterten Signalform ist eine Überlagerung der beiden Signalsätze durchaus plausibel. Die Ligandensignale sind, wie in Tabelle 1.6 gezeigt, im Vergleich zum nicht koordinierten 2,2-Dimethylaziridin mit Ausnahme der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch koordinationsinduzierte Entschirmung zu tiefem Feld verschoben.

**Tabelle 1.6:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **38** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **e**.

$^1\text{H}$ NMR [ppm]	$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]						
	Vbdg.	NH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>q</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>		-0.33	1.26	0.96	31.0	33.3	24.7
<b>38</b>		0.79	1.91	1.36	35.8	35.0	24.5

Verbindung **38** wurden darüber hinaus durch IR-Spektroskopie charakterisiert.

Das IR-Spektrum von **38** zeigt intensive Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen im Bereich zwischen  $3422\text{ cm}^{-1}$  und  $2977\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb  $1609\text{ cm}^{-1}$ . Auch hier konnte keine  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung, wie bei einem dimerisierten Liganden in Verbindung **38a** zu erwarten wäre, beobachtet werden. Darüber hinaus können die vergleichsweise intensiven Ringschwingungen der koordinierten Aziridine gemäß FRITZ zugeordnet werden. Die  $\omega_{\text{Ring}}$  Streckschwingung sowie die asymmetrischen Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der drei Aziridin-Liganden von Verbindung **38** werden im Bereich von  $1273\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $955\text{ cm}^{-1}$  und  $824\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrisch konnte **38** oder ein Fragmentierungsprodukt in keinem der verwendeten Modi DCI, DEI und FAB+ zweifelsfrei detektiert werden.



### 1.2.5. Komplexierung von Aziridin mit Eisen(II)chlorid und nucleophile Ringöffnungsreaktionen

Umsetzungen von Eisensalzen mit Aziridin-Liganden wurden bisher von HENDRICKSON *et al.* zum Zweck der Darstellung von Komplexen mit *spin-crossover* Eigenschaften publiziert.<sup>[164–166]</sup> Für die Darstellung von **40** wird eine Suspension von FeCl<sub>2</sub> (**39**) in Acetonitril mit fünf Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt und 12 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, und unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Der abfiltrierte braune Feststoff wird in 20 mL nicht entgastem Methanol 48 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Oxidation des Eisen(II)-Komplexes durch in Methanol gelösten Sauerstoff erhält man Verbindung **40** nach Umkristallisation aus Methanol als braunes Pulver. Der sechskernige Eisen(III)-Komplex **40** ist in protischen, polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, mäßig löslich, in aprotischen, polaren Medien, wie Dichlormethan oder Aceton, dagegen nahezu unlöslich. **40** kann in polaren Donorlösungsmitteln, wie z. B. DMSO oder DMF, gelöst werden und ist nach Oxidation in Methanol luftstabil. Der paramagnetische Eisen(III)-Komplex **40** ließ sich nicht durch NMR-Spektroskopie, aber durch IR-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisieren. Kristalle der Verbindung **40** wurden durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von Verbindung **40** in Methanol erhalten.

#### 1.2.5.1. Molekülstruktur von *Bis*[Trichlorido-(1-(2-chloroethyl)-ethan-diamin- $\kappa^2 N, N'$ )-*tetrakis*( $\mu_2$ -methanolato)-(methanol)-( $\mu_4$ -oxido)-triseisen(III)] (**40**)

Verbindung **40** kristallisiert als orange Blöcke in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/n$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Methanol-Lösung von **40**. In Abbildung 1.14 ist die Molekülstruktur von Verbindung **40** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.8 und 1.7 aufgelistet. Die Entstehung von Verbindung **40** kann auf den im Überschuss eingesetzten Liganden und auf eine *intermolekulare* Templatdimerisierungsreaktion nach BECK *et al.* am Eisen(II)-Zentrum zurückgeführt werden. Bei dem zunächst gebildeten Komplex handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um [*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-dichlorido-eisen(II)] (**39a**). Durch Umkristallisation aus nicht entgastem Methanol erfolgt die Oxidation des durch **aeaz** komplexierten FeCl<sub>2</sub> **39a** sowie eine zweite, nucleophile Ringöffnungsreaktion durch ein Chlorid-Anion des Aziridin-Chlorido-Eisen(III)-Methanol-Addukts. Mechanistisch ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt, unter welchen Bedingungen der vergleichsweise schwach nucleophile Chlorido-Ligand eine Dreiringöffnungsreaktion unter Entstehung des in Verbindung **40** als Chelatliganden koordinierten 1-(2-Chloroethyl)-ethylendiamin einzugehen vermag. Der Mechanismus der Dimerisierung des Aziridin-Liganden (**a**) und der Ringöffnung des Dimers erfolgt vermutlich gemäß der von FRITZ und BECK *et al.* publizierten *intermolekularen* Reaktionen sowie einer der in Schema 1.8 und 1.9 gezeigten Reaktionspfade.<sup>[91,136]</sup> Der sechskernige zentrosymmetrische Komplex **40** ist aus sechs kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut. Die kleinste asymmetrische Einheit von Verbindung **40** mit drei unabhängigen Eisen(III)-Ionen wird durch Inversion transformiert. Ein  $\mu_4$ -Oxido-Ligand

verknüpft vier Eisen(III)-Zentren, die darüber hinaus durch zwei (Fe2) oder drei (Fe1, Fe3)  $\mu_2$ -Methanolato-Liganden miteinander verbrückt sind. Ferner wird jedes Eisen(III)-Zentrum durch einen terminalen Chlorido-Liganden koordiniert. Das Fe3-Atom ist zusätzlich durch einen Methanol-Liganden einzähnig koordiniert.

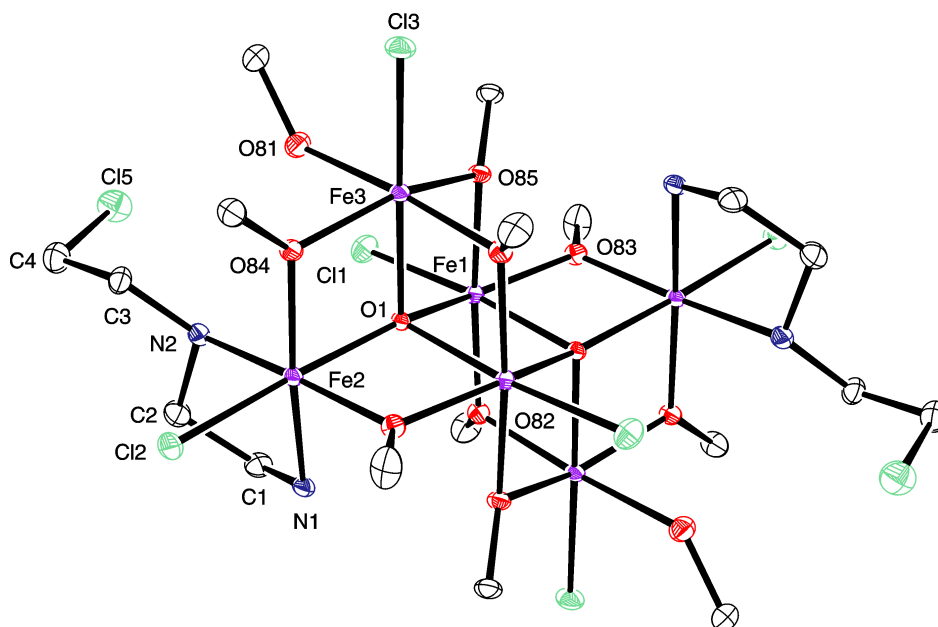


Abbildung 1.14: Darstellung der Molekülstruktur von **40** im Kristall.

Tabelle 1.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **40**.

Bindungslängen [Å]							
Fe1–O1	1.983(2)	Fe2–O83	1.987(3)	Fe3–O81	2.233(3)	C1–C2	1.491(6)
Fe1–O82	2.011(2)	Fe2–O84	1.982(2)	Fe3–O82	1.990(3)	C2–N2	1.457(5)
Fe1–O83	1.985(2)	Fe2–Cl2	2.2977(11)	Fe3–O84	1.974(2)	N2–C3	1.483(5)
Fe1–O85	2.053(2)	Fe2–N1	2.151(3)	Fe3–O85	1.961(2)	C3–C4	1.505(6)
Fe1–Cl1	2.3536(13)	Fe2–N2	2.209(4)	Fe3–Cl3	2.2762(11)	C4–C15	1.791(5)
Fe2–O1	2.025(2)	Fe3–O1	2.080(2)	N1–C1	1.460(5)	-	-

Tabelle 1.8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **40**.

Bindungswinkel [°]					
O1–Fe1–O82	98.74(9)	N1–Fe2–Cl2	92.93(9)	O81–Fe3–O85	82.06(11)
O1–Fe1–O83	156.14(10)	N1–Fe2–N2	78.79(12)	O85–Fe3–O84	153.84(11)
O1–Fe1–O85	79.28(9)	O84–Fe2–O83	94.60(11)	O84–Fe3–O1	79.15(9)
O1–Fe1–Cl1	98.59(7)	O84–Fe2–Cl2	99.73(7)	O81–Fe3–O84	84.34(11)
O1–Fe1–Cl1	98.59(7)	O1–Fe2–N1	87.68(10)	O82–Fe3–O1	80.03(9)

Der durch Dimerisierung und anschließende Ringöffnung entstandene 1-(2-Chloroethyl)-ethylenediamin-Ligand ist an das Fe2-Atom koordiniert und weist mit einem Torsionswinkel N1–C1–C2–N2 von  $54.90^\circ$  im fünfgliedrigen Metallacyclus eine *twist*-Konformation auf. Der 1-(2-

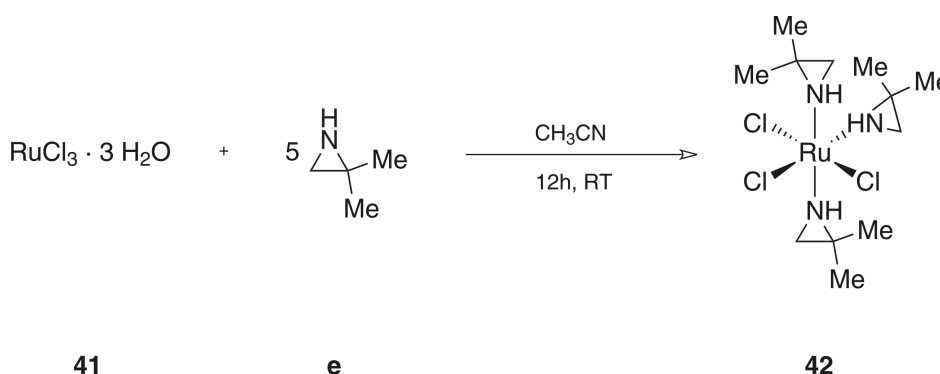
Chloroethyl)-ethylendiamin-Ligand schließt mit dem Fe<sub>2</sub>-Zentrum einen N1–Fe<sub>2</sub>–N2 Winkel von 78.79(12)° ein, der aufgrund der Winkelspannung des Chelatliganden im Vergleich zu anderen Bindungswinkeln außerhalb, wie z. B. N1–Fe<sub>2</sub>–Cl<sub>2</sub> mit einem Wert von 92.93(9)°, natürlich verkleinert ist. Die Komplexgeometrien der Eisen(III)-Zentren kommen, wie die Bindungswinkel in Tabelle 1.8 zeigen, einer verzerrten oktaedrischen Geometrie mit relativ starken Abweichungen von den charakteristischen Bindungswinkeln eines oktaedrischen Komplexes von 90° bzw. 180° recht nahe. So ist beispielsweise der O1–Fe1–O<sub>83</sub> Winkel von 156.14(10)° um 23.86° im Vergleich zu 180° deutlich verkleinert; dies liegt an dessen  $\mu_2$ -Brückenfunktion. Die durch die Eisen(III),  $\mu_4$ -O- und  $\mu_2$ -Methanolato-Liganden erzeugten Baueinheiten, wie z. B. Fe1, Fe1, Fe3,  $\mu_4$ -O1,  $\mu_4$ -O1,  $\mu_2$ -O<sub>82</sub>,  $\mu_2$ -O<sub>85</sub> des Komplexes **40**, können auch als auf einer Ecke unbesetzte verzerrte Würfel beschrieben werden. Die Fe–Cl-, Fe–N-, Fe– $\mu_4$ -O, Fe–O(H)Me und Fe– $\mu_2$ -OMe Abstände liegen im Bereich der Bindungslängen in vergleichbaren, aus Methanol kristallisierten mehrkernigen Eisen(III)-Komplexen mit  $\mu_4$ -O Baueinheiten und Amin, Alkohol und Alkoholat-Liganden.<sup>[185]</sup> Darüber hinaus wird Verbindung **40** durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Es konnten *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O<sub>81</sub>–Cl<sub>11</sub>, N1–O<sub>85</sub> und N<sub>2</sub>–Cl<sub>15</sub> sowie eine *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindung zwischen N1–Cl<sub>3</sub> aus der Festkörperstruktur abgeleitet werden.

#### 1.2.5.2. Spektroskopische Charakterisierung von **40**

Verbindung **40** konnte durch IR-Spektroskopie sowie durch CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Das IR-Spektrum von **40** zeigt intensive Banden der  $\nu$ (C–H)- und  $\nu$ (N–H)-Schwingungen im Bereich zwischen 3750 cm<sup>-1</sup> und 2824 cm<sup>-1</sup>. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb 1610 cm<sup>-1</sup>. Hier konnte die  $\delta$ (NH<sub>2</sub>)-Schwingung, wie es bei Liganden mit primären Aminogruppen zu erwarten ist, beobachtet werden. Massenspektrometrisch konnte **38** oder ein Fragmentierungsprodukt in keinem der verwendeten Modi DCI, DEI und FAB+ zweifelsfrei detektiert werden.

### 1.2.6. Darstellung von *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-ruthenium(III)] (42)

Die ersten röntgenographisch charakterisierten Ruthenium(II)-Aziridin-Komplexe wurden im eigenen Arbeitskreis synthetisiert und publiziert.<sup>[186,187]</sup> Weitere Aziridin-Ruthenium(III)-Komplexe sind bisher nicht literaturbekannt. Für die Darstellung von **42** wird eine Suspension von  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**41**) in Acetonitril gemäß Schema 1.11 mit fünf Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**e**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und die braunschwarze Substanz dreimal je 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **42** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril, löslich, in unpolaren Medien aber nahezu unlöslich sowie luftstabil und hydrolyseempfindlich. Man erhält *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-ruthenium(III)] (**42**) als braunen Feststoff.

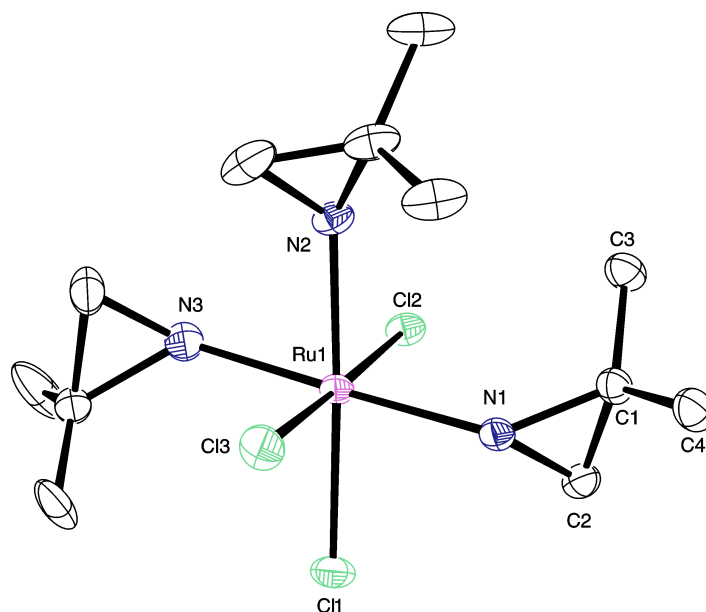


**Schema 1.11:** Darstellung von *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-ruthenium(III)] (**42**).

#### 1.2.6.1. Molekülstruktur von **42**

Verbindung **42** kristallisiert als orange Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **42**. In Abbildung 1.15 ist die Molekülstruktur von Verbindung **42** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.9 angegeben. Die Molekülstruktur des Ruthenium(III)-Komplexes **42** kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. **42** ist von drei Chlorido- und drei 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) meridional koordiniert. Diese Ligandenanordnung ist typisch für durch drei einzählige Stickstoffliganden koordiniertes  $\text{RuCl}_3$ . Die Bindungswinkel der *trans*-ständigen Liganden, wie z. B.  $\text{N1-Ru1-N3}$  mit  $173.1(3)^\circ$  und  $\text{Cl2-Ru1-Cl3}$  mit  $177.93(3)^\circ$ , weichen etwas von dem Winkelmaß eines idealen Oktaeders ab. Auch die Bindungswinkel der vicinalen Liganden, wie z. B.  $\text{N1-Ru1-N2}$  mit  $99.20(8)^\circ$  und  $\text{N1-Ru1-Cl1}$  mit  $83.90(6)^\circ$ , weisen eine Abweichung von  $90^\circ$  auf. Die Ebenen der 2,2-Dimethylaziridin-Liganden **e** sind zur äquatorialen Ebene des Oktaeders, die beispielsweise bei Betrachtung des N1 Atoms durch Cl1, Cl2, Cl3, Ru1 und N2 aufgespannt wird, im Bereich von  $55.33^\circ - 58.07^\circ$  abgewinkelt. Die Ru-N- ( $2.114(2) \text{ \AA} - 2.120(8) \text{ \AA}$ ) und Ru-Cl-Bindungslängen ( $2.3324(8) \text{ \AA} - 2.3707(8) \text{ \AA}$ ) liegen im erwarteten Bereich bzw. sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekann-

ter *mer*-[*Tris*(Imidazol)-Ruthenium(III)]-Komplexe.<sup>[188]</sup> Die Bindungslängen und -winkel in den Liganden **e** liegen im üblichen Bereich einzähnig koordinierter Aziridin-Liganden und weichen, wie bei dem Liganden **e** bereits des Öfteren beobachtet, etwas von den Bindungslängen und Winkeln des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Verbindung **42** wird zusätzlich durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N1–Cl2 und N2–Cl1 stabilisiert.



**Abbildung 1.15:** Darstellung der Molekülstruktur von **42** im Kristall (ein fehlgeordneter Ligand **e** ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 1.9:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **42**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ru1–N1	2.114(2)	C1–C2	1.475(4)	N1–Ru1–N2	99.20(8)	Cl1–Ru1–Cl2	91.79(3)
Ru1–N2	2.117(2)	C1–C3	1.506(4)	N1–Ru1–N3	173.1(3)	Cl1–Ru1–Cl3	90.27(3)
Ru1–N3	2.120(8)	N2–C5	1.496(4)	N1–Ru1–Cl1	83.90(6)	Cl2–Ru1–Cl3	177.93(3)
Ru1–Cl1	2.3707(8)	N2–C6	1.494(4)	N2–Ru1–N3	85.8(2)	C1–N1–Ru1	137.44(16)
Ru1–Cl2	2.3651(8)	C5–C6	1.463(5)	N2–Ru1–Cl2	86.83(6)	C2–N1–Ru1	122.00(16)
Ru1–Cl3	2.3324(8)	C5–C7	1.504(4)	N2–Ru1–Cl1	176.67(6)	C1–N1–C2	59.16(16)
N1–C1	1.503(3)	-	-	N3–Ru1–Cl1	91.0(2)	C2–C1–N1	59.80(16)
N1–C2	1.485(3)	-	-	N3–Ru1–Cl2	81.9(2)	C1–C2–N1	61.04(16)

### 1.2.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von **42**

Verbindung **42** wurde durch IR-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Aufgrund der paramagnetischen Verschiebung und Signalverbreiterung konnten im <sup>1</sup>H NMR- sowie im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum des Ruthenium(III)-Komplexes **42** nur stark verbreiterte Signale der drei 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) beobachtet werden. Das IR-Spektrum von Verbindung **42** zeigt die Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3346\text{ cm}^{-1}$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Die vergleichsweise intensiven Ringschwingungen der koordinierten Aziridine lassen sich nach

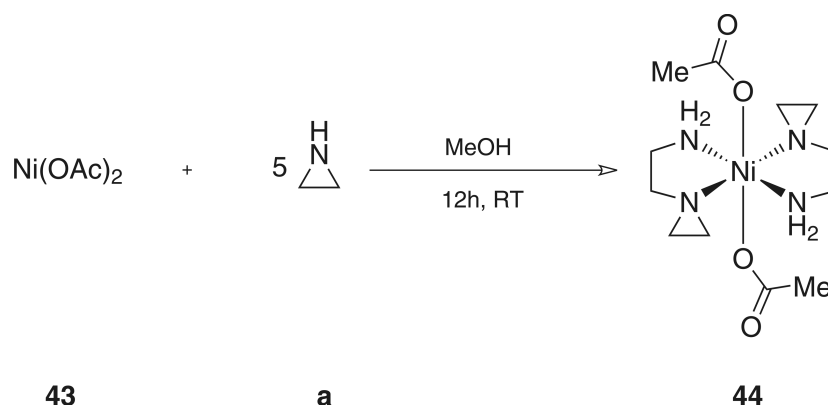
FRITZ *et al.* zuordnen. Die Streckschwingung  $\omega_{Ring}$  sowie die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{sym}$  und  $\delta_{asym}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **38** können im Bereich von  $1251\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $920\text{ cm}^{-1}$  und  $808\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrisch konnte Verbindung **42** oder ein Fragmentierungsprodukt in keinem der verwendeten Modi DCI, DEI und FAB+ zweifelsfrei detektiert werden.

### 1.2.7. Darstellung von Aziridin-Nickel(II)-Komplexen

Seit Anfang der 1960er Jahre wurden von EDWARDS, ROOT und FRITZ verschiedene Aziridin-Nickel(II)-Komplexe synthetisiert und schwingungsspektroskopisch untersucht.<sup>[114,117,121,123,151]</sup> Bei den publizierten Nickel(II)-Komplexen handelt es sich hauptsächlich um Aziridin-Komplexe des Typs  $[\text{NiX}_2(\text{Az})_n]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ ;  $n = 4$ ). EDWARDS und ROOT beschreiben die Synthese von [*Hexakis*-Aziridin-Nickel(II)]-Komplexen aus gesättigter wässriger Lösung der genannten Nickelsalze bzw. aus konzentrierter Aziridinlösung. Die Darstellung und Röntgenstrukturanalyse eines Nickel(II)-Komplexes mit zweizähnigem Aziridin-Salen-Liganden wird von ROOT und Mitarbeitern berichtet. Weitere Nickel(II)aziridin-Komplexe wurden u. a. im eigenen Arbeitskreis charakterisiert und publiziert.<sup>[155,186,189]</sup>

### 1.2.8. Darstellung von *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa O$ )-*bis*(*N*-(2-aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-nickel(II)] (**44**)

Für die Darstellung von Verbindung **44** wird  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  (**43**) in trockenem Methanol gemäß Schema 1.12 mit fünf Äquivalenten Aziridin (**a**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und die schwach blaue Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **43** ist in polaren Lösungsmitteln wie Methanol löslich und unlöslich in unpolare Medien wie *n*-Hexan sowie luftstabil. Man erhält *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa O$ )-*bis*(*N*-(2-aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-nickel(II)] (**44**) als schwach blauen Feststoff durch Templatdimerisierung der Aziridin-Liganden **a** nach BECK *et al.* (siehe Schema 1.7).<sup>[91]</sup>



**Schema 1.12:** Darstellung von *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa O$ )-*bis*(*N*-(2-aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-nickel(II)] (**44**).

1.2.8.1. Molekülstruktur von **44**

Verbindung **44** kristallisiert als blaue Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/n$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Methanol-Lösung von **44**. In Abbildung 1.16 ist die Molekülstruktur von Verbindung **44** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.10 aufgelistet.

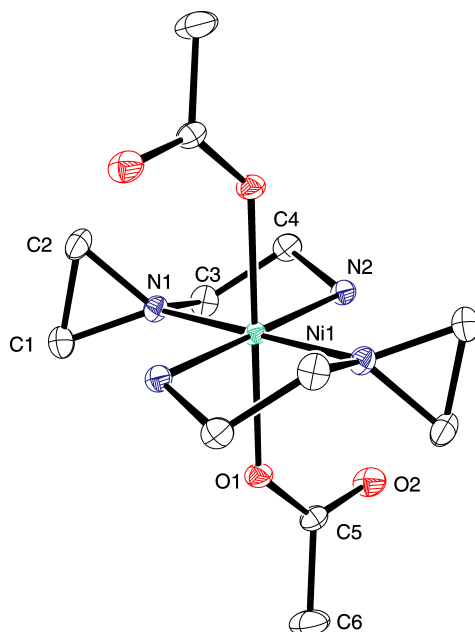


Abbildung 1.16: Darstellung der Molekülstruktur von **44** im Kristall.

Tabelle 1.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **44**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ni1–N1	2.103(5)	C1–C2	1.483(9)	N1–Ni1–N2	82.32(18)	C5–O1–Ni1	133.0(4)
Ni1–N2	2.094(5)	C3–C4	1.512(9)	N1–Ni1–O1	97.68(18)	C1–N1–C2	60.4(4)
Ni1–O1	2.120(4)	O1–C5	1.266(7)	N1–Ni1–O2	89.09(17)	C1–N1–C3	115.1(5)
N1–C1	1.472(7)	O2–C5	1.249(7)	N2–Ni1–O1	92.99(17)	C2–N1–C3	115.2(5)
N1–C2	1.474(7)	C5–C6	1.517(8)	C1–N1–Ni1	128.9(4)	N1–C1–C2	59.9(4)
N1–C3	1.475(7)	-	-	C2–N1–Ni1	122.1(4)	N2–C2–C1	59.7(4)
N2–C4	1.473(7)	-	-	C4–N2–Ni1	107.5(3)	O2–C5–O1	125.6(5)

Die zentrosymmetrische Molekülstruktur des Nickel(II)-Komplexes **44** kann als schwach verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus dem Nickel(II)-Zentrum, einem Acetato-Liganden und dem durch Templatdimerisierung synthetisierten **aeaz**-Liganden zusammen. Verbindung **44** ist axial von zwei Acetato- und äquatorial von zwei *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin-Liganden (**aeaz**) koordiniert, deren primäre und tertiäre Aminogruppen jeweils in *trans*-Position zueinander stehen. Der N1–Ni1–N2 Winkel innerhalb des Chelatliganden von 82.32(18)° ist im Vergleich zum entsprechenden Winkel außerhalb von beispielsweise 97.68(18)° aufgrund der Winkelspannung der Fünfringkonformation verkleinert. Beide Winkel weichen aber vergleichsweise wenig von den idealen 90° eines Oktaeders ab. Die N1–Ni1–O1 und N2–Ni1–O1 Winkel sind mit 89.09(17)° und 92.99(17)° nahezu ideal. Die

Aziridindreiringebene steht mit einem Winkel von  $83.53^\circ$  nahezu orthogonal auf der äquatorialen Ebene des Oktaeders, die durch N1, N2 und Ni1 aufgespannt wird. Die Ebene der Acetato-Liganden (O1, O2, C5 und C6) steht nicht senkrecht, sondern mit einem Winkel von  $77.87^\circ$  geringfügig abgewinkelt auf der äquatorialen Ebene des Oktaeders. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des Chelatliganden **aeaz** beträgt  $57.61^\circ$  und beschreibt dessen *twist*-Konformation. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome, die bei den tertiären Aminogruppen durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Ni1 mit  $128.9(4)^\circ$ , deutlich stärker ausfällt als bei der primären Aminogruppe (C4–N2–Ni1  $107.5(3)^\circ$ ). Die Bindungslängen und -winkel im Acetato-Liganden und dem Liganden **e** liegen im üblichen Bereich. Die Bindungswinkel und -längen des Aziridinrings weichen nur geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Ni–N- ( $2.094(5)$  Å,  $2.103(5)$  Å) und Ni–O-Bindungslängen ( $2.120(4)$  Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter, durch zwei ethylendiaminartige Liganden koordinierte Nickel(II)-Acetato-Komplexe.<sup>[190]</sup> Verbindung **44** wird zusätzlich durch *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N2 und O2 sowie durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem im Kristall enthaltenen Wassermolekül pro Formeleinheit **44** und den Sauerstoffatomen des Acetato-Liganden stabilisiert (siehe Tabelle 1.11).

**Tabelle 1.11:** Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von **44** im Kristall (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]).

D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	$\sphericalangle$ (D–H–A)
N1–H1A–O2	0.92	2.325	3.152	149.38 <sup>1</sup>
N1–H1B–O2	0.92	2.098	2.906	145.96

Symmetrieschlüssel:  $1 = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ .

### 1.2.8.2. Spektroskopische Charakterisierung von **44**

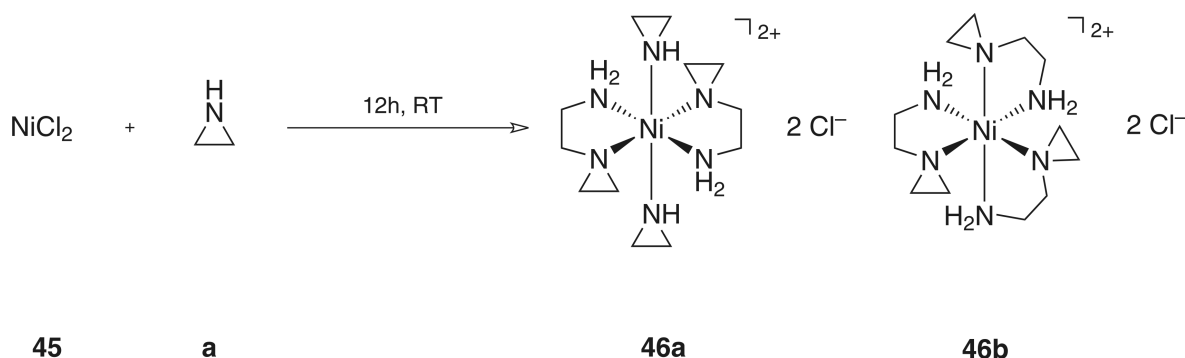
Verbindung **44** wurde durch IR-, UV/Vis-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Aufgrund der paramagnetischen Verschiebung und der Signalverbreiterung des Nickel(II)-Komplexes **44** konnten in den <sup>1</sup>H NMR- sowie im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum nur stark verbreiterte Signale der *N*-(Aminoethyl)-aziridin-Liganden (**aeaz**) beobachtet werden. Im IR-Spektrum von Verbindung **44** können die Banden der  $\nu$ (C–H)- und  $\nu$ (N–H)-Schwingungen zwischen  $3294\text{ cm}^{-1}$  und  $2883\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1565\text{ cm}^{-1}$  mit der intensiven Deformationsschwingung der primären Aminogruppe des **aeaz**-Liganden. Die Ringschwingungen des Dreirings der (*N*-(Aminoethyl)-aziridin)-Liganden lassen sich nach FRITZ *et al.* zuordnen. Die  $\omega_{Ring}$  Streckschwingung und die beiden Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{asym}$  und  $\delta_{sym}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **44** können im Bereich von  $1271\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $936\text{ cm}^{-1}$  und  $852\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrisch konnte Verbindung **44** im DCI Modus als Molekülion sowie durch dessen Fragmentierungsprodukte unter Abspaltung der Acetato- und Aziridin-Liganden detektiert werden. Das UV/Vis Spektrum der Verbindung **44** zeigt zwei breite, sehr schwache Absorptionsbanden mit den Maxima bei 363 nm und 578 nm. Beide Ban-



den können den  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) and  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) Übergängen eines oktaedrischen Nickel(II)-Komplexes zugeordnet werden. Die dritte erwartete spin-erlaubte Bande  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  bei höheren Wellenlängen wurde nicht beobachtet. Die Wellenlängen der beiden Banden ist vergleichbar mit den elektronischen Übergängen ähnlicher Komplexe des Typs  $[NiX_2(en)_2]$ .<sup>[191]</sup>

### 1.2.9. Darstellung von *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-*bis*-(aziridin)-nickel(II)]dichlorid (**46a**)

Um homoleptische Aziridin-Nickel(II)-Komplexe analog zu Hexaamminnickel(II)-Komplexen darzustellen, wurde ein möglichst großer Aziridinüberschuss eingesetzt. So wird auf ein zusätzliches organischen Lösungsmittel verzichtet und wasserfreies  $NiCl_2$  (**45**) direkt im flüssigen Aziridin (**a**) umgesetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt (Schema 1.13). Das Aziridin wird vorsichtig entfernt und die schwach violette Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Die Zusammensetzung des letzteren ist Gegenstand der folgenden Diskussion. Verbindung **46a** ist in polaren Lösungsmitteln mit Ausnahme protischer polarer Lösungsmittel und DMSO in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Verbindung **46a** zersetzt sich im Vakuum unter Abspaltung zweier Aziridin-Liganden, aber auch bei Standardbedingungen nach mehrwöchiger Lagerung.



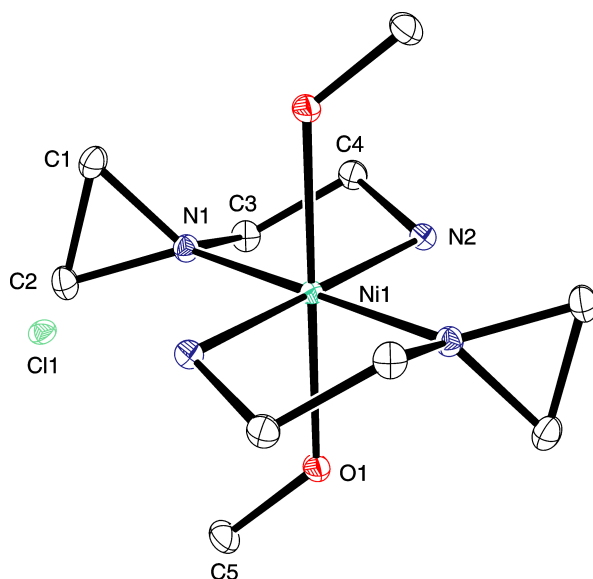
**Schema 1.13:** Darstellung von *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-*bis*(aziridin)-nickel(II)]dichlorid (**46a**) und [Tris(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-nickel(II)]dichlorid (**46b**).

Die CHN-Elementaranalyse belegt eindeutig die Nickel:Aziridin-Stöchiometrie von eins zu sechs, daraus geht aber nicht hervor, ob zwei **aeaz**-Liganden in der äquatorialen Ebene des Oktaeders und zwei intakte Aziridin-Liganden (**a**) in axialer Position, wie in Verbindung **46a** dargestellt, oder der homoleptische Komplex mit drei *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin-Liganden **46b** entsteht. Welche Koordination vorliegt, kann nicht exakt bestimmt werden, da Verbindung **46** bereits nach kurzer Zeit, wie massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, unter Abspaltung eines Liganden in einen Nickel(II)-Komplex mit axial koordinierten Chlorido-Liganden übergeht. Direkte massenspektrometrische Untersuchungen von Verbindung **46** ergaben ebenfalls kein eindeutiges Bild, da sich der Komplex im Vakuum zersetzt. Ein starkes Argument für die Bildung von **46b** ist der stabilisierende Chelateffekt, andererseits spricht die leichte Ligandensubstitution unter Bildung des *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-dichlorido-Nickel(II)]-Komplexes für eine axiale Koordination des Aziridin-Liganden **a** in Verbindung **46a**. Verbindung **46** ist darüber hinaus in den gängigen polaren,

aprotischen Lösungsmitteln unlöslich, zeigt aber in Methanol eine gewisse Löslichkeit. Die aus Methanol erhaltenen Kristalle bestätigen das Bild der axial koordinierten Aziridin-Liganden in **46a**, da die Festkörperstruktur zwei koordinierte Methanol-Liganden in axialer Position enthält. Die Substitution eines **aeaz**-Chelatliganden durch einen einzähnigen Methanol-Liganden scheint im Gegensatz zur Substitution des einzähnig koordinierten Liganden **a** unwahrscheinlich. Die Solvolysereaktion in Methanol zu Verbindung **46<sub>MeOH</sub>** ist aber mit zwei einzähnig koordinierten *trans*-axialen Aziridin-Liganden **a** durchaus vorstellbar, auch wenn diese Positionen des Oktaeders nicht, wie bei vergleichbaren Kupfer(II)-Komplexen, durch besetzte *d*  $z^2$ -Orbitale destabilisiert sind. Man erhält *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-*bis*(aziridin)-nickel(II)]dichlorid (**46a**) als schwach violetten Feststoff durch Templatdimerisierung der Aziridin-Liganden (**a**).<sup>[91]</sup>

### 1.2.9.1. Molekülstruktur von *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-*bis*(methanol)-nickel(II)]dichlorid (**46<sub>MeOH</sub>**)

Verbindung **46<sub>MeOH</sub>** kristallisiert als violette Blöcke in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdampfen einer Methanol-Lösung von **46<sub>MeOH</sub>**. In Abbildung 1.17 ist die Molekülstruktur von Verbindung **46<sub>MeOH</sub>** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.12 angegeben. Die zentrosymmetrische Molekülstruktur des Nickel(II)-Komplexes **46<sub>MeOH</sub>** kann als schwach verzerrt oktaedrisch beschrieben werden.



**Abbildung 1.17:** Darstellung der Molekülstruktur von **46<sub>MeOH</sub>** im Kristall.

Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus dem Nickel(II)-Zentrum, einem Methanol- und dem durch Templatdimerisierung entstandenen *N*-(2-Aminoethyl)-aziridin-Liganden und einem Chlorid-Anion zusammen. Verbindung **46<sub>MeOH</sub>** ist axial von zwei Methanol- und äquatorial von zwei **aeaz**-Liganden koordiniert. Zwei Chlorid-Anionen pro Formeleinheit des Kations sorgen für den Ladungsausgleich. Der N1–Ni1–N2 Winkel innerhalb des Chelatliganden von  $82.72(6)^\circ$  ist im Vergleich zum entsprechenden Winkel außerhalb ( $97.28(6)^\circ$ ) aufgrund der Winkelspannung des fünfgliedrigen Chelatrings wieder verkleinert. Die N1–Ni1–O1

**Tabelle 1.12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **46**<sub>MeOH</sub>.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ni1–N1	2.0932(14)	C1–C2	1.481(3)	N1–Ni1–N2	82.72(6)	C4–N2–Ni1	107.72(11)
Ni1–N2	2.0892(15)	C3–C4	1.503(3)	N1–Ni1–N2	97.28(6)	C1–N1–C2	60.20(12)
Ni1–O1	2.1529(13)	O1–C5	1.416(2)	N1–Ni1–O1	90.12(5)	N1–C1–C2	59.77(12)
N1–C1	1.479(2)	-	-	N2–Ni1–O1	90.68(6)	N1–C2–C1	60.03(11)
N1–C2	1.475(2)	-	-	C5–O1–Ni1	129.40(11)	C1–N1–C3	114.59(14)
N1–C3	1.477(2)	-	-	C1–N1–Ni1	122.56(11)	C2–N1–C3	114.63(14)
N2–C4	1.488(2)	-	-	C2–N1–Ni1	129.57(11)	N2–C4–C3	108.21(14)

und N2–Ni1–O1 Winkel sind mit  $90.12(5)^\circ$  und  $90.68(6)^\circ$  nahezu ideal. Die Aziridindreiringebene steht mit einem Winkel von  $82.74^\circ$  nahezu orthogonal auf der äquatorialen Ebene des Oktaeders, aufgespannt durch N1, N2 und Ni1. Der C5–O1–Ni1 Bindungswinkel von  $129.40(11)^\circ$  des Methanol-Liganden beschreibt die für Alkohole typische gewinkelte Ligandenanordnung. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des Chelatliganden **aeaz** beträgt  $56.11^\circ$  und beschreibt dessen *twist*-Konformation. Die Bindungswinkel der Aminogruppen in Kombination mit der nahezu orthogonalen Anordnung der Dreiringebene zur äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome, die besonders bei den tertiären Aminogruppen durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Ni1 mit  $122.56(11)^\circ$ , deutlich stärker ausfällt als bei der primären Aminogruppe (C4–N2–Ni1  $107.72(11)^\circ$ ). Die Bindungslängen im Methanol-Liganden und dem **aeaz**-Liganden liegen im üblichen Bereich. Die Bindungswinkel und -längen des Aziridin-Liganden **aeaz** weichen nur geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Ni–N- ( $2.0932(14)$  Å,  $2.0932(14)$  Å) und Ni–O-Bindungslängen ( $2.1529(13)$  Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter Amin-Nickel(II)-Komplexe.<sup>[192]</sup> Verbindung **46**<sub>MeOH</sub> wird zusätzlich durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O1–H1–C11 und N2–H2–C11 stabilisiert.

### 1.2.9.2. Spektroskopische Charakterisierung von *trans*-[Bis(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-bis(aziridin)-nickel(II)]dichlorid (**46a**)

Verbindung **46a** wurden durch IR-, UV/Vis-Spektroskopie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Nach IR-spektroskopischer Untersuchung von Verbindung **46** können die Banden der  $\nu(\text{C–H})$ - und  $\nu(\text{N–H})$ -Schwingungen zwischen  $3276\text{ cm}^{-1}$  und  $2879\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1614\text{ cm}^{-1}$  mit der schwachen Deformationsschwingung der primären Aminogruppe des **aeaz**-Liganden. Die relativ schwache Intensität dieser Bande lässt auf das Vorliegen von *trans*-[Bis(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-bis(aziridin)-nickel(II)]dichlorid (**46a**) schließen, da beim *tris*-Chelat-Komplex **46b** eine deutlich intensivere Bande zu erwarten wäre. Die Ringschwingungen des Dreirings der (*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin)-Liganden lassen sich, wie bei den anderen Aziridin-Nickel(II)-Komplexen, nach FRITZ *et al.* zwanglos zuordnen. Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **46** liegen im Bereich von  $1294\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $930\text{ cm}^{-1}$  und  $876\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[114]</sup> Massenspek-



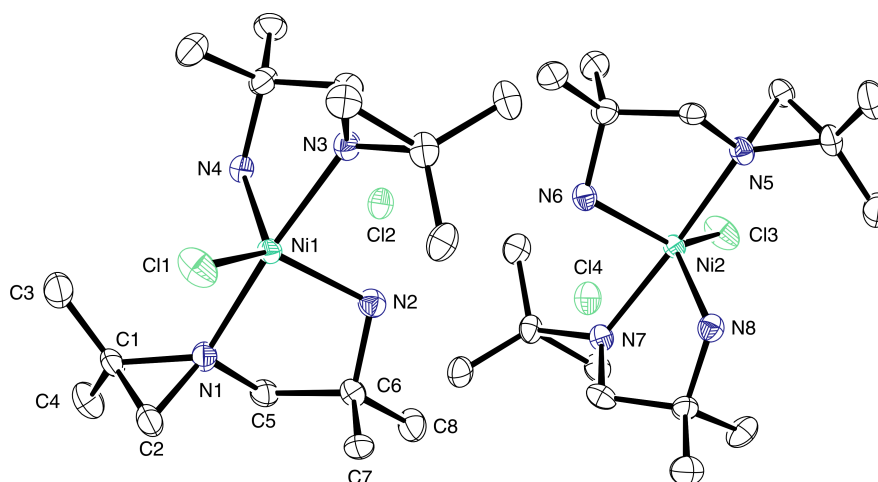


Abbildung 1.18: Darstellung der Dimerstruktur von **47**.

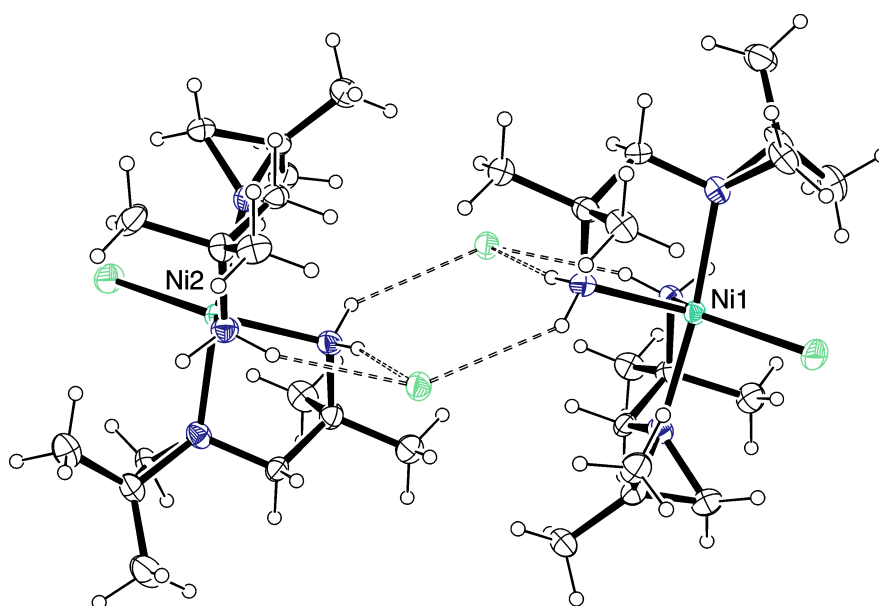


Abbildung 1.19: Darstellung der durch Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) fixierten Dimerstruktur von **47**.

Die Molekülstruktur des Nickel(II)-Komplexes **47** kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei Nickel(II)-Komplexen, die durch *inter*molekulare Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, zusammen (siehe Abbildung 1.19). Verbindung **47** ist axial von den tertiären Aminogruppen des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden und äquatorial von einem Chlorido-Liganden sowie den primären Aminogruppen des Liganden **f** koordiniert. Ein Chlorid-Anion pro Formeleinheit des Komplexes sorgt für den Ladungsausgleich. Der metrische  $\tau_5$ -Parameter nach ADDISON und REEDIJK wird für Verbindung **47** auf 0.63 bzw. 0.59 berechnet. Die Komplexgeometrie kommt folglich einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Geometrie mit den für dieses Polyeder charakteristischen Winkeln N1–Ni1–N3 ( $174.20(16)^\circ$ ) und N2–Ni1–Cl1 ( $136.63(14)^\circ$ ) sowie N4–Ni1–Cl1 ( $127.90(13)^\circ$ ) am nächsten. Der N2–Ni1–N4 Winkel mit  $95.42(18)^\circ$  weicht jedoch stark von den idealen  $120^\circ$  Winkeln ab. Diese starke Verkleinerung des N2–Ni1–N4 Winkels kann durch in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Aminoprotonen von N2, N4, N6

und N8 zu den Chlorid-Anionen Cl2 und Cl4 begründet werden. Die Winkel N1–Ni1–N2 und N3–Ni1–N4 innerhalb des Chelatliganden von 82.91(6)° und 83.54(18)° ist im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln N1–Ni1–N4 (95.49(16)°), N2–Ni1–N3 (91.47(17)°), N1–Ni1–Cl (93.44(13)°) und N3–Ni1–Cl1 (91.65(13)°) aufgrund der Winkelspannung des fünfgliedrigen Chelatrings etwas verkleinert. Die Aziridindreiringebenen der Liganden **f** weisen einen Winkel von 48.20° und 50.16° zur äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide auf, die durch N2, N4, Cl1 und Ni1 aufgespannt wird. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome, die im Falle der tertiären Aminogruppen durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C2–N1–Ni1 mit 124.7(4)°, deutlich stärker ausfällt als bei den primären Aminogruppen (C6–N2–Ni1 108.7(3)°). Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des Chelatliganden **f** beträgt 57.08° – 58.53° und beschreibt deren *twist*-Konformation. Die Bindungslängen des Liganden **f** liegen im üblichen Bereich. Die Bindungswinkel und -längen des Aziridinrings der Liganden **f** weichen nur geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Ni–N<sub>Prim.</sub>- (2.052(4) Å, 2.046(4) Å) und Ni–N<sub>Tert.</sub>- Bindungslängen (2.139(5) Å, 2.145(5) Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter TMEDA- oder Aziridin-Nickel(II)-Komplexe.<sup>[155,190,192]</sup> Verbindung **47** wird, wie bereits erwähnt und in Abbildung 1.19 dargestellt, durch *inter*- und *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der primären Aminogruppen der Liganden **f** und den Chlorid-Anionen stabilisiert (siehe Tabelle 1.14).

**Tabelle 1.13:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **47**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ni1–N1	2.145(5)	Ni2–Cl3	2.313(2)	N1–Ni1–N2	82.91(17)	N3–Ni1–Cl1	91.65(13)
Ni1–N2	2.052(4)	N1–C1	1.497(7)	N1–Ni1–N3	174.20(16)	N4–Ni1–Cl1	127.90(13)
Ni1–N3	2.139(5)	N1–C2	1.480(7)	N1–Ni1–N4	95.49(16)	C1–N1–C2	60.8(4)
Ni1–N4	2.046(4)	C1–C2	1.506(8)	N1–Ni1–Cl1	93.44(13)	N1–C1–C2	59.0(3)
Ni1–Cl1	2.321(2)	N1–C5	1.483(7)	N2–Ni1–N4	95.42(18)	N1–C2–C1	60.2(3)
Ni2–N5	2.126(5)	C5–C6	1.538(6)	N2–Ni1–N3	91.47(17)	C1–N1–Ni1	127.4(3)
Ni2–N6	2.080(4)	N2–C6	1.491(7)	N2–Ni1–N4	95.42(18)	C2–N1–Ni1	124.7(4)
Ni2–N7	2.118(5)	-	-	N2–Ni1–Cl1	136.63(14)	C5–N1–Ni1	106.8(4)
Ni2–N8	2.078(4)	-	-	N3–Ni1–N4	83.54(18)	N2–C6–C5	106.0(5)

**Tabelle 1.14:** Wasserstoffbrückenbindungen von **47** im Kristall (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]).

D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	∠(D–H–A)
N2–H2X–Cl2	0.920	2.512	3.424	170.91
N2–H2Y–Cl4	0.920	2.669	3.428	140.43
N4–H4X–Cl2	0.920	2.513	3.406	163.66
N4–H4Y–Cl4	0.920	2.734	3.460	136.55 <sup>1</sup>
N6–H6X–Cl2	0.920	2.683	3.439	139.90
N6–H6Y–Cl4	0.920	2.506	3.413	168.74
N8–H8X–Cl2	0.920	2.704	3.445	138.25 <sup>2</sup>
N8–H8Y–Cl4	0.920	2.498	3.392	164.07

Symmetrieschlüssel: 1 = x, y–1, z;  
2 = x, y+1, z.

### 1.2.10.2. Spektroskopische Charakterisierung von **47**

Verbindung **47** wurde durch IR-, UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Im IR-Spektrum von Verbindung **44** können die Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3404\text{ cm}^{-1}$  und  $2879\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb  $1603\text{ cm}^{-1}$  mit der intensiven Deformationsschwingung der primären Aminogruppe des Liganden **f**. Die Ringschwingungen des Dreirings der *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden lassen sich nach FRITZ *et al.* zuordnen. Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **47** können im Bereich von  $1280\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $921\text{ cm}^{-1}$  und  $866\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrisch konnten das Kation von Verbindung **44** im FAB+ Modus sowie dessen Fragmentierungsprodukte unter Abspaltung eines Chlorido- und *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**) detektiert werden. Das UV/Vis Spektrum der Verbindung **44** zeigt zwei breite, schwache Absorptionsbanden mit den Maxima bei 406 nm und 683 nm. Erneut kann eine bathochrome Verschiebung der beiden Absorptionbanden im Vergleich zu Verbindung **44** und **46**<sub>MeOH</sub> (Messung in Methanol) beobachtet werden. Die Wellenlängen der beiden Banden ist vergleichbar mit den elektronischen Übergängen ähnlicher Komplexe des Typs  $[\text{NiX}_2(\text{en})_2]$ .<sup>[191]</sup>

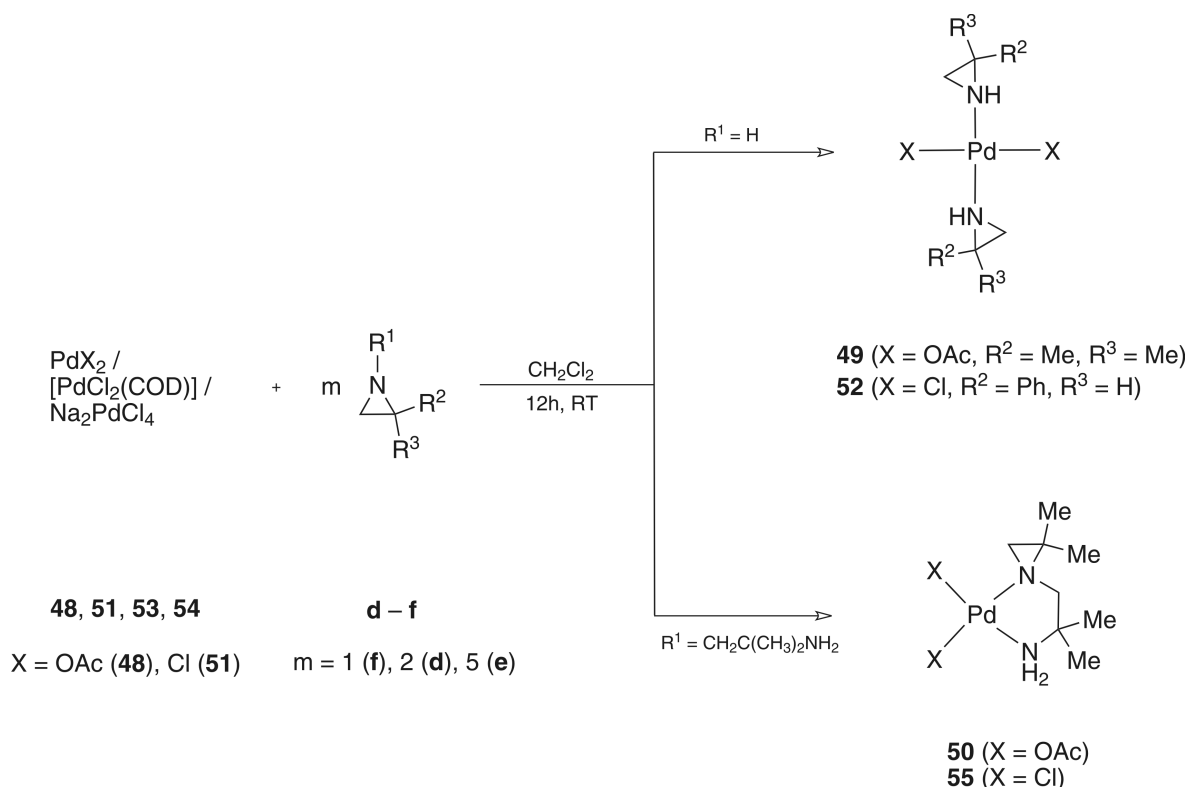
### 1.2.11. Darstellung von Aziridin-Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen

Palladium(II)-Komplexe der Aziridin-Liganden **a** – **f** sind durch Arbeiten im eigenen Arbeitskreis sowie erstmals durch EDWARDS *et al.* dokumentiert.<sup>[90,117,187,193]</sup> Ferner wurde eine Reihe von Aziridin-Palladium(II)-Komplexen meist unter der Prämisse der asymmetrischen Katalyse dargestellt und ihr katalytisches Potential beispielsweise in allylischen Substitutionen evaluiert.<sup>[132,175–178]</sup> MICHELIN *et al.* konnten durch Reaktion von Palladium(II)-Isocyanid-Komplexen mit Aziridin heterocyclische Diaminocarben-Palladium-Komplexe isolieren.<sup>[145]</sup> Im eigenen Arbeitskreis konnten 2007 durch BOBKA die *trans*-[*Bis*(Aziridin)-dichlorido-palladium(II)]-Komplexe mit den Aziridin-Liganden **a** – **c** und **e** und die [*Bis*- bzw. *Tetrakis*(Aziridin)-palladium(II)]*bis*(trifluormethansulfonat)-Komplexe mit den Liganden **aeaz** und **e** dargestellt werden.

### 1.2.12. Darstellung von *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (**49**)

Palladium(II)acetat-Aziridin-Komplexe sind nach unserem Wissen bisher nicht literaturbekannt. Für die Darstellung von **49** wird wasserfreies  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**48**) in Dichlormethan gelöst, gemäß Schema 1.15 mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethylaziridin (**e**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die schwach gelbe Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **49** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich. Man erhält *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (**49**) als schwach gelbes Pulver. Schema 1.15 zeigt die Darstellung der nachfolgend diskutierten Aziridin-Palladium(II)-Komplexe **49**,

50, 52 und 55.



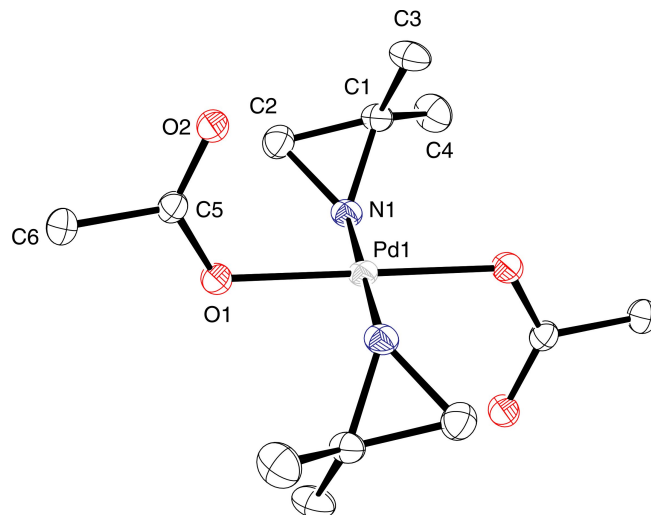
**Schema 1.15:** Darstellung von **49**, **50**, **52** und **55**.

### 1.2.12.1. Molekülstruktur von **49**

Verbindung **49** kristallisiert als gelbe Blöcke in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **49**. In Abbildung 1.20 ist die Molekülstruktur von Verbindung **49** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.15 angegeben. Die Molekülstruktur des Palladium(II)-Komplexes **49** kann als verzerrt tetragonalplanar bezeichnet werden. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus dem Palladium(II)-Zentrum und den *trans*-ständigen 2,2-Dimethylaziridin- (**e**) und Acetato-Liganden zusammen. Die Bindungsgeometrie ist typisch für *trans*-koordinierte Palladium(II)-Komplexe. Die beiden O1–Pd1–N1 Bindungswinkel mit  $93.03(9)^\circ$  und  $86.97(9)^\circ$  ergeben für die *trans*-ständigen Liganden einen Bindungswinkel von exakt  $180.00(11)^\circ$ . Die Aziridindreiringebenen der Liganden **e** weisen einen Winkel von  $50.49^\circ$  zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes, die durch N1, O1 und Pd1 aufgespannt wird, auf. Die Anordnung beider Ebenen ergibt zusammen mit den Bindungswinkeln am Stickstoffatom der Liganden **e** deren verzerrt tetraedrische Konfiguration. Die Ebenen der Acetato-Liganden (O1, O2, C5 und C6) stehen mit einem Winkel von  $89.33^\circ$  hingegen nahezu orthogonal zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes. Durch das Inversionszentrum werden die *trans*-ständigen Aziridin und Acetato-Liganden auf die jeweils gegenüberliegende Seite der Ebene transformiert. Die Bindungslängen des Liganden **e** liegen im üblichen Bereich.<sup>[90]</sup> Die Bindungswinkel und -längen des Aziridinrings von Verbin-



dung **49** weichen geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Pd–N- (2.029(2) Å) und Pd–O-Bindungslängen (2.0127(19) Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter Amin-Palladium(II)-Komplexe.<sup>[90,194]</sup> Verbindung **49** wird durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen von N1 der Aziridin-Liganden **e** und den O2-Atomen des Acetato-Liganden stabilisiert.



**Abbildung 1.20:** Darstellung der Molekülstruktur von **49** im Kristall.

**Tabelle 1.15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **49**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pd1–N1	2.029(2)	O2–C5	1.230(3)	O1–Pd1–N1	93.03(9)	N1–C1–C2	60.71(18)
Pd1–O1	2.0127(19)	C5–C6	1.511(4)	N1–Pd1–N1	180.00(12)	N1–C2–C1	60.18(19)
N1–C1	1.489(3)	-	-	O1–Pd1–O1	180.00(11)	C2–C1–C4	120.0(3)
N1–C2	1.497(4)	-	-	C1–N1–Pd1	123.51(18)	C2–C1–C3	118.3(3)
C1–C2	1.473(4)	-	-	C2–N1–Pd1	128.87(19)	O1–C5–O2	125.1(2)
C1–C3	1.503(4)	-	-	C5–O1–Pd1	118.68(17)	O2–C5–C6	120.2(2)
O1–C5	1.275(3)	-	-	C1–N1–C2	59.11(19)	O1–C5–C6	114.7(2)

### 1.2.12.2. Spektroskopische Charakterisierung von **49**

Verbindung **49** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Signale des komplexierten Liganden sind, wie in Tabelle 1.16 gezeigt ist, im Vergleich zum nicht koordinierten 2,2-Dimethylaziridin **e** mit Ausnahme der <sup>13</sup>C NMR-Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen durch koordinationsinduzierte Entschirmung zu tiefem Feld verschoben. Der stärkste Verschiebung zu tiefem Feld kann bei den NH-Signalen beobachtet werden. Es werden vier <sup>13</sup>C NMR-Signale für die Methylgruppen von **49** beobachtet. Alle Methylgruppensignale weisen eine leichte Hochfeldverschiebung auf.

Im IR-Spektrum von **49** können die Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen 3384 cm<sup>-1</sup> und 2967 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb 1581 cm<sup>-1</sup> mit den intensiven Streck- und Deformationsschwingungen der Acetato-Liganden. Die Ringschwingungen der 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) lassen sich

**Tabelle 1.16:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **49** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **e** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]		
	NH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>q</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	-0.33	1.26	0.96	31.0	33.3	24.7
<b>49</b>	3.64/3.45	1.66/1.60	1.18	37.9/37.7	32.8/32.8	23.4/23.3/23.1/22.6

nach FRITZ *et al.* zuordnen. Die  $\omega_{\text{Ring}}$  Streckschwingung und die Ringdeformationschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **49** können im Bereich von  $1235\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $926\text{ cm}^{-1}$  und  $816\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks für das Kation von Verbindung **47** sowie dessen Fragmentierungsprodukte unter Abspaltung der Acetato- und 2,2-Dimethylaziridin-Liganden **e**. Darüber hinaus werden auch das Dimer von Verbindung **49** und dessen Fragmentierungsprodukte unter Abspaltung der Acetato- und 2,2-Dimethylaziridin-Liganden **e** detektiert.

### 1.2.13. Darstellung von *cis*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-(N-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ N,N')-palladium(II)] (**50**)

Die Synthese *cis*-koordinierter Palladium(II)-Komplexe mit den Chelatliganden **aeaz** und **f** wurde, wie bereits bei der Diskussion von Verbindung **49** beschrieben, von HAUSS und BOBKA dokumentiert.<sup>[90,187]</sup> Für die Darstellung von Verbindung **50** wird  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (**48**) in Dichlormethan gemäß Schema 1.15 mit einem Äquivalent *N*-(2-Ainoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und die gelborange Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **50** ist in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. *cis*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-(N-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ N,N')-palladium(II)] (**50**) wird als orangegelber Feststoff erhalten.

#### 1.2.13.1. Molekülstruktur von **50**

Verbindung **50** kristallisiert als gelbe Blöcke in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **50**. In Abbildung 1.21 ist die Molekülstruktur von Verbindung **50** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.17 aufgelistet. Die Molekülstruktur von **50** kann als verzerrt tetragonal-planar bezeichnet werden. Verbindung **50** entspricht der für *cis*-koordinierte Palladium(II)-Komplexe erwarteten Struktur. Der durch den Chelatliganden **f** und das Palladium(II)-Zentrum eingeschlossene Bindungswinkel N1-Pd1-N2 mit  $83.84(7)^\circ$  ist im Vergleich zu den Winkeln O1-Pd1-N1 ( $95.31(7)^\circ$ ), N2-Pd1-O3 ( $92.06(7)^\circ$ ) und O3-Pd1-O1 ( $88.60(6)^\circ$ ) aufgrund der Winkelspannung des Metallacyclus etwas verkleinert. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des Chelatliganden **f** beträgt  $55.86^\circ$  und beschreibt dessen *twist*-Konformation. Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** weist einen Winkel von  $75.53^\circ$  zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes, aufgespannt durch die Atome N1, N2, O1, O3 und Pd1, auf. Sowohl der von beiden

Ebenen eingeschlossene Winkel als auch die Bindungswinkel der Aminogruppen, wie z. B. der N2–C6–C7 Winkel ( $109.92(17)^\circ$ ), ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Besonders bei der tertiären Aminogruppe fällt durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Pd1 ( $126.32(13)^\circ$ ), die Verzerrung deutlich stärker aus als bei der primären Aminogruppe (C6–N2–Pd1  $110.83(13)^\circ$ ). Die Ebenen der Acetato-Liganden, die durch die Atome O1, O2, C9 und C10 bzw. O3, O4, C11 und C12 aufgespannt werden, sind mit Winkeln von  $44.15^\circ$  und  $64.21^\circ$  beide zur gleichen Seite der Ebene des tetragonal-planaren Komplexes hin abgewinkelt. Die vergleichsweise starke Abweichung der beiden Winkel lässt sich durch eine *intramolekulare* N2–O4 Wasserstoffbrückenbindung erklären, die eine Abwinklung dieses Acetato-Liganden begünstigt. Die Bindungslängen des Liganden **f** liegen im erwarteten Bereich, weichen aber etwas von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Pd–N- ( $2.0579(18)$  Å,  $2.0159(18)$  Å) und Pd–O-Bindungslängen ( $2.0508(16)$  Å,  $2.0247(16)$  Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter *cis*-Diamin-Palladium(II)-Komplexe.<sup>[195]</sup> Verbindung **50** wird neben der bereits erwähnten *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindung zusätzlich durch eine *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton von N2 und dem Acetato-O1 eines benachbarten Komplexes **50** stabilisiert.

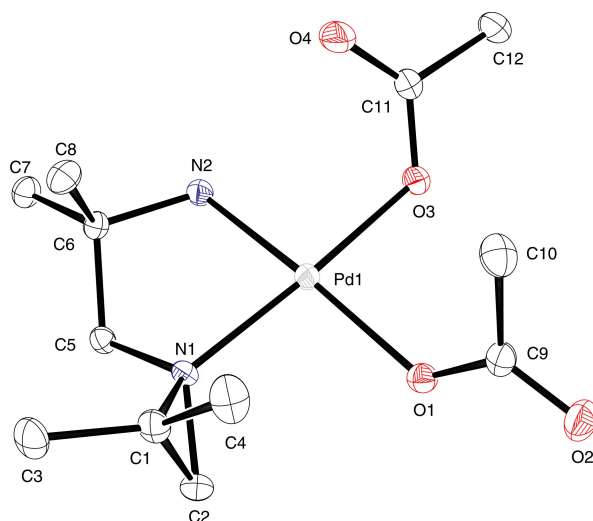


Abbildung 1.21: Darstellung der Molekülstruktur von **50** im Kristall.

Tabelle 1.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **50**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pd1–N1	2.0579(18)	C1–C3	1.514(3)	N1–Pd1–N2	83.84(7)	C6–N2–Pd1	110.83(13)
Pd1–N2	2.0159(18)	C5–C6	1.522(3)	O1–Pd1–O3	88.60(6)	C9–O1–Pd1	125.56(14)
Pd1–O1	2.0508(16)	N2–C6	1.494(3)	O1–Pd1–N1	95.31(7)	C11–O3–Pd1	121.33(15)
Pd1–O3	2.0247(16)	C6–C7	1.526(3)	N2–Pd1–O3	92.06(7)	C1–N1–C2	59.05(15)
N1–C1	1.525(3)	O1–C9	1.276(3)	N2–Pd1–O1	172.52(7)	N1–C1–C2	58.73(14)
N1–C2	1.473(3)	O2–C9	1.227(3)	O3–Pd1–N1	175.74(6)	N1–C2–C1	62.22(14)
N1–C5	1.490(3)	C9–C10	1.518(3)	C1–N1–Pd1	126.32(13)	N1–C5–C6	108.62(16)
C1–C2	1.478(3)	-	-	C2–N1–Pd1	122.89(14)	N2–C6–C7	109.92(17)

1.2.13.2. Spektroskopische Charakterisierung von **50**

Verbindung **50** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale des komplexierten Liganden sind, wie in Tabelle 1.18 gezeigt, im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) mit Ausnahme von drei  $^{13}\text{C}$  Signalen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte zu tiefem Feld verschoben. Die stärkste Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 0.91 ppm kann beim  $\text{CH}_2$ -Signal der Methylengruppe des Liganden **f** beobachtet werden. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum kann eine Tieffeldverschiebung von bis zu 9.6 ppm bei dem Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Aziridinheterocyclus festgestellt werden. Es werden je zwei  $^1\text{H}$  NMR-Signale für beide Methylengruppen von Verbindung **50** beobachtet, wobei die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Aminoethanbrücke  $^2J$  Kopplungen von 12.7 Hz aufweisen. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur gering von den Werten des unkomplexierten Liganden **f** und liegen im erwarteten Bereich. Die Methylengruppe innerhalb des Aziridinrings weist hingegen nur eine sehr kleine  $^2J$  Kopplungskonstante von 2.1 Hz auf, die im unkomplexierten Liganden **f** nicht beobachtet wird. Zusätzlich weisen die zwei stark zu tiefem Feld verschobenen Signale der Aminoprotonen  $^2J$  Kopplungen von 9.6 Hz auf.

**Tabelle 1.18:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **50** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$^1\text{H}$ NMR [ppm]			
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01
<b>50</b>	3.37/2.31	2.21/1.55	1.76/1.42/1.40/1.34

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>50</b>	57.1	46.2	67.0	43.8	24.3/23.4/23.1/21.1

Nach IR-spektroskopischer Untersuchung von Verbindung **50** können die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3411\text{ cm}^{-1}$  und  $2975\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Der *Fingerprint*-Bereich wird im Wellenzahlbereich kleiner als  $1629\text{ cm}^{-1}$ , beginnend mit den intensiven Streck- und Deformationsschwingungen der Acetato-Liganden detektiert. Eine weitere Bande der Acetato-Liganden kann bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  und  $1377\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die beiden Banden der Acetato-Liganden überlagern die  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung der primären Aminogruppe des Liganden **f**. Die Dreiringstreckschwingungen des komplexierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) können gemäß der von FRITZ *et al.* vorgenommenen Bandenanalyse zugeordnet werden. Die Ringatmungsschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  des Aziridin-Liganden von Verbindung **50** können im Bereich von  $1233\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $919\text{ cm}^{-1}$  und  $888\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen von **50** im FAB+ Modus zeigten Peaks, die dem Kation von Verbindung **50** sowie dessen Fragmentierungsprodukt unter Abspaltung eines weiteren Acetato-Liganden zugeordnet werden können.

### 1.2.14. Darstellung von *trans*-[Dichlorido-*bis*(2-phenylaziridin)-palladium(II)] (52)

Im Jahr 2007 wurden zu dem hier diskutierten Komplex **52** analoge Palladium(II)-Komplexe von BOBKA synthetisiert. Die Synthese einiger *trans*-[*Bis*(Aziridin)-dichlorido-palladium(II)]-Komplexe mit den Aziridin-Liganden **a** – **c** und **e** sowie die [*Bis*- bzw. *Tetrakis*(Aziridin)-palladium(II)]*bis*(trifluormethansulfonat)-Komplexe mit den Liganden **aeaz** und **e** wurden von BOBKA dargestellt.<sup>[90,193]</sup> Für die Darstellung von **52** wird wasserfreies PdCl<sub>2</sub> (**51**) in Acetonitril gelöst, gemäß Schema 1.15 mit zwei Äquivalenten 2-Phenylaziridin (**d**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, die gelbe Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **52** ist in den meisten polaren Lösungsmitteln nur mäßig löslich, dagegen in DMF vergleichsweise gut löslich. In unpolaren Lösungsmitteln ist Verbindung **52** unlöslich. Man erhält *trans*-[Dichlorido-*bis*(2-phenylaziridin)-palladium(II)] (**52**) als gelbes Pulver.

#### 1.2.14.1. Molekülstruktur von **52**

Verbindung **52** kristallisiert als gelbe Blöcke in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe *C2/c* an. Die Kristallisation erfolgte aus einer gesättigten DMF-Lösung von Verbindung **52**. In Abbildung 1.22 ist die Molekülstruktur von Verbindung **52** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.19 aufgelistet. Auf Grund der nur gerade noch für die Einkristallröntgenbeugung ausreichenden Qualität des Kristalls von Verbindung **52** und der daraus resultierenden Datensatzqualität mit teilweise starken Abweichungen der Bindungswinkel und -längen des Liganden von anderen an Palladium(II) komplexierten Aziridinen sind die in Tabelle 1.19 tabellierten Werte unter Vorbehalt zu sehen. Die hier beobachteten Abweichungen, insbesondere bei der Dreiringgeometrie sind vermutlich nicht als Konsequenz der Komplexierung, sondern auf Grund der Qualität des Datensatzes von Verbindung **52** zustande gekommen. Zur Verdeutlichung der Geometrie von Verbindung **52** ist die Molekülstruktur in Abbildung 1.22 gezeigt. Auf eine detaillierte Diskussion wird aus den o. g. Gründen verzichtet. Die Metall-Ligand Bindungslängen sowie die von den Liganden mit dem Metall eingeschlossenen Bindungswinkel von Verbindung **52** sind mit den Bindungslängen und Winkeln der analogen von BOBKA dargestellten Komplexe sowie literaturbekannten Verbindungen nahezu identisch.<sup>[90]</sup> Die Aziridinringebene steht mit 88.94° nahezu orthogonal auf der Ebene des Phenylrings. Eine mesomere Wechselwirkung durch Kopplung des aromatischen  $\pi$ -Systems mit den WALSH-Orbitalen des Dreirings wird durch die Abwinklung der Ringebenen verhindert. Die Aziridindreiringebene des Liganden **d** steht ebenfalls nahezu senkrecht (86.08°) zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes, die durch die Atome N1, Cl1, Cl2 und Pd1 aufgespannt wird. Die Abwinkelung der Dreiringebene und die Bindungswinkel der Aminogruppen, wie z. B. C1–N1–Pd1 mit 121.7(14)°, ergeben eine merkliche Verzerrung der tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome.

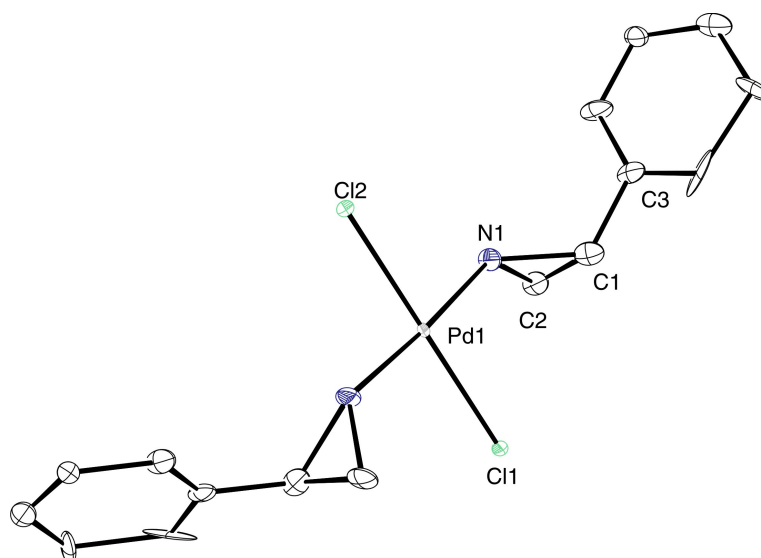


Abbildung 1.22: Darstellung der Molekülstruktur von **52** im Kristall.

Tabelle 1.19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **52**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]			
Pd1–N1	2.032(13)	N1–Pd1–Cl1	92.0(4)	N1–C2–C1	67.0(2)
Pd1–Cl1	2.291(5)	N1–Pd1–Cl2	88.0(4)	N1–C1–C2	53.2(16)
Pd1–Cl2	2.300(5)	N1–Pd1–N1	176.0(9)	C3–C1–C2	122.0(2)
N1–C1	1.59(4)	Cl1–Pd1–Cl2	180.0(1)	C3–C1–N1	121.0(2)
N1–C2	1.38(3)	C1–N1–Pd1	121.7(14)	-	-
C1–C2	1.49(4)	C2–N1–Pd1	130.6(14)	-	-
C1–C3	1.47(4)	C1–N1–C2	59.6(15)	-	-

#### 1.2.14.2. Spektroskopische Charakterisierung von **52**

Verbindung **52** konnte durch die bereits bei der Darstellung vergleichbarer Komplexe aufgezählten analytischen Routine-Methoden charakterisiert werden. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale des komplexierten Liganden sind gemäß Tabelle 1.20 im Vergleich zum nicht koordinierten 2-Phenylaziridin (**d**) mit Ausnahme des  $^{13}\text{C}$  NMR-Signals des quartären Kohlenstoffatoms durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte zu tiefem Feld verschoben. Eine Tieffeldverschiebung von bis zu 2.44 ppm kann bei den  $^1\text{H}$  NMR-Signalen der Aminoprotonen des komplexierten Liganden **d** beobachtet werden. Es werden sowohl für beide Methylengruppen als auch für die CH Gruppen von Verbindung **52** je zwei Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum beobachtet. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum werden nur für die nicht äquivalenten Protonen der Methylengruppe zwei Signale detektiert. Die Protonen der Methylengruppe weisen  $^2J$  und  $^3J$  Kopplungskonstanten von 8.0 Hz bis 5.5 Hz zu den geminalen und vicinalen Protonen auf und zusätzlich eine  $^3J$  Kopplung von 1.4 Hz zum Aminoproton des Aziridins. Die CH Gruppe innerhalb des Aziridinrings zeigt folglich ebenfalls eine  $^3J$  Kopplung von 6.1 Hz zu den vicinalen  $\text{CH}_2$  Protonen. Die Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich.

Das IR-Spektrum von Verbindung **52** zeigt die Banden der  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3357\text{ cm}^{-1}$  und  $2886\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzah-

**Tabelle 1.20:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **52** ( $d_7$ -DMF) und **d**.

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]				$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]			
	NH	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>Phenyl</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>Phenyl</sub>	C <sub>q</sub>
<b>d</b>	0.74	2.98	1.77/2.17	7.39 – 7.28	31.4	29.4	127.0 – 125.7	140.5
<b>52</b>	3.18	3.42	2.55/2.50	7.52 – 7.48	40.2	31.6	129.7 – 128.7	136.5

len kleiner als  $1501\text{ cm}^{-1}$ . Die Ringschwingungen des Dreirings können gemäß der von FRITZ *et al.* vorgenommenen Bandenanalyse zugeordnet werden. Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **52** können im Bereich von  $1311\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $918\text{ cm}^{-1}$  und  $896\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im DEI Modus zeigten den Molekülpeak des Radikalkations von Verbindung **52** sowie dessen Fragmentierungsprodukte unter Abspaltung weiterer Chlorido- und Aziridin-Liganden.

### 1.2.15. Darstellung von *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-palladium(II)] (**55**)

Wie bereits bei der Darstellung von Verbindung **52** beschrieben, wurden vergleichbare Palladium(II)-Komplexe bereits durch BOBKÄ dargestellt.<sup>[90]</sup> Für die Darstellung wird hier allerdings  $[\text{PdCl}_2(\eta^4\text{-COD})]$  (**53**) in Dichlormethan oder  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (**54**) in Methanol gemäß Schema 1.15 mit einem Äquivalent *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, gewaschen, die gelbe Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **55** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform, nahezu unlöslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan, ebenfalls nicht löslich, dagegen in DMF oder DMSO vergleichsweise gut löslich. Verbindung **55** ist luftstabil, aber hydrolyseempfindlich. *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-palladium(II)] (**55**) wird als oranger Feststoff erhalten.

#### 1.2.15.1. Molekülstruktur von **55**

Verbindung **55** kristallisiert als gelborange Plättchen in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Die Umkristallisation erfolgte aus einer gesättigten DMF-Lösung von Verbindung **55**. In Abbildung 1.23 ist die Molekülstruktur von Verbindung **55** im Kristall abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.21 aufgelistet. Die Molekülstruktur des Palladium(II)-Komplexes **55** ist verzerrt tetragonal-planar. Verbindung **55** entspricht der für *cis*-koordinierte Palladium(II)-Komplexe erwarteten typischen planaren Geometrie. Verglichen mit dem N1–Pd1–N2 Bindungswinkel von  $83.50(10)^\circ$  sind die Bindungswinkel C11–Pd1–Cl2 ( $91.81(4)^\circ$ ), N1–Pd1–C11 ( $97.23(8)^\circ$ ) und N2–Pd1–Cl2 ( $87.61(8)^\circ$ ) aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings etwas vergrößert. Der Torsionswinkel des Chelatliganden **f** beträgt  $55.91^\circ$ . Dieser liegt folglich in *twist*-Konformation vor. Die Aziridindreiringebene des komplexierten Liganden **f** ist mit  $76.52^\circ$  zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes, aufgespannt durch die Atome N1, N2, C11, Cl2 und Pd1, abgewinkelt. Der von bei-

den Ebenen eingeschlossene Winkel zusammen mit den Bindungswinkeln der Aminogruppen, wie z. B. der N2–C6–C5 Winkel mit  $104.5(2)^\circ$ , ergibt eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Diese tritt besonders bei der tertiären Aminogruppe durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Pd1 mit  $126.1(2)^\circ$ , deutlich stärker zu Tage als bei der primären Aminogruppe (C6–N2–Pd1  $111.50(19)^\circ$ ) des Chelatliganden. Im Vergleich zum Aziridin-Grundkörper ist die Ringgeometrie von Verbindung **55** etwas verzerrt. Die Bindungslängen des Chelatliganden **f** liegen im erwarteten Bereich. Die Pd–N- ( $2.036(3) \text{ \AA}$ ,  $2.089(3) \text{ \AA}$ ) und Pd–Cl-Bindungslängen ( $2.3011(11) \text{ \AA}$ ,  $2.3339(10) \text{ \AA}$ ) korrespondieren mit den Bindungslängen vergleichbarer *cis*-[Diamin-dichlorido-Palladium(II)]-Komplexe.<sup>[195]</sup> Die Aminprotonen von **55** bilden im Kristall zudem zwei *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorido-Liganden benachbarter Komplexe aus.

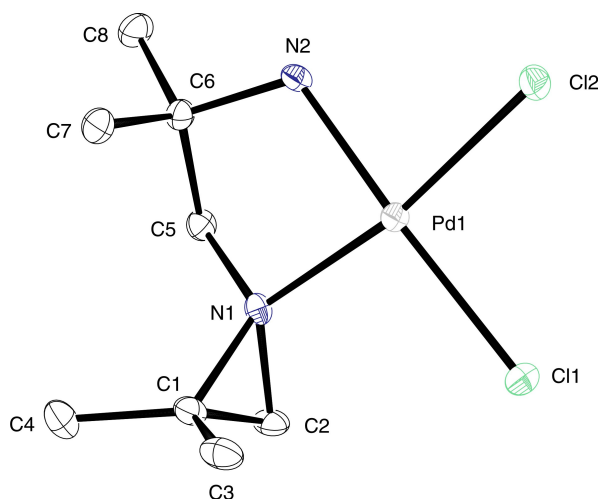


Abbildung 1.23: Darstellung der Molekülstruktur von **55** im Kristall.

Tabelle 1.21: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **55**.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]			Bindungswinkel [ $^\circ$ ]				
Pd1–N1	2.089(3)	C1–C2	1.474(5)	N1–Pd1–N2	83.50(10)	C2–N1–Pd1	123.4(2)
Pd1–N2	2.036(3)	C1–C3	1.499(5)	Cl1–Pd1–Cl2	91.81(4)	C6–N2–Pd1	111.50(19)
Pd1–Cl1	2.3339(10)	C5–C6	1.520(4)	N1–Pd1–Cl1	97.23(8)	C1–N1–C2	59.2(2)
Pd1–Cl2	2.3011(11)	N2–C6	1.494(4)	N2–Pd1–Cl2	87.61(8)	N1–C1–C2	58.5(2)
N1–C1	1.521(4)	C6–C7	1.526(5)	N1–Pd1–Cl2	170.90(8)	N1–C2–C1	62.4(2)
N1–C2	1.463(4)	C6–C8	1.518(5)	N2–Pd1–Cl1	174.15(8)	C3–C1–N1	116.0(3)
N1–C5	1.494(4)	-	-	C1–N1–Pd1	126.1(2)	N2–C6–C5	104.5(2)

### 1.2.15.2. Spektroskopische Charakterisierung von **55**

Verbindung **55** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale des komplexierten Liganden sind gemäß Tabelle 1.22 im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) mit Ausnahme von vier  $^{13}\text{C}$  Signalen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen und der Methylengruppe des Aziridindreirings durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte zu tiefem Feld verschoben. Die stärkste Tieffeldverschiebung von 0.98 ppm wird bei den  $^1\text{H}$  NMR-



Signalen der Aziridinringmethylengruppe des Liganden **f** beobachtet. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum kann eine Tieffeldverschiebung von maximal 9.6 ppm beim Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Aziridinheterocyclus festgestellt werden. Es werden je zwei  $^1\text{H}$  NMR-Signale für beide Methylengruppen von Verbindung **55** beobachtet, wobei die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Amioethanbrücke  $^2J$  Kopplungen von 13.0 Hz aufweisen. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur gering von den Werten des unkomplexierten Liganden **f** und liegen im erwarteten Bereich. Die Signale der Methylengruppe innerhalb des Aziridinrings von **55** weisen wie im unkomplexierten Liganden **f**, aber im Gegensatz zu Verbindung **50**, keine Kopplungen auf. Darüber hinaus zeigen die Protonen der primären Aminogruppe eine starke Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum. Dieser Effekt wird vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt. Für die Aminprotonen des komplexierten Liganden **f** werden zwei Signale bei 5.12 ppm und 4.63 ppm mit  $^2J$  Kopplungskonstanten von 10.5 Hz bzw. 11.0 Hz beobachtet. Das IR-Spektrum von Verbindung **55** zeigt die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3277\text{ cm}^{-1}$  und  $2883\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt bei Wellenzahlen kleiner als  $1589\text{ cm}^{-1}$  mit der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe. Die Ringschwingungen des Dreirings des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) können gemäß der von FRITZ *et al.* vorgenommenen Bandenanalyse zugeordnet werden. Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **55** können im Bereich von  $1236\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $919\text{ cm}^{-1}$  und  $886\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im ESI+ Modus aus einem Wasser/Acetonitril-Gemisch zeigten Peaks, die dem Kation des Dimeren von Verbindung **55** sowie dem Kation des durch Acetonitril solvolysierten, monomeren Komplexes zugeordnet werden können.

**Tabelle 1.22:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **55** ( $\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$^1\text{H}$ NMR [ppm]				
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$	
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01	
<b>55</b>	3.01/2.32	2.67/1.65	1.72/1.28/1.20/1.16	

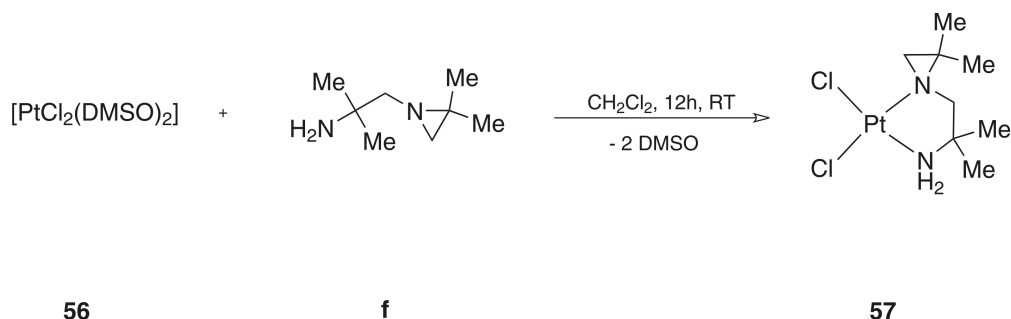
  

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>55</b>	56.7	46.2	67.5	40.1	24.2/23.6/23.3/20.7

### 1.2.16. Darstellung von *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-platin(II)] (**57**)

Der erste röntgenographisch charakterisierte Platin(II)-Aziridin-Komplex wurde durch BARNES *et al.* synthetisiert und publiziert.<sup>[124]</sup> *Cis*-Aziridin-Platin(II)-Komplexe sind bisher von GOTO *et al.* publiziert worden.<sup>[156]</sup>

Für die Darstellung von Verbindung **57** wird [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**56**) in Dichlormethan gemäß Schema 1.16 mit einem Äquivalent *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, die gelbe Substanz dreimal bei Raumtemperatur mit MTBE gewaschen und im Anschluss im Vakuum getrocknet. Verbindung **57** ist in polaren Lösungsmitteln, ausgenommen DMSO und heißem DMF, nahezu unlöslich, in unpolaren Medien dagegen unlöslich sowie luftstabil. Man erhält *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-platin(II)] (**57**) als gelben Feststoff.

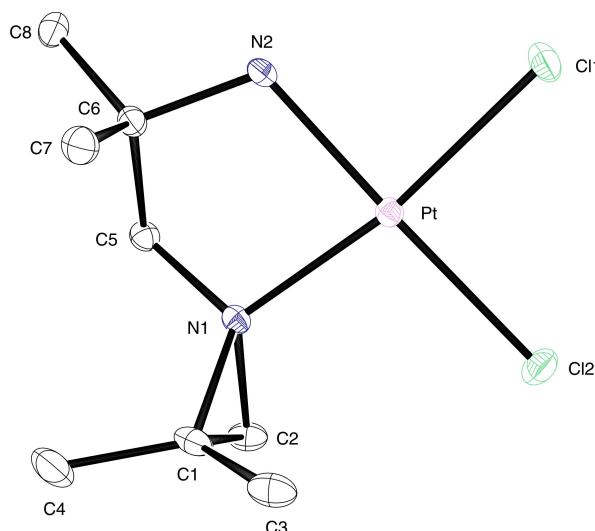


**Schema 1.16:** Darstellung von *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-platin(II)] (**57**).

#### 1.2.16.1. Molekülstruktur von **57**

Verbindung **57** kristallisiert als gelbe Plättchen in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Die Umkristallisation erfolgte aus einer gesättigten DMF-Lösung von Verbindung **57**. In Abbildung 1.24 ist die Molekülstruktur von Verbindung **57** gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.23 zusammengefasst. Die Struktur des Platin(II)-Komplexes **57** ist verzerrt tetragonal-planar. Die Molekülstruktur von **57** zeigt die bei *cisoid* koordinierten Platin(II)-Komplexen erwarteten typischen Bindungslängen und Winkel. Der N1–Pt–N2 Bindungswinkel ( $82.94(15)^\circ$ ) ist im Vergleich zu den Bindungswinkeln Cl1–Pt–Cl2 ( $91.23(4)^\circ$ ), Cl2–Pt–N1 ( $97.92(11)^\circ$ ) und Cl1–Pt–N2 ( $88.17(11)^\circ$ ) durch die Winkelspannung des Chelatfünfrings verkleinert. Der Torsionswinkel des Chelatliganden **f** in *twist*-Konformation beträgt  $54.4^\circ$ . Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** ist mit  $77.06^\circ$  zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes, aufgespannt durch die Atome N1, N2, Cl1, Cl2 und Pt, abgewinkelt. Der Winkel der beiden Ebenen zueinander zusammen mit den Bindungswinkeln der Aminogruppen ergibt eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Bei der tertiären Aminogruppe tritt die Verzerrung durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings (Pt–N1–C1  $125.8(3)^\circ$ ) deutlich stärker zu Tage als bei der primären Aminogruppe (Pt–N2–C6  $111.8(3)^\circ$ ) des Chelatliganden. Die Bindungslängen des komplexierten

Liganden **f** liegen wie beim analogen Palladium(II)-Komplex **55** im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen Pt–N (2.031(4) Å, 2.072(4) Å) und Pt–Cl (2.3028(12) Å, 2.3259(13) Å) sind im Einklang mit den Bindungslängen vergleichbarer *cis*-[*Bis*(Amin)-dichlorido-Palladium(II)]-Komplexe.<sup>[124,156]</sup> Die Aminprotonen von **57** bilden im Kristall zudem zwei *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorido-Liganden benachbarter Komplexe aus.



**Abbildung 1.24:** Darstellung der Molekülstruktur von **57** im Kristall.

**Tabelle 1.23:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **57**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Pt–N1	2.072(4)	C1–C2	1.485(7)	N1–Pt–N2	82.94(15)	C2–N1–Pt	122.9(3)
Pt–N2	2.031(4)	C1–C3	1.511(7)	Cl1–Pt–Cl2	91.23(4)	C6–N2–Pt	111.8(3)
Pt–Cl1	2.3028(12)	C5–C6	1.524(7)	Cl2–Pt–N1	97.92(11)	C1–N1–C2	58.9(3)
Pt–Cl2	2.3259(13)	N2–C6	1.494(6)	Cl1–Pt–N2	88.17(11)	N1–C1–C2	59.1(3)
N1–C1	1.531(6)	C6–C7	1.526(7)	Cl1–Pt–N1	170.62(11)	N1–C2–C1	62.0(3)
N1–C2	1.488(7)	C6–C8	1.527(6)	Cl2–Pt–N2	174.31(11)	C2–C1–C3	118.6(5)
N1–C5	1.483(6)	-	-	C1–N1–Pt	125.8(3)	N2–C6–C5	104.7(4)

### 1.2.16.2. Spektroskopische Charakterisierung von **57**

Verbindung **57** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopische Experimente resultierten in den in Tabelle 1.24 gezeigten chemischen Verschiebungen. Im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) wird mit Ausnahme von vier <sup>13</sup>C NMR-Signalen der CH<sub>3</sub>-Gruppen und der Methylengruppe des Aziridindreirings durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte eine Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Die stärkste Tieffeldverschiebung von 1.25 ppm im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum kann bei den Signalen der Aziridinringmethylengruppe des Chelatliganden **f** beobachtet werden. Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum wird für das quartäre Kohlenstoffatom des Aziridinrings eine Tieffeldverschiebung von 13.1 ppm beobachtet. Es werden je zwei <sup>1</sup>H NMR-Signale für beide Methylengruppen von Verbindung **55** beobachtet, wobei die CH<sub>2</sub>-Protonen der Aminoethanbrücke eine <sup>2</sup>*J* Kopplung von

13.3 Hz aufweisen. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur gering von den Werten des unkomplexierten Liganden **f** und liegen im erwarteten Bereich. Die Methylengruppe innerhalb des Aziridinrings weist eine  $^2J$  Kopplung von 2.0 Hz auf, die in der Palladium(II)-Verbindung **55** nicht beobachtet wird. Darüber hinaus zeigen die Protonen der primären Aminogruppe eine starke Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei 6.81 ppm und 5.58 ppm mit  $^2J$  Kopplungskonstanten von 9.8 Hz. Das IR-Spektrum von Verbindung **57** zeigt die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3303\text{ cm}^{-1}$  und  $2882\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt bei Wellenzahlen unterhalb  $1590\text{ cm}^{-1}$  mit der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe. Die Ringschwingungen des Dreirings des komplexierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) lassen sich gemäß der von FRITZ *et al.* vorgenommenen Bandenanalyse zuordnen. Die  $\omega_{\text{Ring}}$  Streckschwingung und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  des Aziridin-Liganden von Verbindung **57** können im Bereich von  $1283\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $947\text{ cm}^{-1}$  und  $887\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im ESI+ Modus aus einem Wasser/Acetonitril-Gemisch zeigten Peaks, die dem dimeren Hydrolyseprodukt von Verbindung **57** sowie dem protonierten Molekülpeak zugeordnet werden können.

**Tabelle 1.24:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **57** ( $\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$^1\text{H}$ NMR [ppm]				
Vbdg.	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Az	CH <sub>3</sub>	
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01	
<b>57</b>	3.16/2.70	2.94/2.07	1.64/1.42/1.38/1.27	

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	C <sub>q</sub>	C <sub>q</sub> -Az	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -Az	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>57</b>	57.5	49.7	67.7	40.1	23.6/22.8/22.5/20.9

1.2.17. Vergleich ausgewählter NMR- und IR-Daten von **50**, **55** und **57**

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Experimente resultierten in den in Tabelle 1.25 zusammengefassten chemischen Verschiebungen für den Liganden **f** und die Verbindungen **50**, **55** und **57**. Im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) kann bei allen Signalen der diskutierten Verbindungen mit Ausnahme der  $^{13}\text{C}$  Signale einiger  $\text{CH}_3$ -Gruppen und bei den Verbindungen **55** und **57** auch der Methylengruppe des Aziridindreirings durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte eine Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Die stärkste Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt bei den Verbindungen **55** und **57** mit 0.98 ppm bzw. 1.25 ppm die Aziridinringmethylengruppe des Liganden **f**, während bei Verbindung **50** das Signal der Methylengruppe der Diaminoethanbrücke mit 0.91 ppm am stärksten zu tiefem Feld verschoben ist. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden. Bei den hier verglichenen Verbindungen zeigt das quartäre Kohlenstoffatom des Aziridinrings mit einer Verschiebung von 9.6 ppm für **50** und **55** und 13.1 ppm für **57** einen starken koordinationsinduzierten Shift zu tiefem Feld. Bei den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Verbindungen **50**, **55** und **57** kann im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum bei jeweils drei Signalen eine Verschiebung zu hohem Feld detektiert werden. Darüber hinaus wird bei den Aminprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine starke Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet, die bei der Platin(II)-Verbindung **57** am stärksten ausgeprägt ist. Die  $^2J$  Kopplungen der Methylenprotonen in der Diaminoethanbrücke liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nur leicht von den Kopplungskonstanten des freien Liganden **f**.

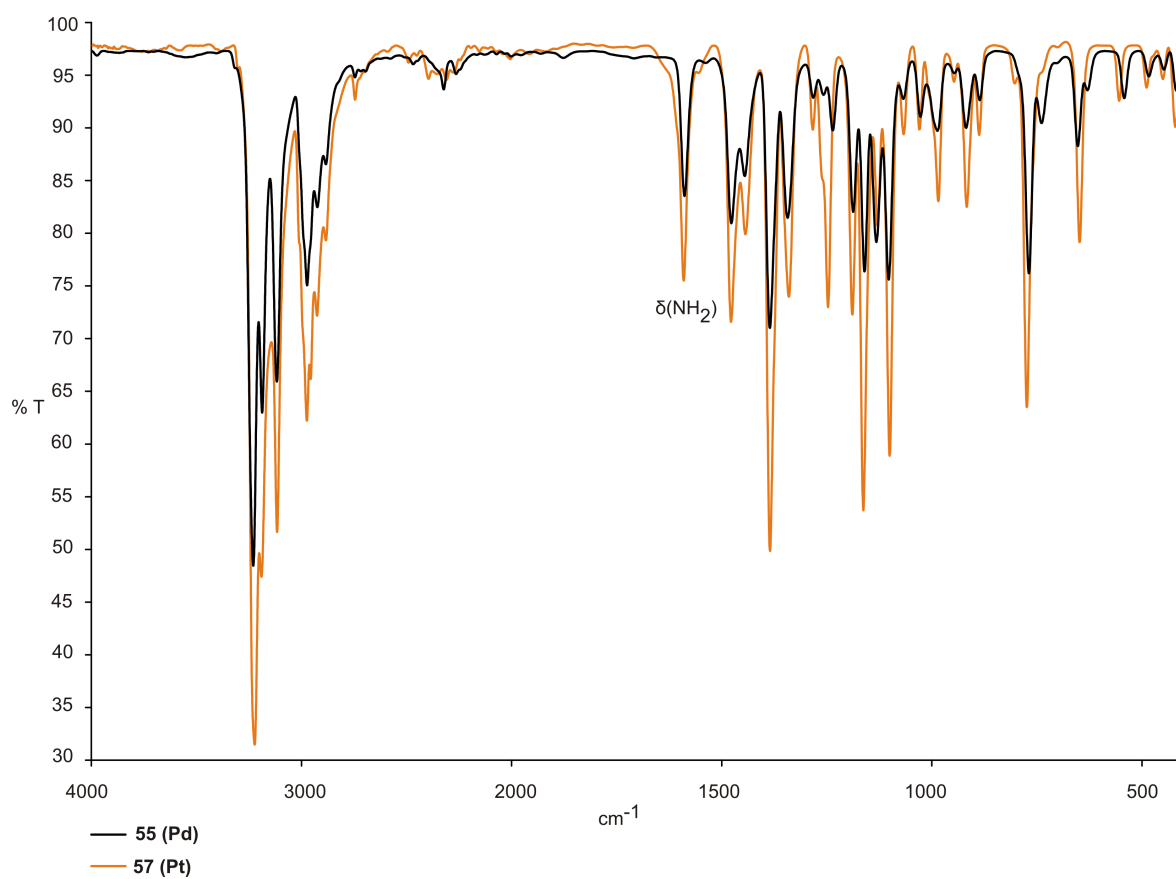
**Tabelle 1.25:** Vergleich ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **50** ( $\text{CDCl}_3$ ), **55** ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ), **57** ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$^1\text{H}$ NMR [ppm]			
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01
<b>50</b>	3.37/2.31	2.21/1.55	1.76/1.42/1.40/1.34
<b>55</b>	3.01/2.32	2.67/1.65	1.72/1.28/1.20/1.16
<b>57</b>	3.16/2.70	2.94/2.07	1.64/1.42/1.38/1.27

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>50</b>	57.1	46.2	67.0	43.8	24.3/23.4/23.1/21.1
<b>55</b>	56.7	46.2	67.5	40.1	24.2/23.6/23.3/20.7
<b>57</b>	57.5	49.7	67.7	40.1	23.6/22.8/22.5/20.9

Die IR-Spektren der Verbindungen **50**, **55** und **57** zeigen die typischen Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen im erwarteten Bereich von  $3411\text{ cm}^{-1}$  bis  $2882\text{ cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum von Verbindung **50** zeigt außerdem im Gegensatz zu den Chlorido-Komplexen **55** und **57** intensive Streck- und Deformationsschwingungen der Acetato-Liganden. Diese Banden überlagern die  $\delta$ -Schwingung der Protonen der primären Aminogruppe. Die Deformationsschwingung kann bei **55** und **57**, wie in Abbildung 1.25 dargestellt, eindeutig zugeordnet werden. Die Wellenzahlen der IR-aktiven Schwingungen sind bei beiden Verbindungen nahezu identisch.



**Abbildung 1.25:** Vergleich der IR-Schwingungsspektren von **55** und **57**.

1.2.18. Vergleich der Molekülstrukturen von **50**, **55** und **57**

Die Strukturen der durch den Liganden **f** cisoid koordinierten Palladium(II) und Platin(II)-Komplexe **50**, **55** und **57** weisen eine tetragonal verzerrte Geometrie mit recht geringen Abweichungen in Bindungswinkeln und Bindungslängen auf (siehe Tabelle 1.26). Die hier diskutierten Strukturen sind typische Vertreter tetragonal-planarer Komplexe mit  $4d^8$  und  $5d^8$  Elektronenkonfigurationen. Die Bindungslängen der Komplexe liegen im erwarteten Bereich, wobei Verbindung **50** bei einer vereinfachten Darstellung des Komplexes unter Verwendung der Atome N1, N2, Pd1, O1 und O3 eine nahezu ideale quadratisch-planare Geometrie aufweist. Die N1–M–N2 Bindungswinkel liegen im Bereich von  $82.94(15)^\circ$  und  $83.84(7)^\circ$  und sind, wie bereits bei der Diskussion der Molekülstrukturen von **50**, **55** und **57** erwähnt, durch die Winkelspannung des Chelatfünfrings im Vergleich zu den X–M–X Winkeln etwas verkleinert. Die koordinierten Chelatliganden **f** liegen sämtlich in *twist*-Konformation vor. Die Bindungswinkel der Amino-N-Atome zeigen bei allen Verbindungen eine verzerrt tetraedrische Konfiguration. Die tertiären Aminogruppen weisen ebenfalls bei den homologen Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen eine deutlich größere Verzerrung durch die Winkeldeformation der Dreiringe auf als die Stickstoffatome der primären Aminogruppen des Chelatliganden. Die Bindungslängen innerhalb des komplexierten Liganden **f** sind im Vergleich zum Aziridin-Grundkörper in der C1–N1-Bindung vermutlich aufgrund sterischer Effekte etwas vergrößert, zeigen aber in den Abständen C1–C2 und N1–C2 nur geringfügige Unterschiede. Die Bindungswinkel C2–C1–N1 sind im Vergleich zu N1–C2–C1 etwas verkleinert. Dies kann vermutlich ebenfalls auf den sterischen Anspruch der beiden Methylsubstituenten zurückgeführt werden.

**Tabelle 1.26:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **50**, **55** und **57**.

Bindungslängen [Å]						
Vbdg.	M–N1	M–N2	N1–C1	N1–C2	C1–C2	N2–C6
<b>50</b>	2.058(2)	2.016(2)	1.525(3)	1.473(3)	1.478(3)	1.494(3)
<b>55</b>	2.089(3)	2.036(3)	1.521(4)	1.463(4)	1.474(5)	1.494(4)
<b>57</b>	2.072(4)	2.031(4)	1.531(6)	1.488(7)	1.485(7)	1.494(6)

Bindungswinkel [°]							
Vbdg.	N1–M–N2	X–M–X	C1–N1–M	C6–N2–M	C1–N1–C2	N1–C1–C2	N1–C2–C1
<b>50</b>	83.84(7)	88.60(6)	126.32(13)	110.83(13)	59.05(15)	58.73(14)	62.22(14)
<b>55</b>	83.50(10)	91.81(4)	126.1(2)	111.50(19)	59.2(2)	58.5(2)	62.4(2)
<b>57</b>	82.94(15)	91.23(4)	125.8(3)	111.8(3)	58.9(3)	59.1(3)	62.0(3)

### 1.2.19. Darstellung von Aziridin-Kupfer(I/II)-Komplexen

Umsetzungen von Aziridin-Liganden mit Kupfer(I)-Komplexen wurden bisher nur von AGNUS *et al.* berichtet. Hierbei erfolgt durch einen makrocyclischen Cu(I)/Cu(II)-Komplex die Oxidation von *N*-Methylaziridin zu Cyanid.<sup>[196]</sup> Erst kürzlich konnten zwei Kupfer(I)-Komplexe der Aziridin-Liganden **d** und **e** durch BOBKA dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden.<sup>[90]</sup> Darunter auch ein trigonal-prismatischer, sechskerniger Cu(I)-Komplex mit sechs koordinierten 2,2-Dimethylaziridin-Liganden **e**. Dimere Komplexe, vergleichbar mit den hier vorgestellten Verbindungen, konnten mit TMEDA-Derivaten als zweizählige Liganden dargestellt werden.<sup>[197]</sup> Für einen Überblick hinsichtlich des Kenntnisstands der Kupfer(II)-Aziridin-Koordinationschemie sei auf Abschnitt 1.2.22 verwiesen.

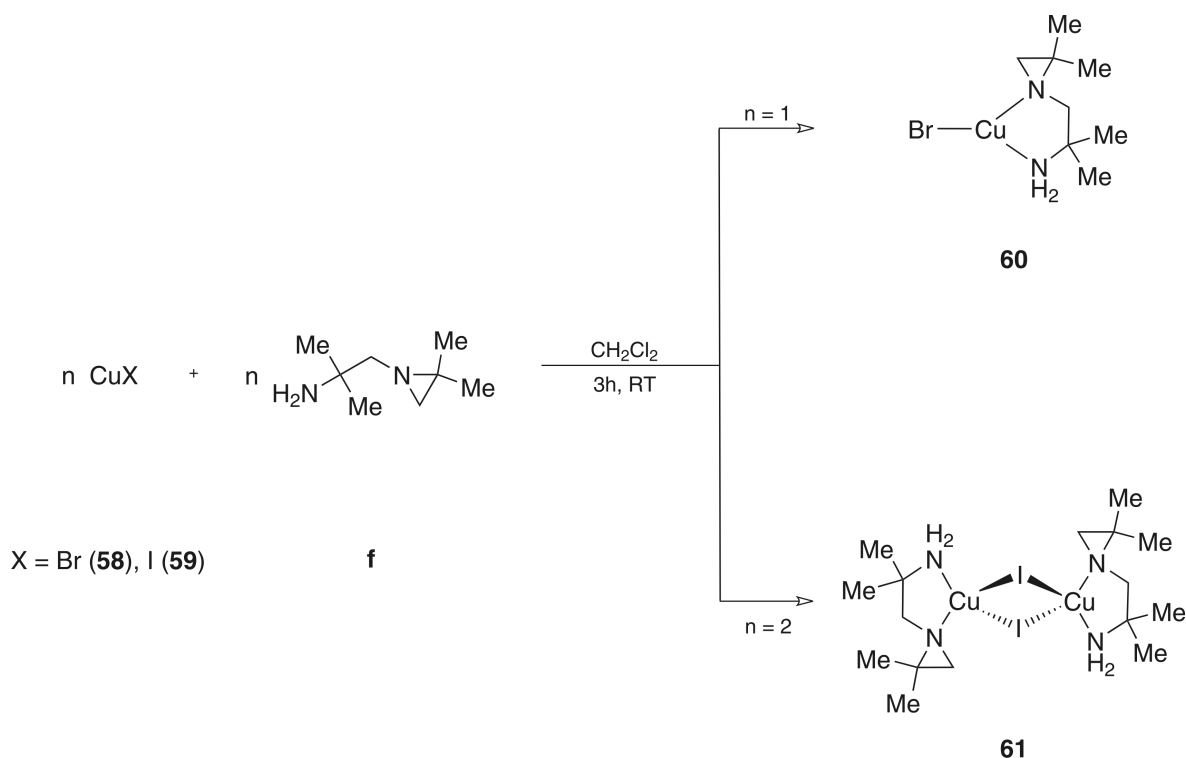
### 1.2.20. Darstellung von [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-bromido-kupfer(I)] (**60**) und [*Bis*(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-di( $\mu_2$ -iodido)-dikupfer(I)] (**61**)

Für die Darstellung von **60** und **61** wird CuBr (**58**) oder CuI (**59**) in trockenem, entgastem Dichlormethan gemäß Schema 1.17 mit einem Äquivalent *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt und maximal 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die farblose Substanz 3 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. **60** und **61** sind in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Beide Produkte sind oxidations- und hydrolyseempfindlich. Beide Komplexe (**60/61**) werden als farblose Feststoffe erhalten.

#### 1.2.20.1. Molekülstrukturen von **60** und **61**

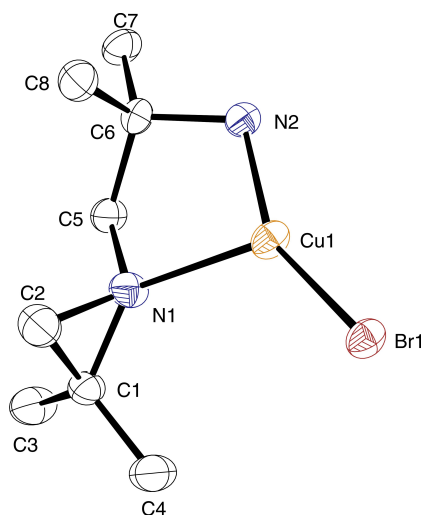
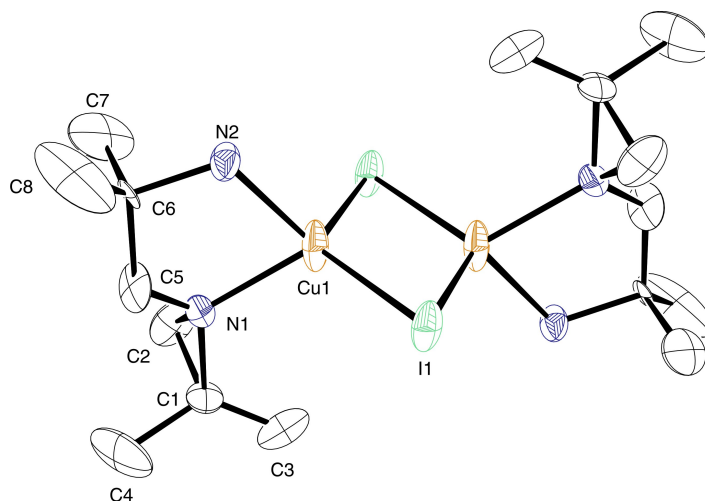
Die Verbindungen **60** und **61** kristallisieren als farblose Plättchen in einer monoklinen (**60**) bzw. orthorhombischen Elementarzelle (**61**) und gehören den Raumgruppen  $C2/c$  (**60**) und  $Pbca$  (**61**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **60** und **61**. In den Abbildungen 1.26 und 1.27 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **60** und **61** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.27 zusammengefasst. Die Molekülstruktur von Verbindung **60** ist verzerrt trigonal-planar mit einem durch den Liganden **f** koordinierten Kupfer(I)bromid. Die zweikernige Verbindung **61** weist hingegen eine etwas verzerrte tetraedrische Geometrie mit einem  $\tau_4$ -Parameter von 0.87 auf. Die dimere Struktur ist aus zwei kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut. Die beiden Kupfer(I)-Zentren werden durch zwei  $\mu_2$ -Iodido-Liganden verbrückt und weisen einen kurzen Cu–Cu Abstand von 2.516(6) Å auf. Eine bindende  $d^{10}$ -Cu(I)–Cu(I)-Wechselwirkung beider Metall-Zentren ist durch den vergleichsweise kurzen Abstand möglich. Die N1–Cu1–N2 Bindungswinkel mit 83.57(14)° (**60**) und 82.3(9)° (**61**) sind im Vergleich zu den N1–Cu1–X Bindungswinkeln von 122.69(10)° (**60**) und 110.2(7)° und 114.9(7)° (**61**) aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings verkleinert. Der Torsionswinkel des Chelatliganden **f** beträgt 56.51° (**60**) und 34.97° (**61**) und beweist das Vorliegen der *twist*-Konformation. Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** steht bei Verbindung **60** mit





**Schema 1.17:** Darstellung von  $[(N-(2\text{-Aminoisobutyl})-2,2\text{-dimethylaziridin-}\kappa^2 N, N')\text{-bromido-kupfer(I)}]$  (**60**) und  $[\text{Bis}(N-(2\text{-Aminoisobutyl})-2,2\text{-dimethylaziridin-}\kappa^2 N, N')\text{-di}(\mu_2\text{-iodido})\text{-dikupfer(I)}]$  (**61**).

87.93° nahezu orthogonal zur Ebene des trigonal-planaren Komplexes, aufgespannt durch die Atome N1, N2, Br1 und Cu1. Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** von Verbindung **61** weist mit 85.34° ebenfalls einen nahezu rechten Winkel zur Ebene des Vierrings von N1, N2, I1 und Cu1 auf. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Eine besonders starke Verzerrung tritt bei den tertiären Aminogruppen durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln von C1–N1–Cu1 (131.5(3)°, **60** und 121.0(2)°, **61**) zu Tage. Die primären Aminogruppen der Chelatliganden sind mit C6–N2–Cu1 Bindungswinkeln von 109.3(3)° (**60**) und 109.5(17)° (**60**) nahezu ideal tetraedrisch konfiguriert. Die Bindungslängen des Liganden **f** liegen im Bereich vergleichbarer Komplexe, weichen aber teilweise merklich von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Gründe für die teilweise starken Verzerrungen der Bindungsgeometrie des Liganden **f** in **61** sind in der vergleichsweise geringen Qualität des Datensatzes zu suchen. Die Cu1–N1 Bindung ist im Vergleich zur Cu1–N2 Bindung in Verbindung **60** etwas verlängert, im Unterschied dazu ist bei Verbindung **61** die Cu1–N1 Bindung kürzer als die Cu1–N2 Bindung. Bei den *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Komplexen der Nickel(II)-Salze sowie der homologen Elemente Palladium und Platin konnte dagegen nur eine geringfügig verlängerte M–N1 Bindung festgestellt werden. Bemerkenswert sind bei **60** und **61** ferner die recht kurzen Cu1–Br1/I1-Bindungslängen von 2.2654(8) Å und 2.585(4) Å. Darüber hinaus bilden die Aminoprotonen von **60** und **61** im Kristall *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromido- bzw. Iodido-Liganden benachbarter Komplexe aus.

Abbildung 1.26: Darstellung der Molekülstruktur von **60** im Kristall.Abbildung 1.27: Darstellung der Molekülstruktur von **61** im Kristall.Tabelle 1.27: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **60** und **61**.

Bindungslängen [Å]								
Vbdg.	Cu–Cu	Cu1–N1	Cu1–N2	Cu1–X	N1–C1	N1–C2	C1–C2	N2–C6
<b>60</b>	-	2.203(4)	1.982(3)	2.2654(8)	1.472(5)	1.509(7)	1.458(7)	1.492(5)
<b>61</b>	2.516(6)	2.09(2)	2.17(2)	2.585(4)/2.636(4)	1.46(4)	1.67(4)	1.48(4)	1.44(3)

Bindungswinkel [°]					
Vbdg.	N1–Cu1–N2	N1–Cu1–X	N2–Cu1–X	C1–N1–Cu1	C6–N2–Cu1
<b>60</b>	83.57(14)	122.69(10)	153.65(10)	131.5(3)	109.3(3)
<b>61</b>	82.3(9)	110.2(7)/114.9(7)	104.4(6)/115.6(7)	121.0(2)	109.5(17)

Vbdg.	N1–C1–C2	N1–C2–C1	C1–N1–C2	N2–C6–C5
<b>60</b>	62.0(3)	59.5(3)	58.6(3)	107.5(3)
<b>61</b>	69.0(2)	54.9(18)	56.0(19)	110.0(2)

1.2.20.2. Spektroskopische Charakterisierung von **60** und **61**

Verbindungen **60** und **61** wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Experimente resultierten in den in Tabelle 1.28 zusammengefassten chemischen Verschiebungen für den Liganden **f** sowie die Verbindungen **60** und **61**. Im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) wird bei den Signalen der diskutierten Verbindungen **60** und **61** eine Tendenz zu koordinationsinduzierter Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Dieser Effekt ist aber im Vergleich zu den Palladium(II)-Komplexen **55** und **57** eher gering ausgeprägt. Die stärkste Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigen bei **60** und **61** mit 0.54 bzw. 0.48 ppm die Signale der Aziridinringmethylengruppe des Liganden **f**. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ist diese Tendenz zur Tieffeldverschiebung nicht eindeutig. Bei beiden Verbindungen wird auch eine Verschiebung zu hohem Feld beobachtet. So zeigt beispielsweise das quartäre Kohlenstoffatom des Aziridindreirings eine Verschiebung von  $-8.8$  ppm (**60**) bzw.  $-9.2$  ppm (**61**) zu hohem Feld. Andererseits wird etwa bei den Methylenkohlenstoffatomen des Aziridinrings eine leichte Tieffeldverschiebung von 0.8 ppm bzw. 1.1 ppm detektiert. Darüber hinaus wird bei den Aminoprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine starke Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet, die allerdings weniger stark ausfällt als bei den Palladium(II)- oder Platin(II)-Komplexen **50**, **55** und **57**. Die  $^2J$  Kopplungen der Methylenprotonen von 12.3 Hz (**60**) und 10.8 Hz (**61**) in der Diaminoethanbrücke liegen im erwarteten Bereich und unterscheiden sich nur leicht von der Kopplungskonstanten des freien Liganden **f**. Die Methylengruppe innerhalb der Aziridinringe weist hingegen keine Kopplungen auf.

**Tabelle 1.28:** Vergleich ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **60** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), **61** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

$^1\text{H}$ NMR [ppm]			
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01
<b>60</b>	2.57/2.06	2.17	1.45/1.25/1.18
<b>61</b>	2.69/1.94	2.23/1.33	1.48/1.26/1.23/1.20

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]*				
Vbdg.	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>60</b>	27.8	62.3	44.3	28.5/27.5/26.6/18.3
<b>61</b>	27.4	63.1	44.6	29.6/27.6/26.9/18.3

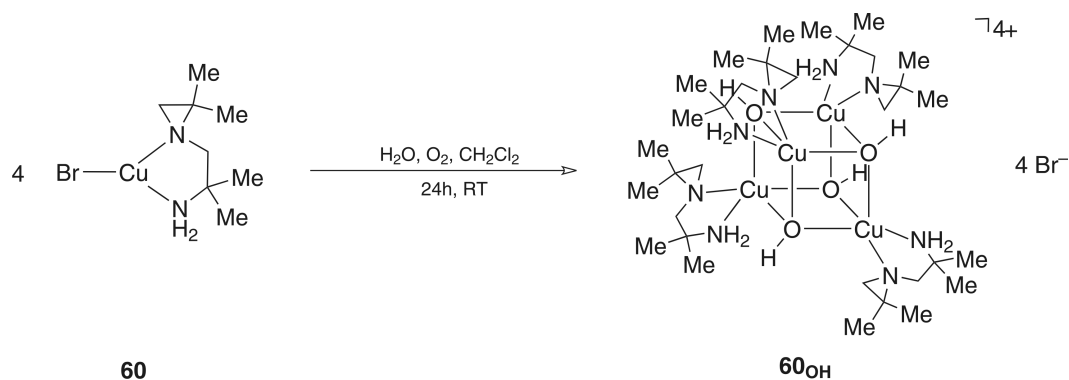
\* Die  $\text{C}_q$  Signale von **60** und **61** werden durch das  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  Lösungsmittelsignal (53.5 ppm) überlagert.

Die IR-Spektren von **60** und **61** zeigen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3365\text{ cm}^{-1}$  und  $2869\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt bei Wellenzahlen kleiner als  $1585\text{ cm}^{-1}$  (**60**) bzw.  $1584\text{ cm}^{-1}$  (**61**) mit der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe. Die Ringschwingungen des Dreirings von **f** können gemäß FRITZ *et al.* zugeordnet werden.<sup>[114]</sup> Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **60** und **61** können im Bereich von  $1277\text{ cm}^{-1}$  (**60**) und  $1272\text{ cm}^{-1}$  (**61**) bzw.  $916$

$\text{cm}^{-1}$  (**60**) und  $910 \text{ cm}^{-1}$  (**61**) sowie  $859 \text{ cm}^{-1}$  (**60**) und  $862 \text{ cm}^{-1}$  (**61**) beobachtet werden. Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks, die dem Dimer von Verbindung **60** und **61** zugeordnet werden können. Das Fragmentierungsmuster beider Verbindungen ist von der Abspaltung der Halogenido und *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden geprägt.

### 1.2.21. Charakterisierung von [Tetrakis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-tetra( $\mu_3$ -hydroxido)-tetrakupfer(II)]tetrabromid (**60<sub>OH</sub>**)

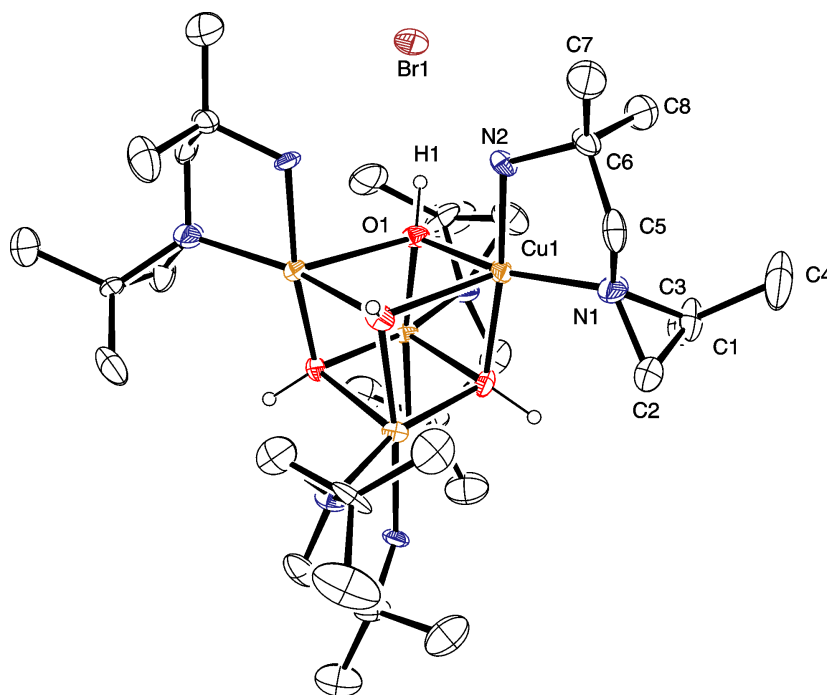
Verbindung **60** wurde, wie zuvor beschrieben, durch IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse zweifelsfrei charakterisiert. Die Komplexierung des CuBr (**58**) durch den Aziridin-Liganden **f** führt zu der in Abbildung 1.26 gezeigten verzerrt trigonal-planaren Komplexgeometrie. Beim Umkristallisieren von **60** konnte durch Reaktion mit Wasser und Sauerstoff in einer Dichlormethanolösung gemäß Schema 1.18 das Oxidationsprodukt **60<sub>OH</sub>** in kristalliner Form erhalten werden und röntgenographisch sowie durch Elementaranalyse, IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Das UV/Vis Spektrum von **60<sub>OH</sub>** zeigt im sichtbaren Bereich eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 713 nm.



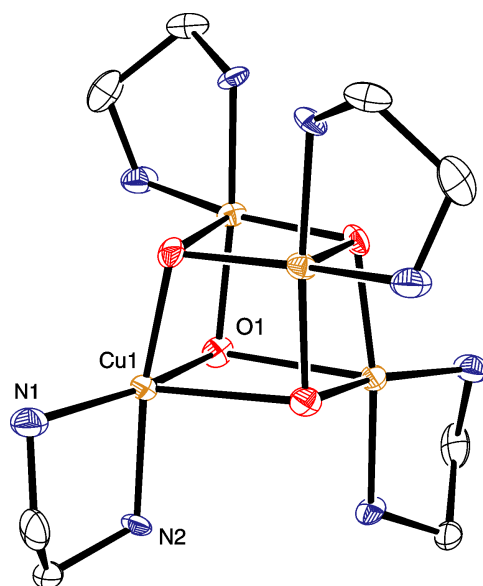
**Schema 1.18:** Darstellung von **60<sub>OH</sub>**.

In den Abbildungen 1.28 und 1.29 ist die Molekülstruktur von **60<sub>OH</sub>** bzw. eine vereinfachte Form mit dem zentralen Cubangerüst abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.29 zusammengefasst. Verbindung **60<sub>OH</sub>** gehört der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}c2$  an. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdampfen einer Dichlormethan-Lösung von **60<sub>OH</sub>**. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei Komplexfragmenten zusammen. Diese Fragmente sind jeweils aus einem Hydroxido-Liganden und einem zweizählig koordinierten Liganden **f** am Kupfer(II)-Zentrum aufgebaut. Durch die Symmetrieelemente der Raumgruppe wird aus der kleinsten asymmetrischen Einheit eine verzerrte Pseudocubanstruktur erzeugt. Die Ecken des verzerrten Cubus sind jeweils alternierend von einem  $\mu_3$ -Hydroxido-Liganden und einem Kupfer(II)-Ion besetzt. Betrachtet man das Cu1-Zentrum, kann eine quadratisch-pyramidale Komplexgeometrie mit einem  $\tau_5$ -Wert von 0.13 nach ADDISON und REEDIJK errechnet werden. Ähnliche Komplexe mit chelatisierenden Stickstoffliganden wurden bereits von SLETTEN, CRONIN und NOVERON publiziert.<sup>[198–200]</sup> Die Spinwerte der Kupfer(II)-Ionen solcher pseudocubischen Komplexe sind

nach magnetischen Messungen von JOURNAUX *et al.* entkoppelt. Nur bei tiefen Temperaturen kann eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Kupfer(II)-Zentren in ähnlich wie in  $\mathbf{60}_{OH}$  strukturierten Komplexen festgestellt werden. Die hier beschriebene Komplexstruktur kann in Analogie zu den literaturbekannten  $\mu_3$ -Hydroxido- oder  $\mu_3$ -Alkoxido-verbrückten Kupfer(II)-Cuban-Komplexen als gestaffelt angeordnetes Aggregat aus zwei  $\mu_2$ -Hydroxido-verbrückten Dimeren betrachtet werden. Für diese Sichtweise sprechen auch vier stark verlängerte Cu–O1-Bindungslängen von 2.342(8) Å innerhalb der verzerrten Würfelsstruktur. Der aus vier  $\mu_3$ -Hydroxido-Liganden und vier Kupfer(II)-Ionen aufgebaute Cubus ist mit Cu1–O1-Bindungslängen von 1.969(8) Å – 2.342(8) Å und O1–Cu1–O1 Bindungswinkeln von 77.4(3)° – 86.0(3)° deutlich verzerrt, wie auch leicht in der vereinfachten Molekülstruktur ohne Methylgruppen und Aziridindreiring zu erkennen ist (siehe Abbildung 1.29). Der N1–Cu1–N2 Bindungswinkel zum Liganden **f** ist mit 83.5(4)° nahezu identisch mit dem Winkel des nichtoxidierten Komplexes **60** von 83.57(14)°. Der Torsionswinkel des in *twist*-Konformation komplexierten Chelatliganden **f** beträgt 57.38° und weicht ebenfalls nur marginal vom Torsionswinkel des Kupfer(I)-Komplexes **60** (56.51°) ab. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Wie bei den bereits diskutierten Komplexen des Liganden **f** tritt wegen des Dreirings eine starke Verzerrung der tertiären Aminogruppen auf (C1–N1–Cu1 = 125.7(8)°). Die Bindungslängen des Liganden **f** liegen im Bereich vergleichbarer Komplexe, weichen aber merklich von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Cu1–N1 Bindung ist im Gegensatz zu der von Verbindung **60** mit der Cu1–N2 Bindung nahezu identisch. Die Aminoprotonen und die Protonen der  $\mu_3$ -Hydroxido-Liganden bilden im Kristall zudem *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromid-Gegenionen aus.



**Abbildung 1.28:** Darstellung der Molekülstruktur von  $\mathbf{60}_{OH}$  im Kristall (zwei Dichlormethanmoleküle, drei Bromid-Anionen und eine zweite Formeleinheit  $\mathbf{60}_{OH}$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).



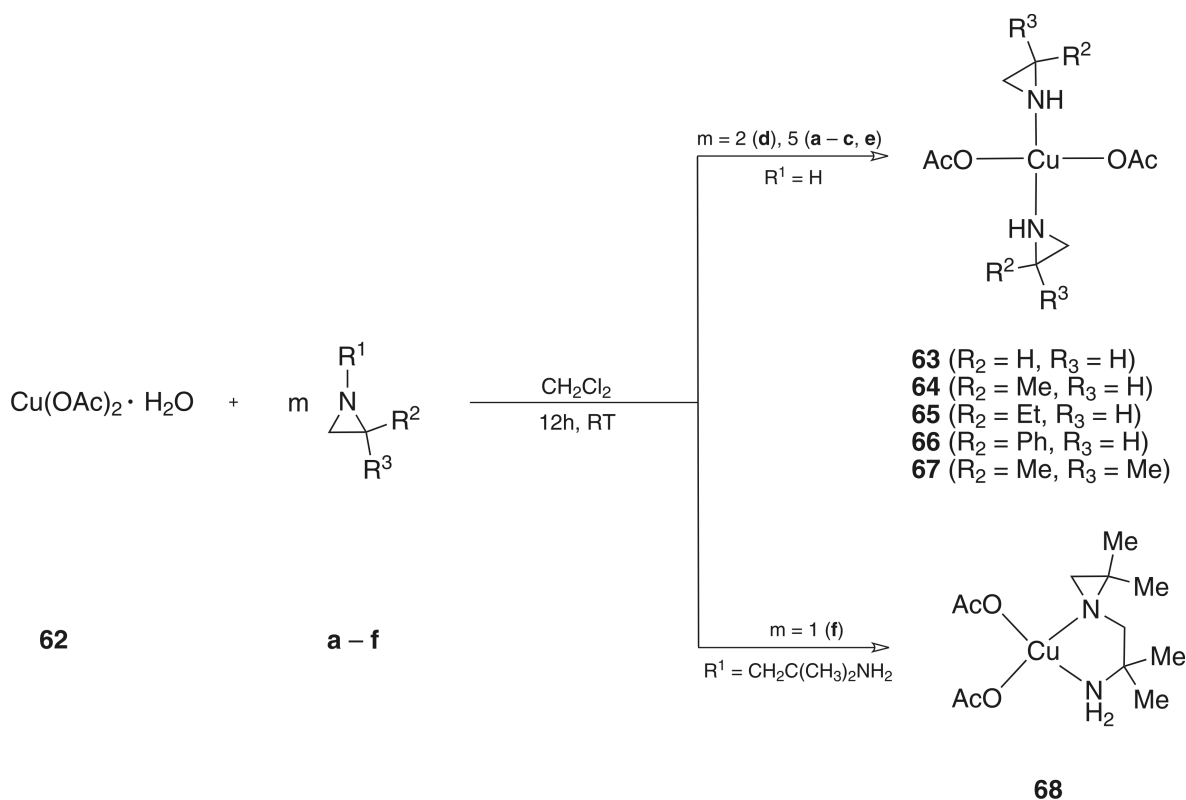
**Abbildung 1.29:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **60<sub>OH</sub>** (Aziridinringe, Methylgruppen, Bromidionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 1.29:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **60<sub>OH</sub>**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Cu1–N1	2.015(11)	N2–C6	1.460(16)	N1–Cu1–N2	83.5(4)	C6–N2–Cu1	113.6(8)
Cu1–N2	1.953(8)	N2–C6	1.460(16)	O1–Cu1–N1	98.9(4)	O1–Cu1–O1	77.4(3)
Cu1–O1	1.969(8)	-	-	N1–Cu1–O1	117.3(4)	O1–Cu1–O1	80.3(3)
Cu1–O1	2.007(8)	-	-	O1–Cu1–N1	162.3(4)	O1–Cu1–O1	86.0(3)
Cu1–O1	2.342(8)	-	-	N2–Cu1–O1	93.2(4)	N1–C1–C2	60.3(10)
N1–C1	1.512(17)	-	-	N2–Cu1–O1	94.5(4)	N1–C2–C1	63.1(10)
N1–C2	1.472(19)	-	-	N2–Cu1–O1	170.4(4)	C1–N1–C2	56.6(9)
C1–C2	1.42(2)	-	-	C1–N1–Cu1	125.7(8)	N2–C6–C5	100.0(10)
N1–C5	1.427(16)	-	-	C2–N1–Cu1	121.9(9)	N2–C6–C7	115.6(12)

### 1.2.22. Darstellung von *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(aziridin) bzw. *cis*-(*N*-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ N,N')-kupfer(II)] **63** – **68**

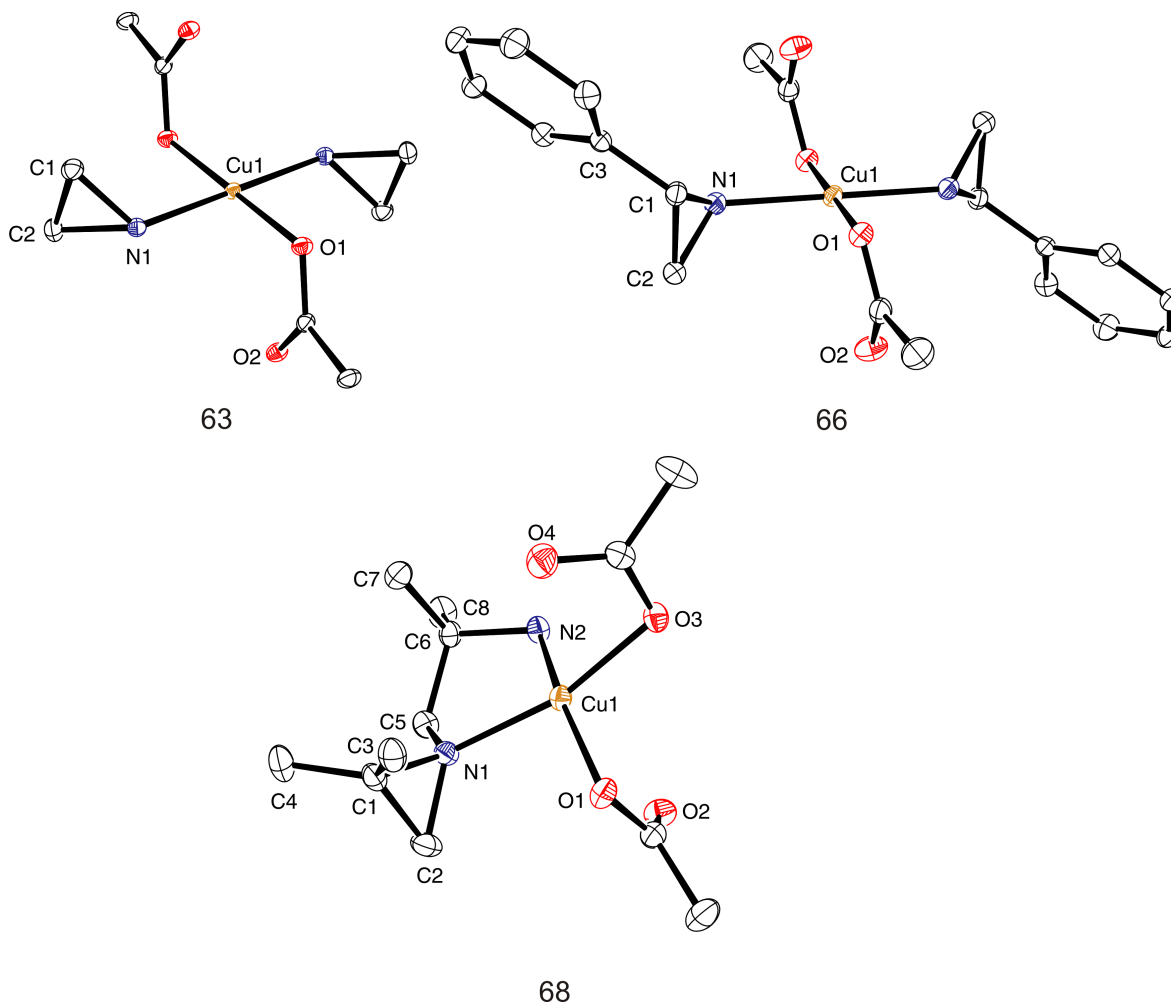
Die ersten Kupfer(II)-Komplexe wurden von EDWARDS *et al.* beschrieben.<sup>[117]</sup> Umsetzungen von Aziridin-Liganden mit Kupfer(II)-Komplexen wurden darüber hinaus von BECK *et al.* und BOBKA berichtet.<sup>[91]</sup> Erst kürzlich konnten mehrere Kupfer(II)-Komplexe der Aziridin-Liganden **a** – **d** durch BOBKA charakterisiert und publiziert werden.<sup>[90,189]</sup> Für die Darstellung der Verbindungen **63** – **68** wird Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**62**) in Dichlormethan gemäß Schema 1.19 mit der entsprechenden Anzahl an Äquivalenten der Aziridin-Liganden **a** – **f** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die blauen bis lila gefärbten Substanzen 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Die Verbindungen **63** – **68** sind in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform meist löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Beide Produkte sind luft- und wasserstabil. Die Verbindungen **63** – **68** werden als blaue bis violette Feststoffe erhalten.



**Schema 1.19:** Darstellung von *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(aziridin) bzw. *cis*-(*N*-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ N,N')-kupfer(II)]-Komplexe **63** – **68**.

1.2.22.1. Molekülstrukturen von **63**, **66** und **68**

Die Verbindungen **63**, **66** und **68** kristallisieren als blaue Plättchen bzw. Stäbchen mit monoklinen Elementarzellen und gehören den Raumgruppen  $P2_1/n$  (**63**),  $P2_1/c$  (**66**) und  $C2/c$  (**68**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **63**, **66** und **68**. In Abbildung 1.30 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **63**, **66** und **68** abgebildet.



**Abbildung 1.30:** Darstellung der Molekülstrukturen von **63**, **66** und **68** im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.30 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen der hier gezeigten Komplexe sind wie erwartet verzerrt tetragonal-planar. Das nur schwach gebundene zweite  $sp^2$  Sauerstoffatom der beiden Carboxylatgruppen neigt sich hierbei in Richtung der *trans*-axialen Positionen des Kupfer(II)-Zentrums mit Cu1–O2/O4-Bindungslängen von 2.790 Å (**63**), 2.696 Å (**66**) und 2.519 Å/2.605 Å (**68**). Die Anordnung der einzähligen Aziridin-Liganden **a** und **d** ist *transoid* (**63**, **66**), während der zweizählige Ligand **f** in Verbindung **68** *cisoid* koordiniert ist.

Die N–Cu1–O Bindungswinkel von **63** und **66** mit 87.35(11)° bzw. 92.65(11)° (**63**) sowie 88.54(7)° und 91.46(7)° (**66**) weichen nur geringfügig vom Idealwert 90° ab. Diese Beobachtung wird durch die nahezu gleichen Bindungslängen Cu1–O1 bzw. Cu1–N1 in beiden Komplexen noch bestätigt. Der N1–Cu1–N2 Bindungswinkel der Verbindung **68** mit 83.76(7)° ist im



Vergleich zu den Bindungswinkeln N1–Cu1–O1 ( $96.56(7)^\circ$ ), N2–Cu1–O3 ( $90.18(7)^\circ$ ) und O1–Cu1–O3 ( $93.03(7)^\circ$ ) aufgrund des Chelateffektes von **f** etwas verkleinert. Der Torsionswinkel des in *twist*-Konformation vorliegenden Chelatliganden **f** beträgt  $52.12^\circ$  (**68**) und ist vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln der bereits diskutierten Palladium(II)-Komplexe. Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** steht, wie bereits bei Verbindung **60** beobachtet, mit  $82.81^\circ$  nahezu orthogonal zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexes mit den Atomen N1, N2, O1, O3 und Cu1. Die Aziridindreiringebenen der Liganden **a** und **d** von **63** und **66** weisen ebenfalls einen nahezu rechten Winkel zur Ebene der Komplexe mit den Atomen N1, O1 und Cu1 von  $80.20^\circ$  (**63**) und  $83.92^\circ$  (**66**) auf und weisen alternierend nach oben und unten. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Eine starke Verzerrung dieser Konfiguration tritt jeweils bei den sekundären und tertiären Aminogruppen von **63**, **66** und **68** durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings auf. Diese verzerrt tetraedrische Stickstoffkonfiguration zeigt sich beispielsweise in den C1–N1–Cu1 Winkeln, die in dem engen Bereich von  $122.6(2)^\circ$  (**63**) –  $123.84(14)^\circ$  (**68**) liegen. Die Bindungslängen der komplexierten Aziridin-Liganden **a**, **d** und **f** liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen, und weichen kaum von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Cu1–N1 Bindung von Komplex **68** ist im Vergleich zur Cu1–N2 Bindung geringfügig verlängert. Die Cu1–N- und Cu–O-Bindungslängen sind im Einklang mit den Bindungslängen vergleichbarer [*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(amin)-Kupfer(II)]-Komplexe. Die Protonen der primären (**68**) und sekundären Aminogruppen (**63**, **66**) bilden im Kristall zudem *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Acetato-O-Atomen benachbarter Komplexe aus.

**Tabelle 1.30:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von **63**, **66** und **68**.

Bindungslängen [Å]								
Vbdg.	Cu1–N1	Cu1–N2	Cu1–O1	Cu1–O3	N1–C1	N1–C2	C1–C2	N2–C6
<b>63</b>	1.977(3)	-	1.974(2)	-	1.474(5)	1.472(5)	1.460(6)	-
<b>66</b>	2.0074(18)	-	1.9499(15)	-	1.494(3)	1.475(3)	1.473(3)	-
<b>68</b>	2.0388(19)	1.9925(19)	1.9747(16)	1.9730(17)	1.508(3)	1.479(3)	1.482(4)	1.480(3)

Bindungswinkel [°]						
Vbdg.	N1–Cu1–N2	N1–Cu1–O1	N2–Cu1–O1	N1–Cu1–O3	C1–N1–Cu1	
<b>63</b>	180.00(3)	87.35(11)/92.65(11)	-	-	122.6(2)	
<b>66</b>	180.0(7)	88.54(7)/91.46(7)	-	-	123.41(14)	
<b>68</b>	83.76(7)	96.56(7)	162.20(8)	166.11(7)	123.84(14)	

Vbdg.	C6–N2–Cu1	N1–C1–C2	N1–C2–C1	C1–N1–C2	N2–C6–C5
<b>63</b>	-	60.2(2)	60.3(2)	59.4(3)	-
<b>66</b>	-	59.63(14)	60.87(14)	59.49(15)	-
<b>68</b>	111.13(13)	59.32(15)	61.21(15)	59.47(16)	104.79(18)

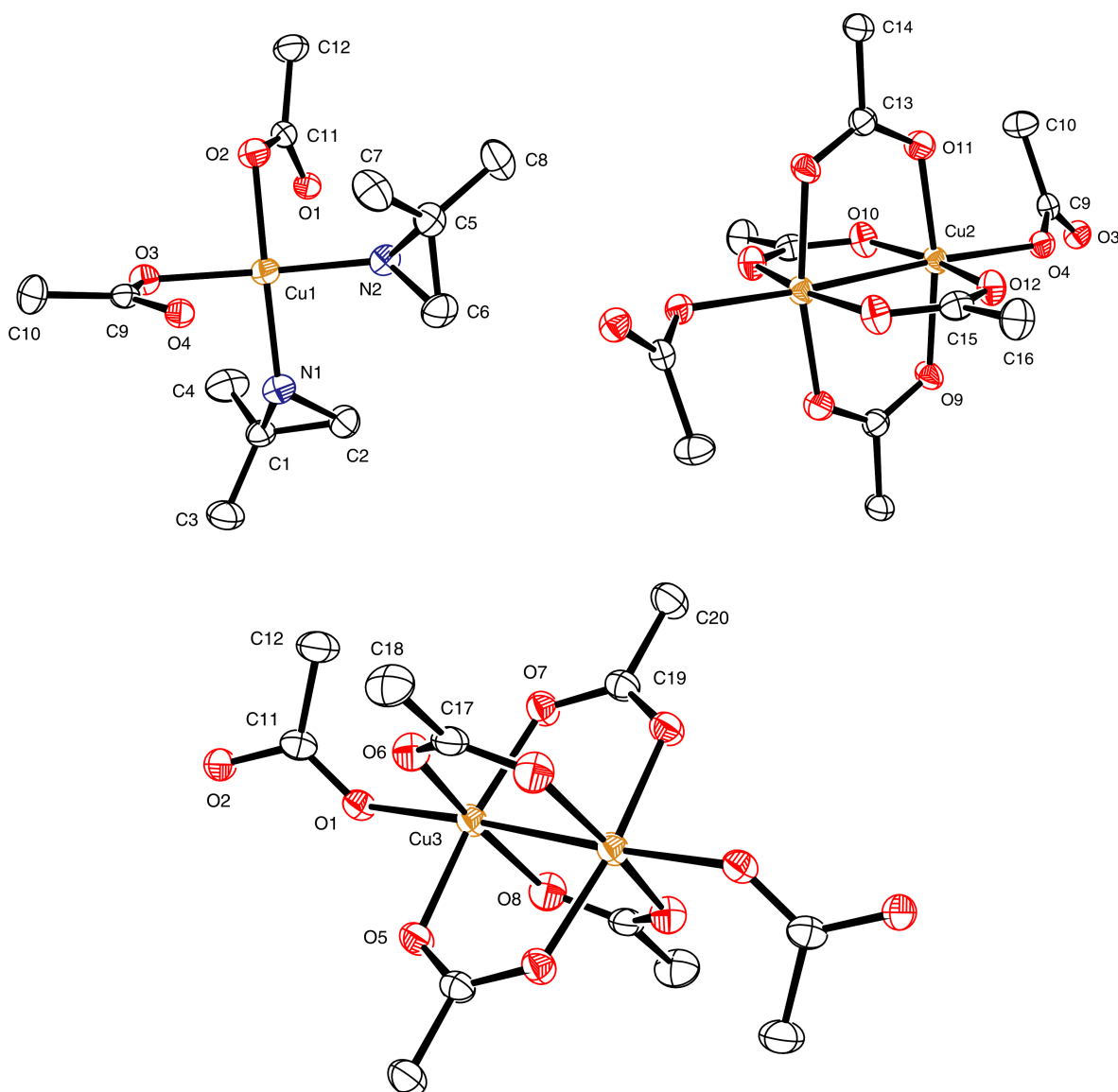
### 1.2.22.2. Spektroskopische Charakterisierung von **63** – **68**

Verbindungen **63** – **68** wurden durch IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Die IR-Spektren von **63** – **68** zeigen analog zu den bereits diskutierten Aziridinübergangsmetall-Komplexen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3541\text{ cm}^{-1}$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1612\text{ cm}^{-1}$  (**63** – **68**). Die intensive Absorption der Streck- und Deformationsschwingungen der Acetato-Liganden werden beispielsweise bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  und  $1393\text{ cm}^{-1}$  (**63**) beobachtet. Die  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe von **68** wird von den zuvor beschriebenen Banden der Acetato-Liganden überlagert. Die Ringschwingungen der Dreiringe der Aziridin-Liganden **a** – **f** können gemäß FRITZ *et al.* zugeordnet werden.<sup>[114]</sup> Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **63** – **68** können im Bereich von  $1231\text{ cm}^{-1}$  –  $1245\text{ cm}^{-1}$  und  $919\text{ cm}^{-1}$  –  $939\text{ cm}^{-1}$  sowie  $814\text{ cm}^{-1}$  –  $847\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks, die den jeweiligen Kationen von **63** – **68** unter Abspaltung der Acetato-Liganden zugeordnet werden können. Die UV/Vis Spektren der Verbindungen **63** – **68** zeigen eine breite, schwache Absorptionsbande mit Maxima im Bereich von  $683\text{ nm}$  –  $723\text{ nm}$ . In dieser Reihe kann eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von den Komplexen der Liganden **a** zu **c**, **e**, **b**, **d** und **f** beobachtet werden. Die zwei (**63** – **67**) bzw. drei (**68**) erwarteten elektronischen Übergänge werden als breite Absorption detektiert. Die durch die Übergänge des Typs  $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ ,  $xz \rightarrow x^2 - y^2$ ,  $yz \rightarrow x^2 - y^2$  und  $xy \rightarrow x^2 - y^2$  hervorgerufene Aufspaltung kann folglich nicht beobachtet werden. Die Wellenlängen der Maxima ist vergleichbar mit den elektronischen Übergängen in ähnlichen Komplexen des Typs  $[\text{CuX}_2(\text{en})_2]$ .<sup>[191]</sup>

### 1.2.23. Röntgenographische Charakterisierung mehrkerniger und polymerer Umlagerungsprodukte von **67** und **68**

Verbindungen **63** – **68** wurden, wie bereits beschrieben, durch IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse zweifelsfrei charakterisiert. Die Komplexierung gelösten Kupfer(II)acetats (**62**) durch die Aziridin-Liganden **a** – **f** resultiert in der in Abbildung 1.30 gezeigten tetragonal-planaren Komplexgeometrie von **63**, **66** und **68**. Nach Umkristallisation von Verbindung **67** und **68** aus wasserhaltigem Aceton konnten jedoch noch die mehrkernigen oder polymeren Umlagerungsprodukte **67a** und **68a** erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden. Vermutlich können durch Koordination zweier Lösungsmittelmoleküle Aceton oder Wasser über den  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -hybridisierten Sauerstoff in axialer Position der Komplexe die schwach koordinierten Acetato-O-Bindungen gelöst werden, woraus eine verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie resultiert. Eine weitere Möglichkeit, Kupfer(II)-Acetat-Fragmente in mehrkernige oder polymere Strukturen zu integrieren, besteht in der Zersetzung der Aziridin-Komplexe in wasserhaltigen Lösungsmitteln bei gleichzeitigem Vorliegen gelöster Kupfer(II)-Acetat-Komplexe. Die Acetato-Liganden können nun durch ihre  $\mu_2$ -verbrückenden Ligandenfunktionen entweder unter Ligandensubstitution oder Anlagerung an gelöste Kupfer(II)-Acetat-Fragmente zu mehrkernigen oder polymeren

Komplexen **68a** bzw. **67a** reagieren. Die in diesen Verbindungen beobachtete Baueinheit aus zwei Kupfer(II)-Zentren in einem Abstand von ca. 2.6 Å, die durch vier  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2O,O'$ -Liganden verbrückt sind, ist aus der Festkörperstruktur des  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  bekannt, was mit dem niedrigen Aziridingehalt auf eine Zersetzungsreaktion in wasserhaltigem Aceton schließen lässt. Im Anschluss werden die Festkörperstrukturen beider Verbindungen diskutiert. Um weiterführende spektroskopische Analysen durchzuführen, wurde allerdings eine zu geringe Ausbeute erzielt. Durch Umkristallisation aus Aceton konnte aus Verbindung **67** der polymere Komplex *Poly*[{*Tetrakis*( $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2O,O'$ )-dikupfer(II)]{*bis*( $\mu_2$ -acetato- $\kappa^2O,O'$ )-*cis*-(*bis*(2,2-dimethylaziridin)-kupfer(II))}] (**67a**) erhalten werden. Ein Ausschnitt des Polymerstrangs und der Komplexfragmente von **67a** sind in Abbildung 1.31 und 1.32 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.31 zusammengefasst. Verbindung **67a** kristallisiert als blaue Stäbchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an.



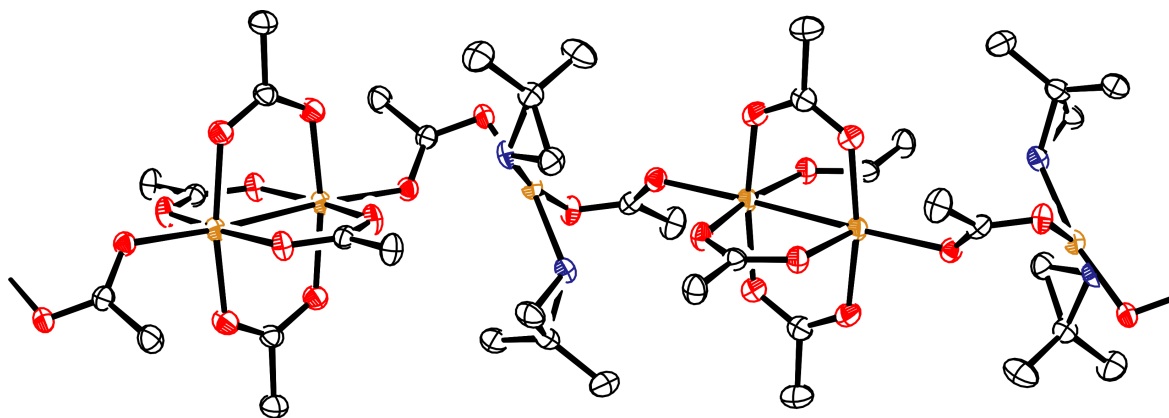
**Abbildung 1.31:** Darstellung der drei Kupfer(II)-Zentren in der kleinsten asymmetrischen Einheit von **67a**.

**Tabelle 1.31:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **67a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Cu1–N1	1.986(4)	Cu3–O5	1.988(3)	N1–Cu1–N2	90.20(15)	O10–Cu2–O12	168.35(13)
Cu1–N2	1.988(4)	Cu3–O6	1.965(3)	N1–Cu1–O3	92.98(14)	O7–Cu3–O6	90.25(13)
Cu1–O2	1.960(3)	Cu3–O7	1.963(3)	N2–Cu1–O2	90.29(14)	O7–Cu3–O8	89.58(14)
Cu1–O3	1.988(3)	Cu3–O8	1.964(3)	O2–Cu1–O3	88.58(13)	O1–Cu3–O5	91.34(12)
Cu2–O4	2.133(3)	C1–N1	1.473(6)	C1–N1–Cu1	129.1(3)	O1–Cu3–O8	95.52(13)
Cu2–O9	1.979(3)	C2–N1	1.491(6)	C2–N1–Cu1	123.2(3)	C1–N1–C2	59.6(3)
Cu2–O10	1.962(3)	C1–C2	1.473(6)	O4–Cu2–O10	96.70(13)	N1–C1–C2	60.8(3)
Cu2–O11	1.981(3)	C1–C3	1.514(6)	O9–Cu2–O10	88.32(14)	N1–C2–C1	59.6(3)
Cu2–O12	1.964(3)	O3–C9	1.260(5)	O10–Cu2–O11	89.34(14)	C3–C1–C4	115.5(4)
Cu3–O1	2.140(3)	O4–C9	1.258(5)	O9–Cu2–O11	168.38(13)	O1–C11–O2	121.3(4)

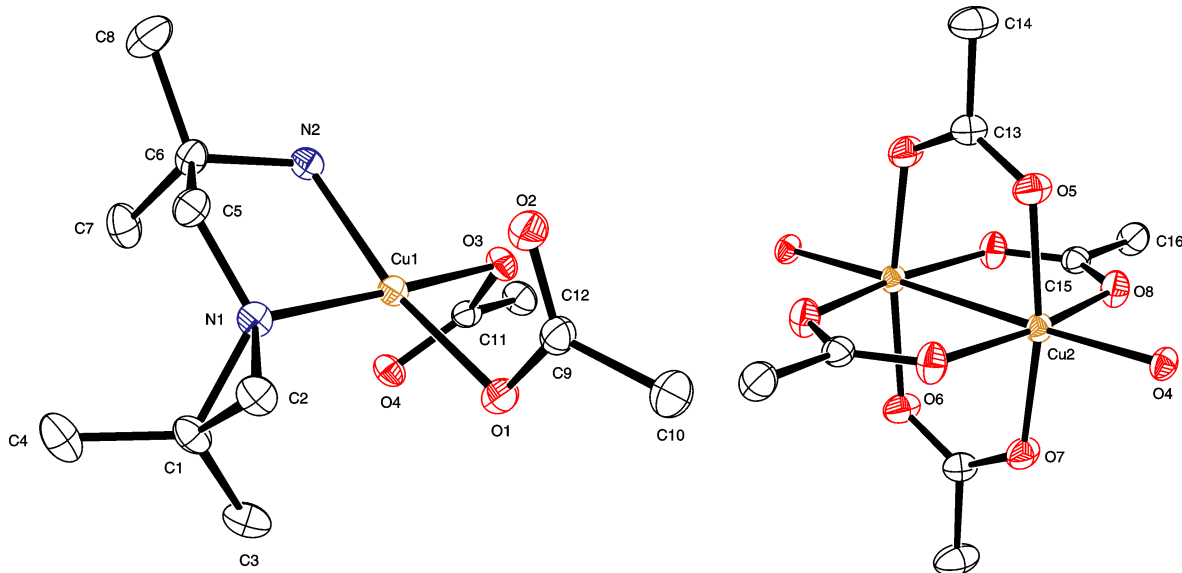
Die polymere Festkörperstruktur von **67a** setzt sich aus drei unterschiedlichen Kupfer(II)-Zentren zusammen, die durch einzähnige  $\mu_2$ -Acetato-Liganden verknüpft sind. Die Atome Cu2 und Cu3 sind jeweils durch den zum Cu1 verbrückenden  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden in axialer Position sowie durch vier  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden, die die durch Inversion erzeugten Cu2-Zentren verknüpfen, koordiniert. Der Abstand der  $3d^9$  Cu2/Cu3-Zentren beträgt 2.6329(12) Å und 2.6205(12) Å. Die vergleichsweise lange Cu–Cu- $\delta$ -Bindung scheint hier aufgrund der bekannten antiferromagnetischen Kopplungspfade in den hier auftretenden Kupfer(II)acetat-Fragmenten gemäß der Goodenough-Kanamori-Regeln nicht vorzuzuliegen. Allerdings ist diese antiferromagnetische Wechselwirkung bei Raumtemperatur merklich entkoppelt, was wiederum für das Vorhandensein einer Cu–Cu- $\delta$ -Bindung spricht. Die Koordinationspolyeder der Cu2- und Cu3-Zentren können im Gegensatz zum tetragonal-planaren Cu1-Zentrum als oktaedrisch aufgefasst werden. Durch Überführung der kleinsten asymmetrischen Einheit in die Molekülstruktur von **67a** werden beide Cu2- und Cu3-Oktaeder eckenverknüpft verbunden. Die Bindungswinkel des tetragonal-planaren Cu1-Zentrums liegen im erwarteten Bereich. Überraschenderweise wird eine cisoide Ligandenanordnung der beiden 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) beobachtet. In den einkernigen Komplexen **63** und **66** wurde dagegen eine transoide Anordnung der Liganden beobachtet. Die Aziridindreiringebenen der Liganden **e** in **67a** sind mit 52.11° bzw. 52.12° zur tetragonal-planaren Ebene (N1, N2, O2, O3 und Cu1) abgewinkelt. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Die Bindungslängen des Liganden **e** liegen im Bereich einkerniger Komplexe und weichen geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Cu–N- und Cu–O-Bindungslängen sind im Einklang mit den Bindungslängen der zuvor diskutierten Verbindungen **63** und **66**. Die Protonen der sekundären Aziridinaminogruppen bilden zudem innerhalb des Polymerstrangs im Kristall *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Acetato-Liganden benachbarter Komplexeinheiten aus.

Durch Umkristallisation aus Aceton konnte aus Verbindung **68** der vierkernige Komplex [*Tetrakis*( $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ )-dikupfer(II)]{*bis*( $\mu_2$ -acetato- $\kappa^2 O, O'$ )-*bis*(acetato- $\kappa O$ )-*cis*-(*N*-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-kupfer(II))} (**68a**) erhalten werden. Die Molekülstruktur und die einzelnen Kupfer(II)-Zentren und deren Koordinationssphäre werden in

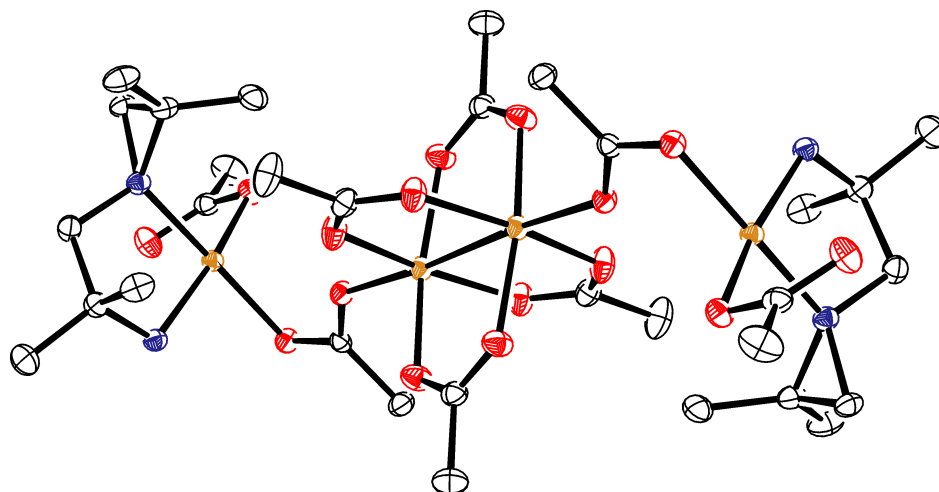


**Abbildung 1.32:** Darstellung eines Ausschnitts des Polymerstrangs von **67a** im Kristall.

Abbildung 1.34 und 1.33 vorgestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.32 zusammengefasst. Verbindung **68a** kristallisiert als blaue Stäbchen in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Verbindung **68a** setzt sich aus zwei unterschiedlichen Kupfer(II)-Zentren zusammen, die jeweils durch einen  $\mu_2$ -Acetato-Liganden verknüpft sind. Die Transformation in den vierkernigen Komplex erfolgt durch ein Inversionszentrum. Das Cu1-Zentrum ist durch einen einzähnig koordinierten Acetato-Liganden, einen einzähnig koordinierten  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden, welcher die Verknüpfung zum Cu2-Zentrum ermöglicht, sowie dem cisoid an das Cu1-Zentrum gebundenen Chelatliganden **f** koordiniert. Das Cu1-Zentrum ist tetragonal-planar von den o. g. Liganden umgeben.



**Abbildung 1.33:** Darstellung der Koordinationssphäre der beiden Kupfer(II)-Zentren in der kleinsten asymmetrischen Einheit von **68a**.



**Abbildung 1.34:** Darstellung der Molekülstruktur von **68a** im Kristall (ein Wassermolekül ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

**Tabelle 1.32:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **68a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Cu1–N1	2.025(2)	N1–C2	1.489(4)	N1–Cu1–N2	84.46(10)	C12–O4–Cu2	135.12(18)
Cu1–N2	1.993(2)	N1–C5	1.478(4)	N1–Cu1–O1	96.56(9)	O4–C11–O3	121.0(2)
Cu1–O1	1.968(2)	N2–C6	1.489(4)	N1–Cu1–O3	171.65(9)	C11–O3–Cu1	105.17(17)
Cu1–O3	1.986(2)	O1–C9	1.271(4)	N2–Cu1–O3	90.28(9)	C1–N1–Cu1	123.93(18)
Cu2–O4	2.1473(19)	O4–C11	1.251(3)	N2–Cu1–O1	166.33(9)	C2–N1–Cu1	122.58(19)
Cu2–O5	1.958(2)	O3–C11	1.272(3)	O1–Cu1–O3	90.09(9)	C6–N2–Cu1	112.88(17)
Cu2–O6	1.972(2)	-	-	O4–Cu2–O5	93.70(9)	C1–N1–C2	59.34(18)
Cu2–O7	1.958(2)	-	-	O5–Cu2–O6	89.48(10)	N1–C1–C2	59.62(18)
Cu2–O8	1.987(2)	-	-	O6–Cu2–O7	89.43(10)	N1–C2–C1	61.04(18)
N1–C1	1.511(4)	-	-	O7–Cu2–O8	89.03(10)	N2–C6–C5	105.4(2)

Das Cu2-Zentrum weist eine vom Cu1-Zentrum abweichende Komplexgeometrie auf. Das Cu2-Atom ist durch den zum Cu1 verbrückenden  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden in axialer Position sowie durch vier  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden koordiniert, die beide durch Inversion erzeugten Cu2 Zentren verknüpfen. Der Abstand der  $3d^9$  Cu2-Zentren beträgt 2.6518(9) Å. Eine doch vergleichsweise lange Cu–Cu- $\delta$ -Bindung sollte hier aufgrund der literaturbekannten antiferromagnetischen Kopplungspfade in dem hier betrachteten Kupfer(II)acetat-Fragment gemäß den Goodenough-Kanamori-Regeln nicht vorliegen. Diese antiferromagnetische Wechselwirkung ist bei Raumtemperatur merklich entkoppelt, was wiederum für das Vorhandensein einer Cu–Cu- $\delta$ -Bindung spricht. Das Koordinationspolyeder des Cu2-Zentrums kann als oktaedrisch aufgefasst werden. Durch die Überführung der kleinsten asymmetrischen Einheit in die Molekülstruktur von **68a** werden beide Cu2-Oktaeder eckenverknüpft aneinander gereiht. Der Bindungswinkel N1–Cu1–N2 mit 84.46(10)° ist im Vergleich zu den N–Cu1–O Bindungswinkeln von 96.56(9)° und 90.28(9)° aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings verkleinert. Der Torsionswinkel des Chelatliganden **f** in **68a** beträgt 48.90° und beschreibt dessen *twist*-Konformation. Die Aziridindreiringebene des Liganden **f** steht mit 76.84° geneigt zur Ebene des tetragonal-planaren Komplexfragments (N1, N2, O1, O3 und Cu1). Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffa-

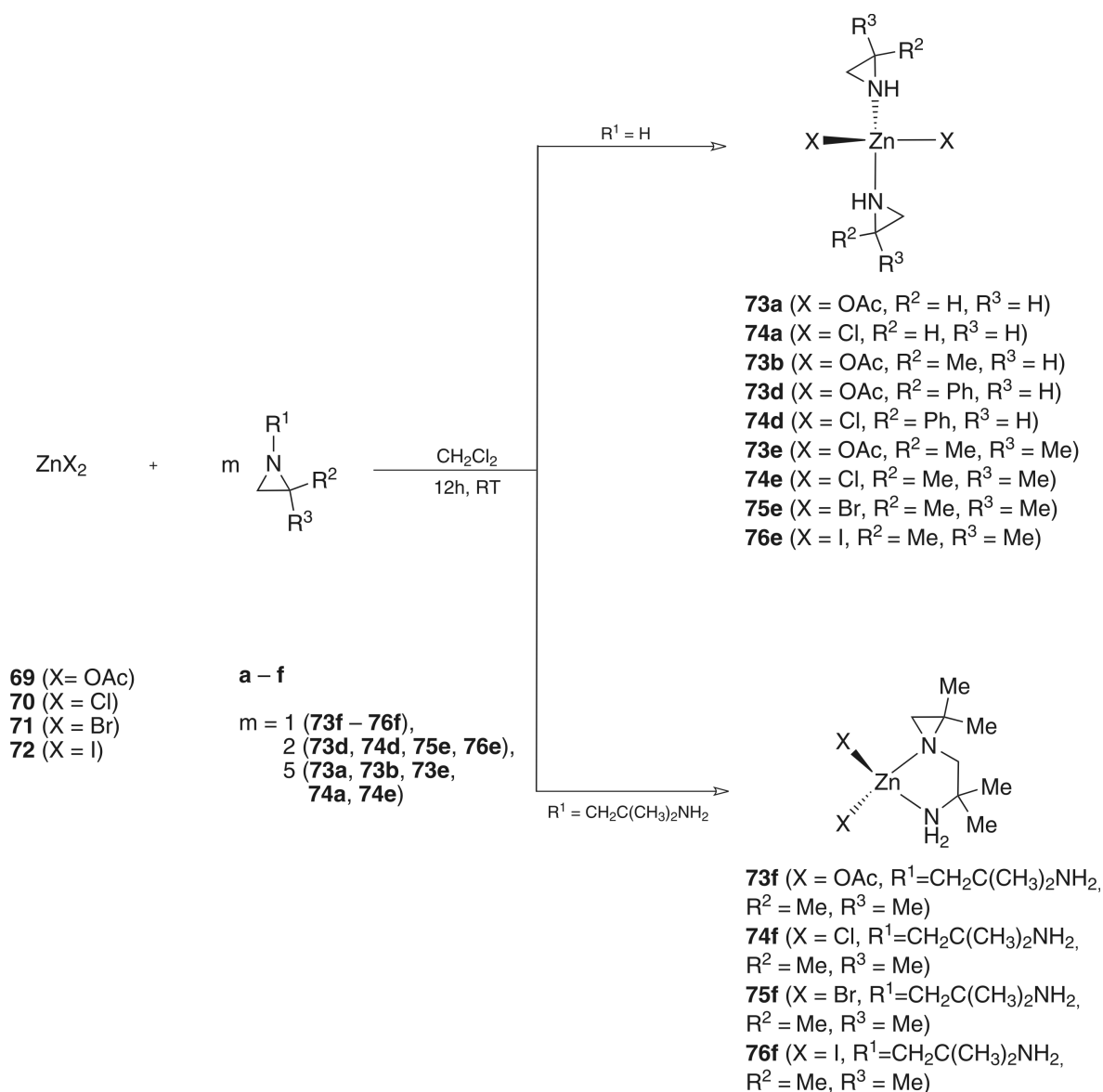
tome. Eine besonders ausgeprägte Verzerrung tritt bei der tertiären Aminogruppe wegen der Dreiringgeometrie mit Bindungswinkeln von C1–N1–Cu1 mit  $123.93(18)^\circ$  auf. Der C6–N2–Cu1 Bindungswinkel von  $112.88(17)^\circ$  der primären Aminogruppe des Chelatliganden weicht etwas von einer idealen tetraedrischen Konfiguration ab. Die Bindungslängen des Liganden **f** liegen im Bereich der einkernigen Komplexe, weichen aber, wie bei den meisten anderen *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Komplexen, leicht von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Insbesondere die N1–C1-Bindungslänge ( $1.511(4)$  Å) weicht relativ stark von der C–N-Bindungslänge des unsubstituierten Aziridins ab. Die Cu–N- und Cu–O-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen der zuvor diskutierten Verbindung **68**. Darüber hinaus bilden die Aminoprotonen des Liganden **f** intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zum in der Elementarzelle enthaltenen Wassermolekül und dem O3-Atom eines Acetato-Liganden eines benachbarten Komplexes aus.

#### 1.2.24. Darstellung von Aziridin-Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Komplexen

Die Darstellung von Zink(II)-Aziridin-Komplexen wurde erstmals von EDWARDS *et al.* beschrieben, es konnten jedoch keine eindeutig definierten Produkte erhalten werden.<sup>[117]</sup> Es folgten weitere Publikationen über die Darstellung von [*Bis*(Aziridin)-dibromido-zink(II)]- und [Aziridin-*bis*(ethylido)-zink(II)]-Komplexe. Als Liganden fungieren hier unter anderem 2-Benzoylsubstituierte Aziridine.<sup>[148,150,201]</sup> Die Charakterisierung einiger Zink(II)-Komplexe der Aziridin-Liganden **a** und **e** wurde inzwischen auch durch Arbeiten im eigenen Arbeitskreis dokumentiert.<sup>[193]</sup> Für einen Überblick hinsichtlich des Kenntnisstands der Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Aziridin-Koordinationschemie sei auf Abschnitt 1.2.27 und 1.2.28 verwiesen.

#### 1.2.25. Darstellung der [*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-aziridin-zink(II)]- und [Aziridin-dihalo-genido-zink(II)]-Komplexe **73a** – **76f**

Für die Darstellung von **73a** – **76f** wird  $ZnX_2$  ( $X = OAc$  (**69**), Cl (**70**), Br (**71**), I (**72**)) in Dichlormethan suspendiert, gemäß Schema 1.20 mit der entsprechenden Anzahl an Äquivalenten der Liganden **a**, **b**, **d** – **f** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die farblose Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Alle hier vorgestellten Komplexe sind in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich.



**Schema 1.20:** Darstellung von **73a – 76f**.

### 1.2.25.1. Molekülstrukturen von **73d, 73f, 74a, 74d, 74e, 74f, 75e, 75f** und **76f**

Die Verbindungen **73d, 73f, 74a, 74d, 74e, 75e, 75f** und **76f** kristallisieren als farblose Plättchen, Stäbchen oder Blöcke in triklinen, monoklinen und orthorhombischen Elementarzellen. Folgende Raumgruppen *C2/c* (**73d**), *C2/c* (**73f**), *Pbca* (**74a**), *C2/c* (**74d**), *P2<sub>1</sub>/c* (**74e**), *P2<sub>1</sub>/n* (**74f**), *P2<sub>1</sub>/c* (**75e**), *P2<sub>1</sub>/n* (**75f**) und *P2<sub>1</sub>/n* (**76f**) konnten bestimmt werden. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan- oder Aceton-Lösungen von **73d, 73f, 74a, 74d, 74e, 74f, 75e, 75f** und **76f**. In Abbildung 1.35 und 1.36 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **63a – 76f** im Kristall abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.33 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen der hier gezeigten Komplexe sind verzerrt tetraedrisch. Der metrische  $\tau_4$ -Parameter wird nach ADDISON und REEDIJK im Bereich von 0.74 (**73d**) – 0.95 (**74a**) berechnet und belegt die tetraedrischen Grundgeometrien mit den für dieses Polyeder charakte-



ristischen Winkeln nahe  $109.5^\circ$ . Eine Ausnahme bilden die  $N1-Zn1-N2$  Winkel der Komplexe **73f** – **76f**, die durch die Winkelspannung des fünfgliedrigen Chelatrings verkleinert werden und im Bereich von  $85.02(12)^\circ$  bis  $85.30(3)^\circ$  liegen. Die Strukturen der durch die Liganden **a**, **d** – **f** koordinierten Komplexe **73d**, **73f**, **74a**, **74d**, **74e**, **75e**, **75f** und **76f** weisen eine leicht verzerrte tetraedrische Geometrie mit geringen Abweichungen in den Bindungswinkeln und -längen auf; Ausnahmen sind die Zink(II)-Halogenido- bzw. -Acetato-Bindungslängen (siehe Tabelle 1.33). Die hier diskutierten Strukturen sind typische Vertreter tetraedrischer Komplexe mit  $3d^{10}$  Elektronenkonfigurationen und einem  $sp^3$ -hybridisierten Metall-Zentrum. Die Bindungslängen dieser Komplexe liegen im erwarteten Bereich und sind im Einklang mit den Bindungslängen vergleichbarer Zink(II)-Komplexe.<sup>[148,150]</sup> Die Bindungslängen innerhalb der Aziridin-Liganden **f** sind im Vergleich zum Aziridin-Grundkörper etwas vergrößert (siehe Tabelle 1.1). Die Bindungswinkel  $N1-C1-C2$  und  $N1-C2-C1$  der Dreiringe weichen ebenfalls nur wenig von den Bindungswinkeln des Aziridins **a** ab. Die übrigen Bindungsparameter der einzähnig koordinierten Aziridin-Liganden **a**, **d** und **e** weichen ebenfalls geringfügig von den Werten des Aziridin-Grundkörpers ab. Die Chelatliganden **f** der Komplexe **73f** – **76f** liegen sämtlich in *twist*-Konformation mit Torsionswinkeln von  $52.30^\circ$  (**76f**) –  $56.92^\circ$  (**75f**) vor. Die Bindungswinkel der Stickstoffatome der Aminogruppen, zeigen bei jedem Komplex eine verzerrt tetraedrische Konfiguration an. Insbesondere die sekundären und tertiären Aziridinaminogruppen der Komplexe **74e** – **76f** weisen eine deutlich größere Verzerrung durch die Winkeldeformation der Dreiringe auf. Offenkundig wird diese Verzerrung beim Vergleich mit den Bindungswinkeln der primären Aminogruppen der Komplexe **73f** – **76f** mit  $C6-N2-Zn1$  Bindungswinkeln, die nur unwesentlich vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Die Aminoprotonen der hier gezeigten Komplexe bilden im Kristall zudem *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Akzeptorgruppen, beispielsweise den Halogenido-Gruppen, benachbarter Komplexe aus.

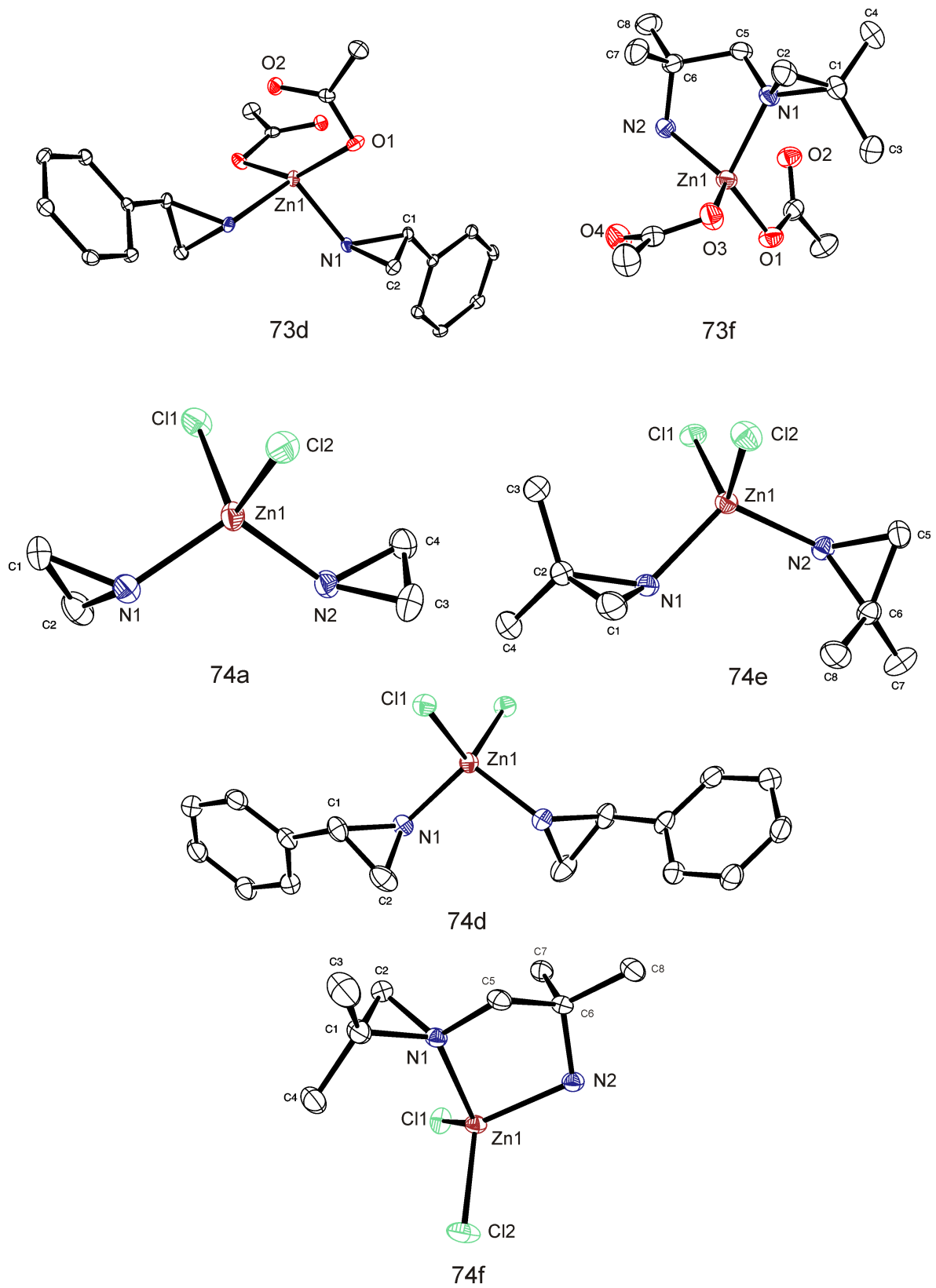
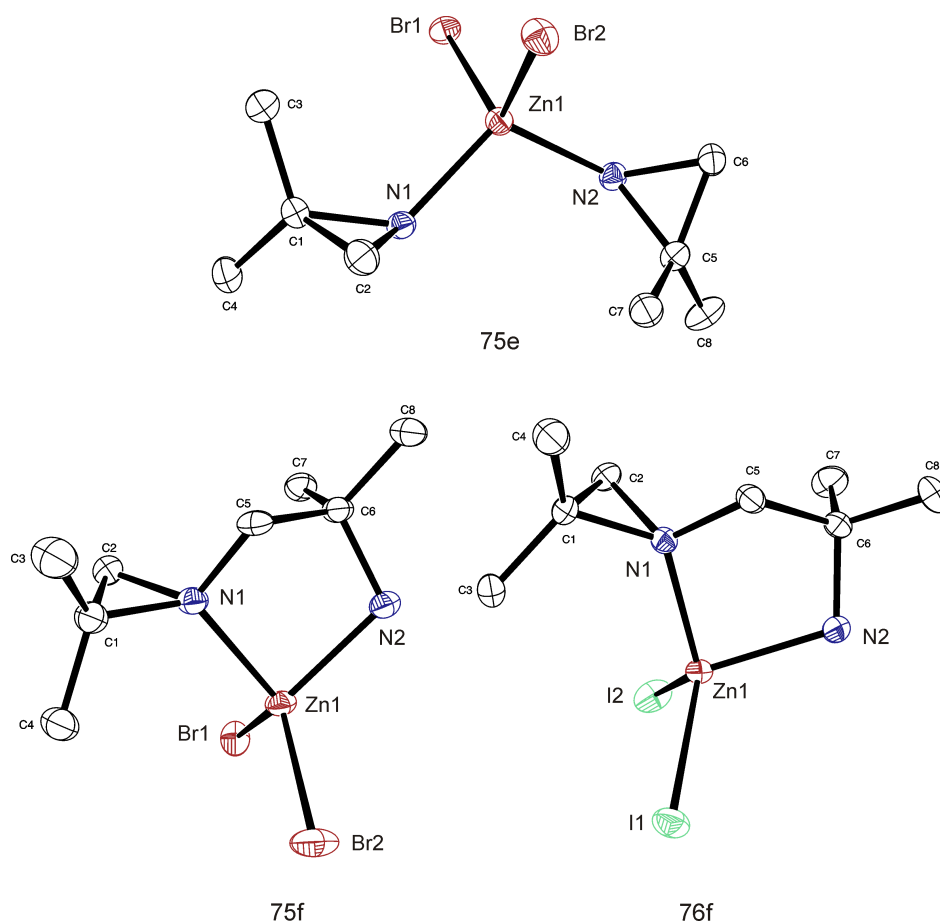


Abbildung 1.35: Darstellung der Molekülstrukturen von 73d, 73f, 74a, 74e, 74d und 74f im Kristall.

Abbildung 1.36: Darstellung der Molekülstrukturen von **75e**, **75f** und **76f** im Kristall.Tabelle 1.33: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **73d** – **76f**.

Bindungslängen [Å] (X = OAc, Cl, Br, I)							
Vbdg.	Zn1–N1	Zn1–N2	Zn1–X1/2	Zn1–O1/3	N1–C1	N1–C2	C1–C2
<b>73d</b>	2.063(2)	-	-	2.0500(19)	1.491(3)	1.483(3)	1.489(3)
<b>74d</b>	2.022(3)	-	2.2333(11)	-	1.468(5)	1.491(4)	1.466(6)
<b>74a</b>	2.0007(16)	2.0065(15)	2.2745(6)/2.2424(6)	-	1.471(3)	1.470(3)	1.443(3)
<b>74e</b>	2.018(2)	2.019(2)	2.2752(7)/2.2362(8)	-	1.495(3)	1.498(3)	1.473(4)
<b>75e</b>	2.018(4)	2.019(4)	2.4192(8)/2.3717(9)	-	1.500(6)	1.497(6)	1.455(7)
<b>73f</b>	2.0861(16)	2.0225(16)	-	1.9576(15)/ 1.9550(15)	1.488(3)	1.489(2)	1.488(3)
<b>74f</b>	2.0614(17)	2.0557(18)	2.2256(8)/2.2264(7)	-	1.497(3)	1.488(3)	1.473(3)
<b>75f</b>	2.062(3)	2.052(3)	2.3590(7)/2.3615(6)	-	1.504(4)	1.483(4)	1.465(5)
<b>76f</b>	2.048(3)	2.071(3)	2.5669(7)/2.5387(8)	-	1.496(4)	1.499(4)	1.480(5)

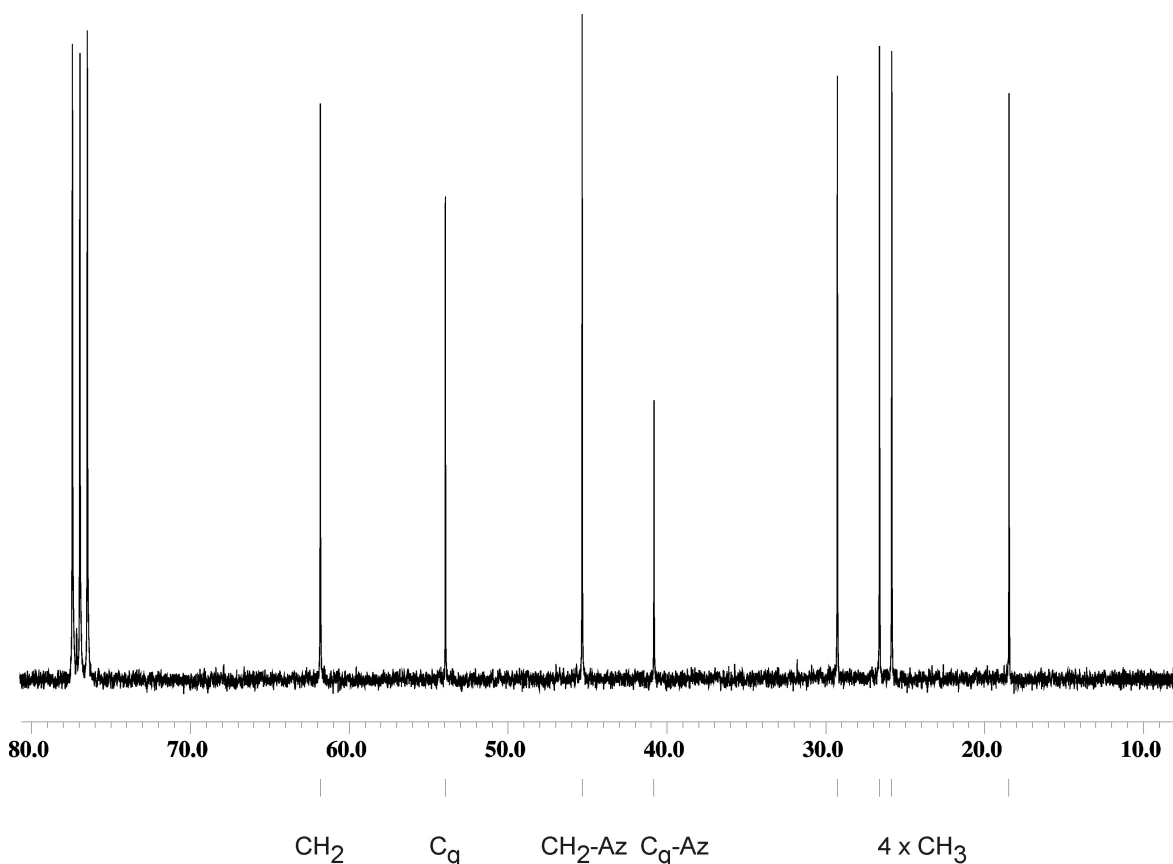
  

Bindungswinkel [°] (X = OAc, Cl, Br, I)							
Vbdg.	N1–Zn1–N2	X–Zn1–X	C1–N1–Zn1	C6–N2–Zn1	C1–N1–C2	N1–C1–C2	N1–C2–C1
<b>73d</b>	99.90(11)	145.15(10)	120.91(14)	-	60.08(15)	59.69(15)	60.23(14)
<b>74d</b>	101.83(16)	114.22(6)	122.4(2)	-	59.4(2)	61.1(2)	59.6(2)
<b>74a</b>	110.79(7)	110.88(2)	122.69(13)	-	58.75(16)	60.57(14)	60.67(15)
<b>74e</b>	110.70(9)	116.87(3)	126.21(15)	121.03(17)	58.96(16)	60.62(16)	60.43(16)
<b>75e</b>	110.47(16)	117.65(3)	127.0(3)	121.8(3)	58.1(3)	60.8(3)	61.0(3)
<b>73f</b>	85.30(6)	109.42(7)	125.34(13)	108.51(11)	59.97(14)	60.07(13)	59.96(13)
<b>74f</b>	85.03(7)	114.57(3)	124.92(13)	106.78(13)	59.14(15)	60.13(14)	60.73(15)
<b>75f</b>	85.17(10)	113.91(3)	125.5(2)	107.20(18)	58.8(2)	59.9(2)	61.3(2)
<b>76f</b>	85.02(12)	113.32(3)	124.9(2)	108.5(2)	59.2(2)	60.5(2)	60.3(2)

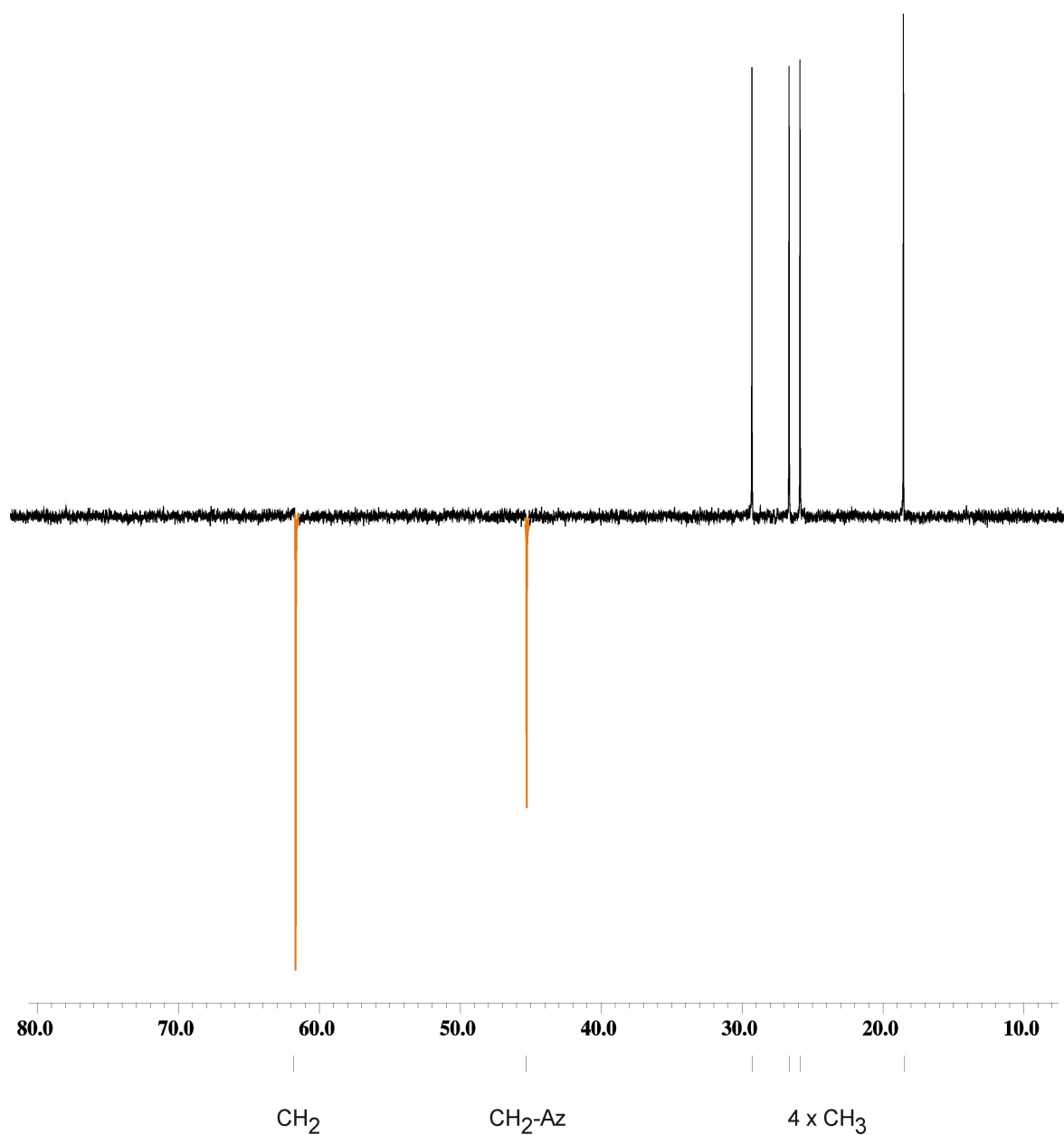
### 1.2.25.2. Spektroskopische Charakterisierung von **73a** – **76f**

Die Verbindungen **73a** – **76f** wurden durch IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Ausgewählte aus  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Experimenten resultierenden chemische Verschiebungen für die Liganden **a**, **b**, **d** – **f** und die Verbindungen **73a** – **76f** sind in den Tabellen 1.34 und 1.35 zusammengefasst. Im Vergleich zu den nicht koordinierten Liganden **a**, **b**, **d**, **e** kann bei den  $^1\text{H}$  NMR-Signalen der diskutierten Verbindungen **73a** – **76e** eine Tendenz zu koordinationsinduzierter Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Die stärkste Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigen die Signale der stark entschirmten Aminoprotonen von **73a** – **76f** mit einer Verschiebung von maximal 3.92 ppm (**74e**). Mit Ausnahme der an den Phenylring gebundenen Protonen des Komplexes **74d**, die eine leichte Hochfeldverschiebung erfahren, sind die übrigen Signale zu tiefem Feld verschoben. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum kann hingegen keine eindeutige Tendenz zur Tieffeldverschiebung festgestellt werden. Es zeigt sich beispielsweise bei den quartären Kohlenstoffatomen von **73d** und **74d** eine Verschiebung zu hohem Feld von  $-3.8$  ppm (**73d**) und  $-5.7$  ppm (**74d**). Eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung kann hingegen bei den  $^{13}\text{C}$  NMR-Signalen der quartären Kohlenstoffatome des Liganden **e** mit einer Verschiebung von 9.0 ppm (**76e**) detektiert werden. Bei der Analyse der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Verbindungen **73f** – **76f** im Vergleich zum freien Liganden **f** kann ebenfalls die Tendenz zur koordinationsinduzierten Entschirmung und der resultierenden Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet das leicht zu hohem Feld verschobende Methylensignal der Aminoethanbrücke des koordinierten Liganden **f**. Die anderen  $^1\text{H}$  NMR-Signale weisen durch koordinationsinduzierte Entschirmung eine gleichmäßige Verschiebung zu tiefem Feld auf. Beispielsweise kann bei **73f** und **76f** die Verschiebung eines Methylensignals der Aminoethanbrücke von 0.77 ppm bzw. 0.70 ppm zu tiefem Feld beobachtet werden. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Signale von Verbindung **50**, **55** und **57** mit den Werten der hier diskutierten Zink(II)-Komplexe **73f** – **76f**, kann vor allem bei den  $\text{CH}_2$  Gruppen und den quartären Kohlenstoffatomen des an Palladium(II) und Platin(II) komplexierten Liganden **f** im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung beobachtet werden (vergleiche Tabelle 1.25). Ein typisches  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der tetraedrischen Komplexe **74f** – **76f** ist in Abbildung 1.37 im Falle von **75f** dargestellt. Die  $^{13}\text{C}$  Kerne sind in einer tetragonal-planaren Komplexgeometrie mehrheitlich stärker entschirmt. Die Signale der  $\text{CH}_2$  Gruppe des Aziridinrings sind dagegen bei **50**, **55** und **57** zu hohem Feld verschoben und damit weniger entschirmt als in der tetraedrischen Komplexgeometrie. Wie in beiden Abbildungen 1.37 und 1.38 gezeigt, sind die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der Aminoethanbrücke des koordinierten Liganden **f** in allen hier vorgestellten Verbindungen im Vergleich zu den Signalen des Aziridinrings deutlich zu tiefem Feld verschoben. Beim Vergleich der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren können geringfügige Abweichungen festgestellt werden, aber mit Ausnahme eines  $\text{CH}_2$  Signals treten keine signifikanten Unterschiede beider Komplexgeometrien auf. Die bei **50**, **55** und **57** beobachtete starke Tieffeldverschiebung der Aminoprotonen von **f** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum fällt bei den Zink(II)-Komplexen weniger stark aus. Die  $^2J$  Kopplungen der Methylenprotonen von 12.5 Hz (**74f** – **76f**) und 12.2 Hz (**73f**) in der Diaminoethanbrücke liegen im erwarteten Bereich und sind nahezu identisch mit der  $^2J$  Kopplungskonstanten von 12.6 Hz des freien Liganden **f**. Die Protonen der Methylengrup-

pen innerhalb der Aziridinringe weisen hingegen keine Kopplungen auf. Die IR-Spektren der Verbindungen **73a** – **76f** zeigen analog zu den bereits diskutierten Aziridinmetall-Komplexen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen. In Tabelle 1.36 sind einige Streck- und Deformationsschwingungen der Verbindungen **73f** – **76f** zusammengefasst. In Abbildung 1.39 sind die IR-Schwingungsspektren der Komplexe **75e** und **75f** beispielhaft gezeigt. Man erkennt deutlich das Fehlen der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung bei  $1589\text{ cm}^{-1}$  des von zwei 2,2-Dimethylaziridin-Liganden (**e**) einzähnig koordinierten Komplexes **75e**. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1619\text{ cm}^{-1}$  (**73a**) –  $1447\text{ cm}^{-1}$  (**76e**). Die intensive Absorption der Streck- und Deformationsschwingungen der Acetato-Liganden werden bei den entsprechenden Komplexen **73a** – **73f** in einem Bereich von  $1619\text{ cm}^{-1}$  (**73a**) –  $1575\text{ cm}^{-1}$  (**73d**) und  $1398\text{ cm}^{-1}$  (**73a**) –  $1386\text{ cm}^{-1}$  (**73f**) beobachtet. Die  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe von **73f** wird von den zuvor beschriebenen Banden überlagert. Die Ringstreck- und Deformationsschwingungen  $\omega_{\text{Ring}}$ ,  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Dreiringe der Aziridin-Liganden **a** – **f** können gemäß FRITZ *et al.* zugeordnet werden.<sup>[114]</sup> Die  $\omega_{\text{Ring}}$  Streckschwingungen können beispielsweise im Bereich von  $1279\text{ cm}^{-1}$  –  $1231\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks, die den Kationen der Verbindungen **73a** – **76f** unter Abspaltung der Acetato- bzw. Halogenido-Liganden zugeordnet werden können. Darüber hinaus konnten Fragmentpeaks unter Abspaltung weiterer Acetato- und Aziridin-Liganden sowie kationische Dimerfragmente detektiert werden.



**Abbildung 1.37:** Darstellung des  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrums von **75f** als typischen Vertreter der Komplexe **74f** – **76f** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm-Werte siehe Exp. Teil 4.3).



**Abbildung 1.38:** Darstellung des 135-DEPT-<sup>13</sup>C NMR-Spektrums von **75f** als typischen Vertreter der Komplexe **74f – 76f** (CDCl<sub>3</sub>).

**Tabelle 1.34:** Vergleich ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **73a – 76e** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) sowie **a, b, d** und **e**.

$^1\text{H}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	NH	CH	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_{\text{Phenyl}}$
<b>a</b>	-0.02	-	1.37	-	-
<b>b</b>	0.00	1.92	1.68/1.23	1.14	-
<b>d</b>	0.74	2.98	2.17/1.77	-	7.39 – 7.28
<b>e</b>	-0.33	-	1.26	0.96	-
<b>73a</b>	2.38	-	2.03	-	-
<b>73b</b>	-	2.37	2.10/1.79	1.32	-
<b>73d</b>	2.43/2.41	3.34	2.29	-	7.32 – 7.19
<b>73e</b>	2.23	-	2.03	1.37	-
<b>74a</b>	-	-	2.12	-	-
<b>74d</b>	3.60/1.91	3.40	2.42	-	7.45 – 7.19
<b>74e</b>	3.59	-	2.09	1.46	-
<b>75e</b>	3.42/2.30	-	2.12	1.61/1.53/1.46	-
<b>76e</b>	3.16	-	2.17	1.68/1.54	-

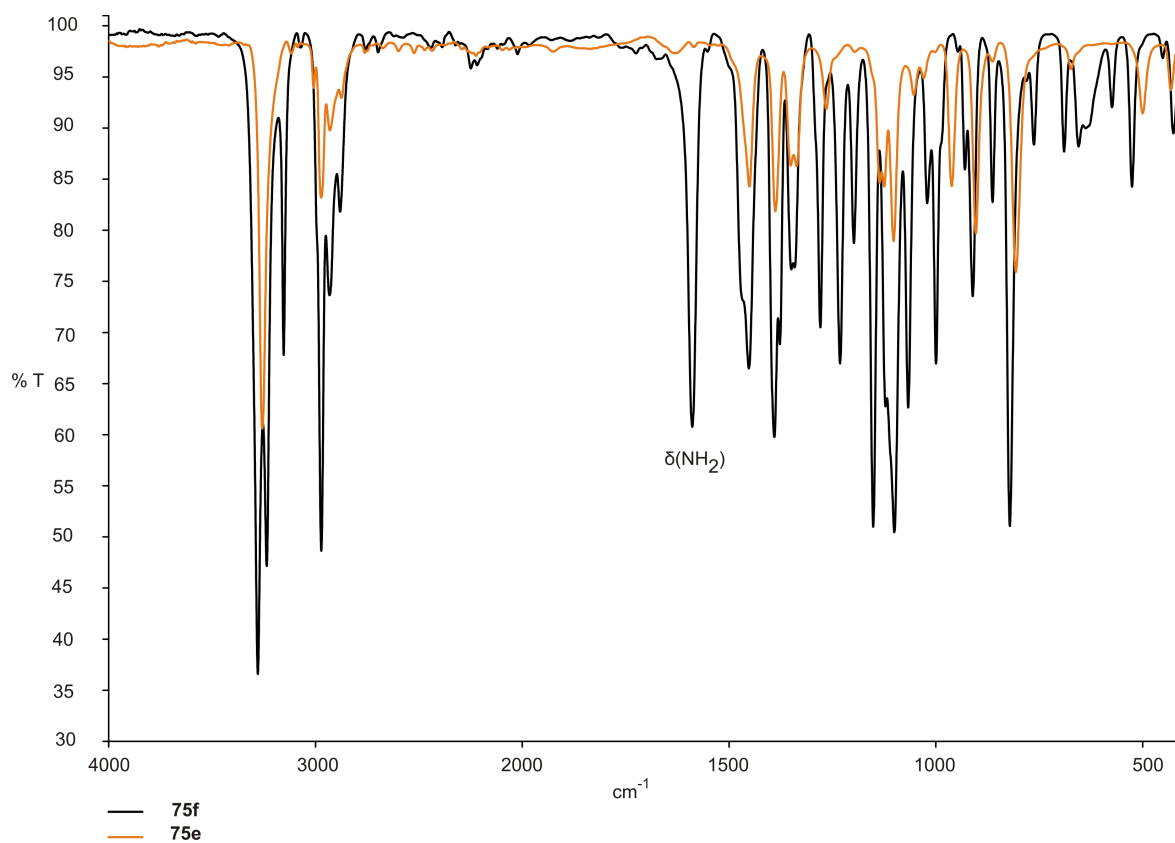
$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	CH	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_{\text{Phenyl}}$	$\text{C}_q$
<b>a</b>	-	17.8	-	-	-
<b>b</b>	26.1	25.3	19.6	-	-
<b>d</b>	31.4	29.4	-	127.0/126.2/125.7	140.5
<b>e</b>	-	27.1	24.7	-	31.0
<b>73a</b>	-	22.7	-	-	-
<b>73b</b>	29.1	28.2	22.8	-	-
<b>73d</b>	35.2	29.1	-	129.0/128.4/126.5	136.7
<b>73e</b>	-	23.2	35.3	-	36.6
<b>74a</b>	-	21.1	-	-	-
<b>74d</b>	36.7	29.8	-	129.2/129.0/126.5	134.8
<b>74e</b>	-	35.2	24.8/22.6	-	38.3
<b>75e</b>	-	35.9/34.9	25.5/22.5	-	39.0
<b>76e</b>	-	36.4/35.6	26.3/22.7	-	40.0

**Tabelle 1.35:** Vergleich ausgewählter  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **73f – 76f** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) und **f**.

$^1\text{H}$ NMR [ppm]				
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$	
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01	
<b>73f</b>	3.23/1.95	2.53/1.56	1.39/1.35/1.28/1.28	
<b>74f</b>	3.02/2.06	2.60/1.62	1.50/1.39/1.35/1.35	
<b>75f</b>	3.06/2.07	2.68/1.65	1.59/1.42/1.40/1.37	
<b>76f</b>	3.16/2.04	2.73/1.66	1.66/1.42/1.42/1.38	

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>73f</b>	52.6	39.4	61.5	45.0	29.4/25.7/25.3/18.3
<b>74f</b>	53.6	36.0	62.0	45.2	28.9/26.5/25.8/18.4
<b>75f</b>	53.9	40.8	61.8	45.3	29.3/26.6/25.9/18.5
<b>76f</b>	54.8	41.5	61.7	45.7	29.9/27.1/26.2/19.0



**Abbildung 1.39:** Vergleich der IR-Schwingungsspektren von **75e** und **75f**.

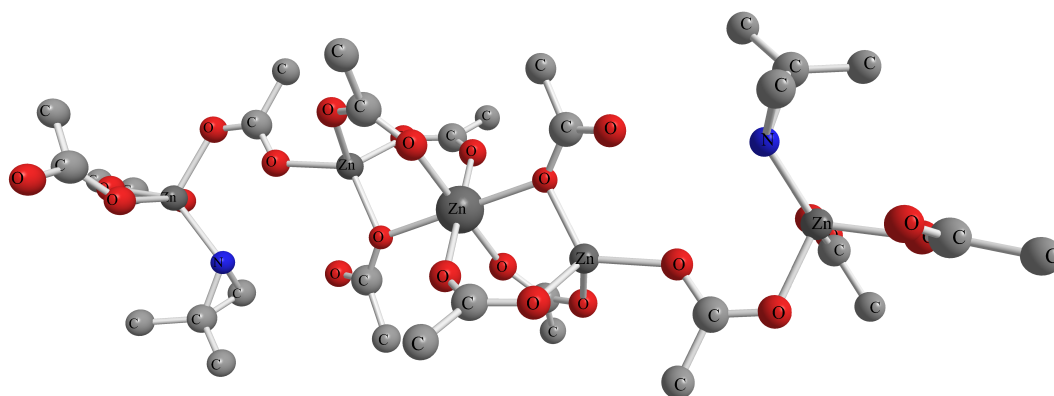
**Tabelle 1.36:** IR-Daten [cm<sup>-1</sup>] ausgewählter Streck- und Deformationsschwingungen von **73f** – **76f**.

Vbdg.	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-H})/\nu(\text{N-H})$
<b>73f</b>	1596	3261 – 2938
<b>74f</b>	1594	3239 – 2971
<b>75f</b>	1589	3279 – 2881
<b>76f</b>	1579	3290 – 2877



### 1.2.26. Röntgenographische Charakterisierung eines polymeren Umlagerungsprodukts von **73e**

Verbindung **73e** wurde wie bereits beschrieben, durch IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse zweifelsfrei charakterisiert. Die Komplexbildung gelösten Zink(II)acetats (**69**) durch die Aziridin-Liganden **a** – **f** führt zu der in Abbildung 1.30 gezeigten tetraedrischen Komplexgeometrie. Nach Umkristallisation von Verbindung **73e** aus wasserhaltigem Aceton konnte jedoch das polymere Umlagerungsprodukt **73e<sub>Poly</sub>** erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden. Vermutlich kann durch Koordination zweier Lösungsmittelmoleküle Aceton oder Wasser in axialer Position über den  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -hybridisierten Sauerstoff eine Änderung der Koordinationszahl des Zink(II)-Zentrums von vier auf sechs erreicht werden. Die schwach bindenden Wechselwirkungen der sich zum Zink(II)-Ion neigenden Acetato-O-Atome können gelöst werden. Diese freigesetzten O-Donoren der Acetato-Liganden können nun unter  $\mu_2$ -Verbrückung und Erhöhung der Koordinationszahl bzw. durch Ligandensubstitution mit gelöstem **73e** zu polymeren Komplexen, wie beispielsweise **73e<sub>Poly</sub>**, weiter reagieren. Um weiterführende spektroskopische Untersuchungen durchzuführen, wurde eine zu geringe Ausbeute erzielt. Durch Umkristallisation aus Aceton konnte aus Verbindung **73e** der polymere Komplex  $Poly\{[Tris(\mu_2\text{-Acetato-}\kappa^2\text{O}, O')(2,2\text{-dimethylaziridin})\text{-zink(II)}]\}\{[bis[bis(\mu_2\text{-acetato-}\kappa^2\text{O}, O')(\mu_2\text{-acetato-}\kappa\text{O})\text{-zink(II)}])\text{-zink(II)}]\}$  (**73e<sub>Poly</sub>**) erhalten werden. Ein Ausschnitt des Polymerstrangs und der einzelnen Komplexfragmente von **73e<sub>Poly</sub>** sind in Abbildung 1.40 und 1.42 gezeigt.



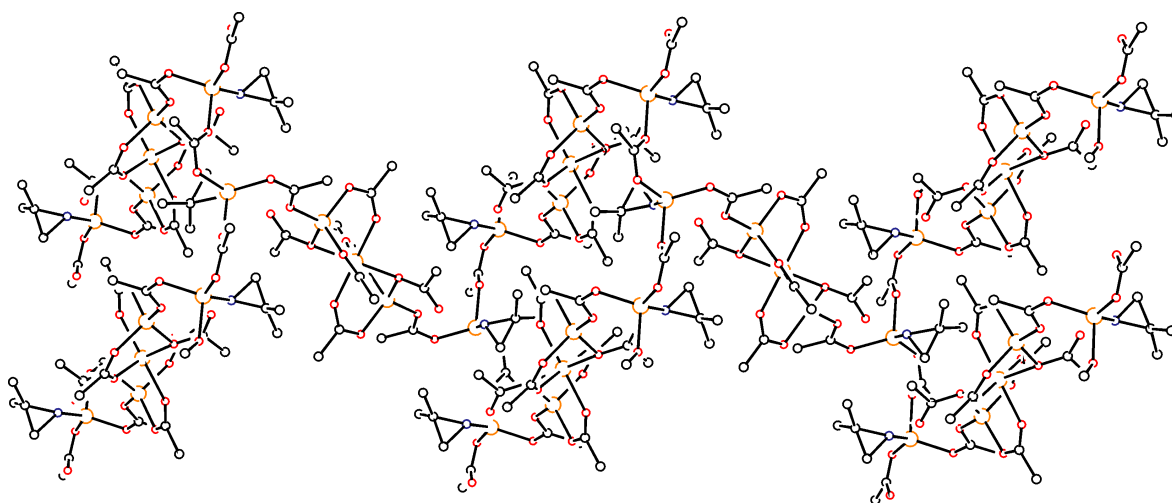
**Abbildung 1.40:** Darstellung eines Ausschnitts des Polymerstrangs von **73e<sub>Poly</sub>** im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.37 zusammengestellt. Verbindung **73e<sub>Poly</sub>** kristallisiert als farblose Blöcke in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die polymere Festkörperstruktur von **73e<sub>Poly</sub>** setzt sich aus drei unterschiedlichen Zink(II)-Zentren, die durch einzähnig und zweizähnig koordinierte  $\mu_2$ -Acetato-Liganden verknüpft sind, zusammen. Ein Ausschnitt der Polymerstruktur ist in Abbildung 1.40 dargestellt. Das Zn1-Zentrum ist oktaedrisch von sechs Acetato-Liganden koordiniert. Vier Liganden sind zweizähnig koordinierte  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2\text{O}, O'$ -Gruppen, die durch ein Inversionszentrum im Zn1-Zentrum die Verbrückung zum Zn3-Zentrum herstellen. Die beiden anderen Liganden sind einzähnig koordinierte  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa\text{O}$ -Gruppen, die ebenfalls zum Zn3-Zentrum verbrücken. Die auf beiden Seiten des Zn1-Oktaeders gelegenen Zn3-Zentren sind von dem bereits genannten  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa\text{O}$ - und beiden  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2\text{O}, O'$ -Liganden so-

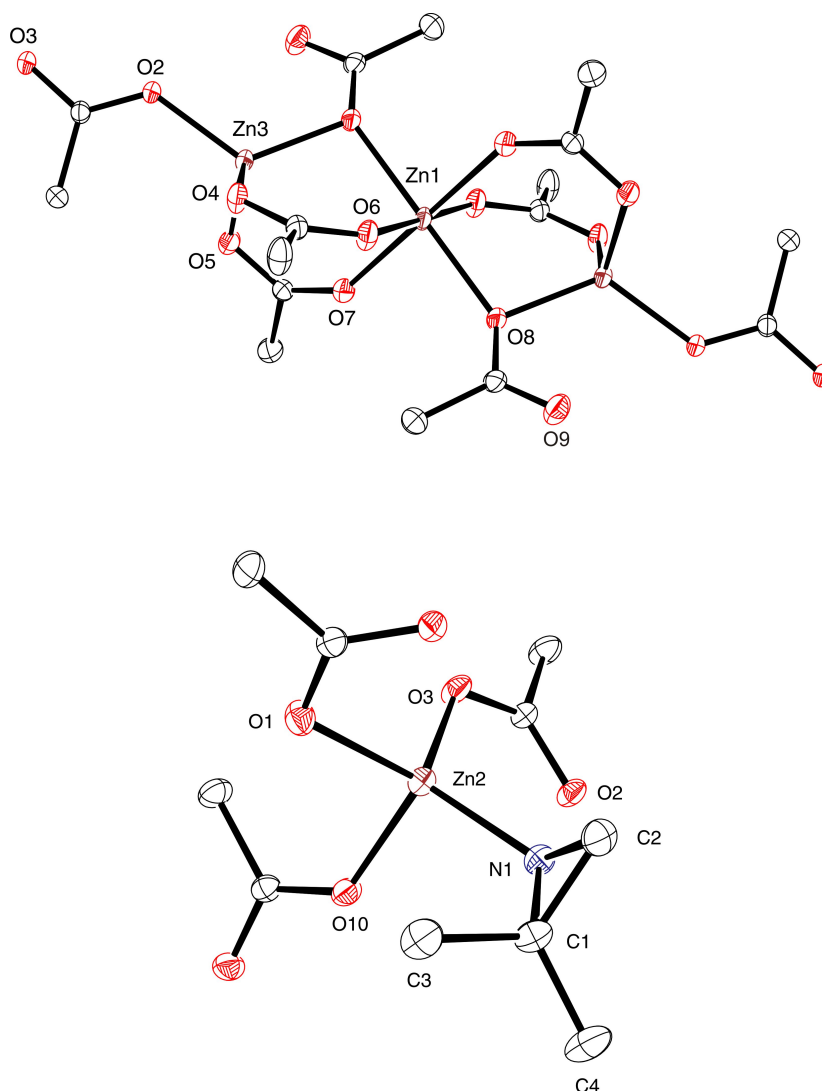
**Tabelle 1.37:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **73e**<sub>Poly</sub>.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Zn1–O6	2.0379(19)	Zn3–O8	1.9638(17)	O6–Zn1–O7	93.31(8)	C1–N1–Zn2	124.98(16)
Zn1–O7	2.1314(18)	N1–C1	1.501(3)	O6–Zn1–O8	89.28(7)	C2–N1–Zn2	126.90(16)
Zn1–O8	2.1409(16)	N1–C2	1.485(3)	O7–Zn1–O8	90.13(7)	O2–Zn3–O4	99.88(8)
Zn2–N1	1.979(2)	C1–C2	1.459(4)	O7–Zn1–O7	180.00(6)	O2–Zn3–O5	107.64(7)
Zn2–O1	1.9826(18)	C1–C3	1.503(4)	N1–Zn2–O1	126.35(8)	O4–Zn3–O5	113.23(8)
Zn2–O3	1.9610(17)	O2–C5	1.258(3)	N1–Zn2–O3	116.54(8)	C1–N1–C2	58.51(16)
Zn2–O10	1.9908(17)	O3–C5	1.261(3)	N1–Zn2–O10	101.20(8)	N1–C1–C2	60.22(16)
Zn3–O2	1.9674(16)	C5–C6	1.504(3)	O1–Zn2–O3	106.35(7)	N1–C2–C1	61.28(15)
Zn3–O4	1.9615(18)	O4–C7	1.267(3)	O1–Zn2–O10	97.09(7)	C3–C1–C4	115.8(2)
Zn3–O5	1.9428(18)	O6–C7	1.245(3)	O3–Zn2–O10	104.92(7)	O7–C9–O5	124.9(2)

wie von einem weiteren  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden, welcher zum Zn2-Zentrum verbrückt, verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $\tau_4 = 0.88$ ). Das Zn2-Zentrum ist über O1, O3 und O10 der drei  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden und dem N1 von 2,2-Dimethylaziridin (**e**) ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $\tau_4 = 0.83$ ).<sup>[181]</sup> Die  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden führen den Polymerstrang durch Verbrückung zu zwei durch Symmetrieoperationen erzeugten Zn2-Zentren und das zuvor beschriebene Zn3-Zentrum fort. Ein Ausschnitt des sich am Zn2-Zentrum gabelnden bzw. vereinigen Polymerstrangs ist in Abbildung 1.40 dargestellt.

**Abbildung 1.41:** Darstellung eines Ausschnitts des Polymerstrangs von **73e**<sub>Poly</sub> im Kristall (Zink-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit orange dargestellt).

Der Verlauf des Polymerstranges im Festkörper ist in Abbildung 1.41 gezeigt. Die Polymerstruktur bildet gezackte Ketten aus, die sich, wie zuvor angedeutet, in einem Teil der Kette in zwei parallel zueinander verlaufende Stränge im Abstand von 7.14 Å, die beide aus den Polyedern der Zink(II)-Zentren Zn2, Zn3, Zn1, Zn3 und Zn2 aufgebaut werden, aufspaltet. Der Doppelstrang vereinigt sich an einem Zn2-Zentrum. Das Zn1-Oktaeder ist über zwei Ecken mit den Zn3-Tetraedern verbunden. Die Bindungswinkel der verzerrt tetraedrischen und oktaedrischen Zink(II)-Zentren liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungswinkel der Aminogruppe, wie z. B. C1–N1–Zn2 mit 124.98(16)°, ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Aziridin-Stickstoffatome. Die Bindungslängen des Liganden **e** liegen im erwarteten Bereich, ähnlich wie in Verbindung **50**, und weichen etwas von der Geometrie



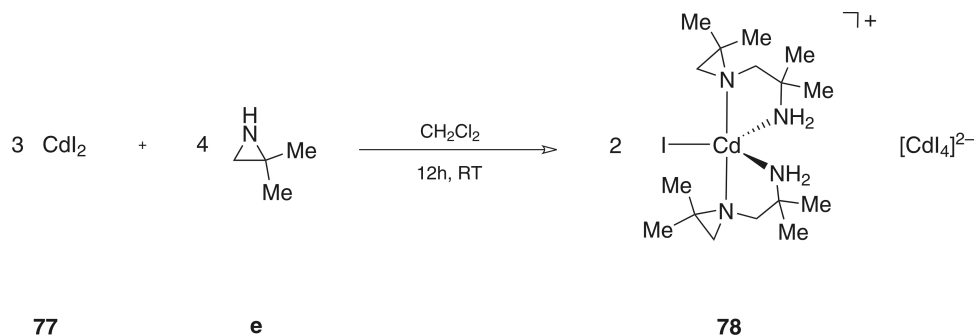
**Abbildung 1.42:** Darstellung der Koordinationssphäre der drei Zink(II)-Zentren in der kleinsten asymmetrischen Einheit von **73e**<sub>Poly</sub>.

des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Zn–N- und Zn–O-Bindungslängen sind im Einklang mit den Bindungslängen der zuvor diskutierten Zink(II)-Komplexe **73a** – **76f**, wobei eine der Zn–O-Bindungslängen in der Koordinationssphäre der Zn1- und Zn3-Zentren eines  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa O$ - oder  $\mu_2$ -Acetato- $\kappa^2 O, O'$ -Liganden etwas verlängert ist. Die N-ständigen Protonen des Aziridin-Liganden bilden im Kristall zudem innerhalb des Polymerstrangs Wasserstoffbrückenbindungen zu den O-Atomen der Acetato-Liganden benachbarter Komplexeinheiten aus.

### 1.2.27. Darstellung von Di[Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-iodido-cadmium(II)][tetraiodidocadmat(II)] (**78**)

Über die Darstellung eines Cadmium(II)-Aziridin-Komplexes wurde erstmals von EDWARDS *et al.* berichtet. Es konnten aber, wie bei den Versuchen zur Darstellung der Zink(II)-Komplexe, keine eindeutig definierten Produkte erhalten werden.<sup>[117]</sup>

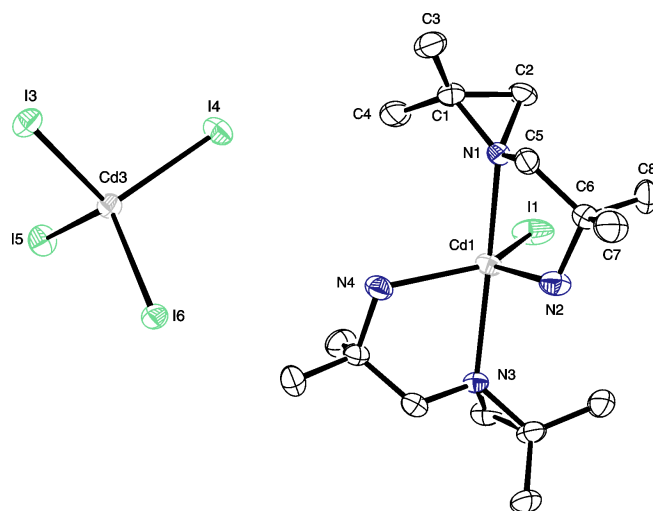
Es folgten einige Publikationen, die sich aber mit der Darstellung von Komplexen des homologen Elements Zink befassen.<sup>[148,150,193,201]</sup> Für die Darstellung von **78** wird wasserfreies CdI<sub>2</sub> (**77**) in Dichlormethan suspendiert, gemäß Schema 1.21 mit fünf Äquivalenten des Liganden **e** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die farblose Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **78** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich. Man erhält Verbindung **78** als farbloses Pulver.



**Schema 1.21:** Darstellung von Di[Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-iodido-cadmium(II)][tetraiodidocadmat(II)] (**78**).

#### 1.2.27.1. Molekülstruktur von **78**

Verbindung **78** kristallisiert als farbloser Block in einer triklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **78**. In Abbildung 1.43 ist die Molekülstruktur von Verbindung **78** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.38 zusammengefasst. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei [Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-iodido-cadmium(II)]-Kationen und einem zweifach negativ geladenen [Tetraiodidocadmat(II)]-Anion zusammen. Die beiden kationischen Komplexe der Verbindung **78** sind jeweils von zwei nach BECK *et al.* durch Templatdimerisierung entstandenen *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**) und einem Iodido-Liganden verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ( $\tau_5 = 0.60$ ).<sup>[91,181]</sup>



**Abbildung 1.43:** Darstellung der Molekülstruktur von **78** im Kristall (ein [*Bis*(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2N,N'$ )-iodido-cadmium(II)]-Kation und zwei Dichlormethanmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

**Tabelle 1.38:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **78**.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]				Bindungswinkel [ $^\circ$ ]			
Cd1–N1	2.393(4)	Cd2–N8	2.285(4)	N1–Cd1–N2	75.17(14)	C1–N1–Cd1	124.9(3)
Cd1–N2	2.292(4)	Cd2–I2	2.7615(10)	N2–Cd1–N3	92.43(14)	C2–N1–Cd1	122.1(3)
Cd1–N3	2.403(4)	Cd3–I3	2.7694(9)	N3–Cd1–N4	75.69(14)	C6–N2–Cd1	112.3(3)
Cd1–N4	2.294(4)	N1–C1	1.509(6)	N1–Cd1–N4	97.29(13)	C1–N1–C2	59.3(3)
Cd1–I1	2.7522(12)	N1–C2	1.487(6)	N2–Cd1–N3	92.43(14)	N1–C1–C2	59.6(3)
Cd2–N5	2.384(4)	C1–C2	1.481(7)	N1–Cd1–I1	98.61(9)	N1–C2–C1	61.1(3)
Cd2–N6	2.292(4)	N1–C5	1.477(6)	N2–Cd1–I1	127.12(12)	C3–C1–N1	118.5(4)
Cd2–N7	2.435(4)	N2–C6	1.496(6)	N1–Cd1–N3	163.98(12)	N2–C6–C5	107.7(4)

Das  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -Gegenion ist nahezu ideal tetraedrisch koordiniert ( $\tau_4 = 0.96$ ). Die verzerrte trigonale Bipyramide ist axial von den tertiären Aminogruppen der Liganden **f** und äquatorial von den primären Aminogruppen und einem Iodido-Liganden koordiniert. Die verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie weist Winkel N1–Cd1–N3 ( $163.98(12)^\circ$ ), N2–Cd1–I1 ( $127.12(12)^\circ$ ) und N4–Cd1–I1 ( $128.39(12)^\circ$ ) nahe  $120^\circ$  bzw.  $180^\circ$  auf. Der N2–Cd1–N4 Winkel von  $104.39(16)^\circ$  weicht jedoch stark von dem idealen  $120^\circ$  Winkel ab. Die N–Cd1–N Winkel innerhalb der komplexierten Chelatliganden **f** von  $75.17(14)^\circ$  und  $75.69(14)^\circ$  sind im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln außerhalb des Liganden wie beispielsweise dem N2–Cd1–N3 Winkel von  $92.43(14)^\circ$  wegen ihrer Chelatfunktion verkleinert. Die Aziridindreiringebenen der Liganden **f** weisen einen Winkel von  $54.85^\circ$  und  $54.94^\circ$  zur äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide auf, die durch N2, N4, I1 und Cd1 aufgespannt wird. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Diese Verzerrung ist im Falle der tertiären Aminogruppen wegen der Dreiringgeometrie mit Bindungswinkeln wie z. B. C1–N1–Cd1 mit  $124.9(3)^\circ$ , deutlich stärker ausgeprägt als bei den primären Aminogruppen (C6–N2–Cd1  $112.3(3)^\circ$ ). Die Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen der Chelatliganden **f** betragen  $56.57^\circ - 60.10^\circ$  und beschreiben deren *twist*-Konformation. Die Bindungslängen der Liganden **f** liegen im üblichen Bereich. Die Bindungs-

winkel und -längen des Aziridinrings von **f** weichen vergleichbar mit anderen bereits diskutierten Komplexen des Liganden **f** geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Cd–N<sub>Prim.</sub>-, Cd–N<sub>Tert.</sub>- und die Cd–I-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen ähnlicher Cadmium(II)-Komplexe.<sup>[202]</sup> Diese Bindungslängen weichen aber deutlich von den Zn–N<sub>Prim.</sub>-, Zn–N<sub>Tert.</sub>-Bindungslängen der Verbindungen **73f** – **76f** ab. Verbindung **78** wird im Kristall durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der primären Aminogruppen der Liganden **f** und den Iodid-Anionen des Cadmat-Anions stabilisiert.

### 1.2.27.2. Spektroskopische Charakterisierung von **78**

Verbindung **78** wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert. Ausgewählte <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.39 zusammengefasst. Im Vergleich zum nicht koordinierten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) wird mit Ausnahme der <sup>13</sup>C Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppe der Aminoethanbrücke und einer Methylgruppe des komplexierten Liganden **f** durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte eine Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum wird nur bei einem Signal der Methylengruppe der Aminoethanbrücke eine Abschirmung und die daraus resultierende Hochfeldverschiebung beobachtet. Es werden je zwei <sup>1</sup>H NMR-Signale für beide Methylengruppen von Verbindung **78** beobachtet, wobei die CH<sub>2</sub>-Protonen der Aminoethanbrücke <sup>2</sup>*J* Kopplungen von 13.3 Hz aufweisen. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur gering von den Werten des unkomplexierten Liganden **f** und liegen im erwarteten Bereich. Die Methylengruppen innerhalb der Aziridinringe zeigen keine <sup>2</sup>*J* Kopplungen. Die Protonen der primären Aminogruppen sind, wie bei allen bisher NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen des Liganden **f**, im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum stark zu tiefem Feld verschoben. Vergleicht man die NH<sub>2</sub>-Resonanz im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum mit den Signalen der Verbindungen **50**, **55** und **57**, ist allerdings eine deutlich geringere Entschirmung und damit eine geringere Tieffeldverschiebung zu beobachten. Das IR-Spektrum von Verbindung **78** zeigt die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen 3187 cm<sup>-1</sup> und 2874 cm<sup>-1</sup>. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als 1584 cm<sup>-1</sup> mit der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung der primären Aminogruppe. Die Ringschwingungen von *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) lassen sich gemäß FRITZ *et al.* zuordnen. Die Streckschwingung  $\omega_{\text{Ring}}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von Verbindung **78** können im Bereich von 1289 cm<sup>-1</sup> bzw. 918 cm<sup>-1</sup> und 861 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks, die dem kationischen Molekülfragment von Verbindung **78** sowie dem Kation unter Abspaltung eines *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**) zugeordnet werden können.

**Tabelle 1.39:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **78** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

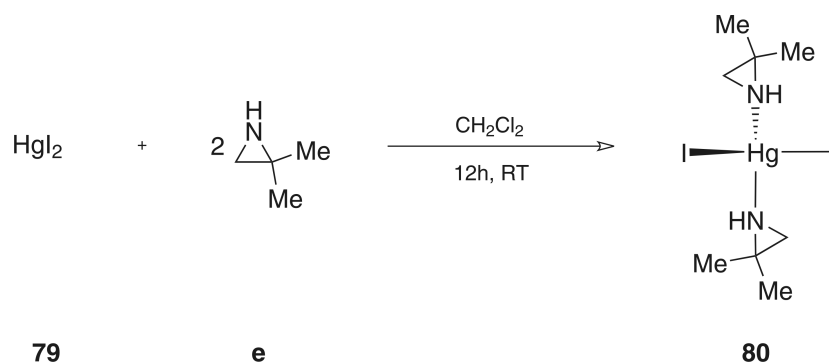
$^1\text{H}$ NMR [ppm]				
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$	
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01	
<b>78</b>	3.48/1.91	2.66/1.33	1.42/1.42/1.35/1.26	

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>78</b>	53.3	38.7	62.1	44.7	30.4/27.2/27.1/18.7

**1.2.28. Darstellung von [Bis(2,2-Dimethylaziridin)-diiodido-quecksilber(II)] (**80**)**

Versuche zur Darstellung eines Quecksilber(II)-Aziridin-Komplexes wurden, wie bei der zuvor diskutierten Cadmium(II)-Verbindung **78**, erstmals von EDWARDS *et al.* beschrieben. Es konnten jedoch wiederum keine eindeutig definierten Produkte erhalten werden.<sup>[117]</sup> In einigen Publikationen ist ferner die Darstellung einiger Komplexe des homologen Elements Zink dokumentiert.<sup>[148,150,193,201]</sup> Für die Darstellung von **80** wird wasserfreies  $\text{HgI}_2$  in Dichlormethan suspendiert, gemäß Schema 1.22 mit fünf Äquivalenten des Liganden **e** versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

**Schema 1.22:** Darstellung von [Bis(2,2-Dimethylaziridin)-diiodido-quecksilber(II)] (**80**).

Das Lösungsmittel wird entfernt, die farblose Substanz 2 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **80** ist in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich. Man erhält Verbindung **80** als lichtempfindliches, farbloses Pulver. Verbindung **80** zersetzt sich sowohl in Lösung als auch im Feststoff lichtinduziert. Durch die photochemische Anregung wird vermutlich eine homolytische Spaltung der Hg-I-Bindung initiiert. Die Disproportionierungsreaktion führt zu  $\text{Hg}(0)$  und  $\text{I}_2$  sowie freiem Liganden **e**. Der freie Ligand kann nun in Lösung gemäß Schema 1.7 mit den 2,2-Dimethylaziridin-Liganden eines intakten Komplexes in einer *intermolekularen* Templatdimerisierungsreaktion reagieren.<sup>[91]</sup> Nach mehreren Tagen Wartezeit entsteht foglich in der

Reaktionslösung, aber auch in Kristallisationsansätzen teilweise der [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-diiodido-quecksilber(II)]-Komplex (**80a**). Wird wie in AAV 5 beschrieben, unter Lichtausschluss vorgegangen, kann Verbindung **80** sauber dargestellt und spektroskopiert werden.

### 1.2.28.1. Molekülstruktur von [*Bis*(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-diiodido-quecksilber(II)] (**80a**)

Verbindung **80a** kristallisiert als farbloser Block in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **80**. In Abbildung 1.44 ist die Molekülstruktur von Verbindung **80a** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.40 zusammengefasst.

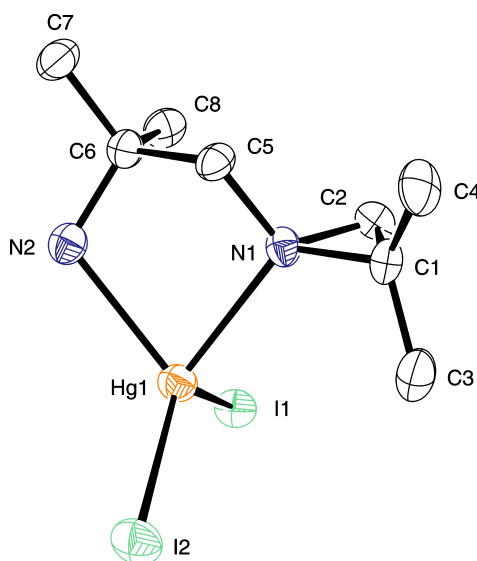


Abbildung 1.44: Darstellung der Molekülstruktur von **80a** im Kristall.

Tabelle 1.40: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **80a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Hg1–N1	2.387(6)	N1–C5	1.474(10)	N1–Hg1–N2	75.2(2)	C2–N1–Hg1	121.2(5)
Hg1–N2	2.346(7)	C5–C6	1.546(11)	I1–Hg1–I2	123.58(3)	C6–N2–Hg1	110.8(5)
Hg1–I1	2.7139(9)	N2–C6	1.465(11)	N1–Hg1–I1	104.48(16)	C1–N1–C2	60.9(6)
Hg1–I2	2.6683(10)	-	-	N1–Hg1–I2	117.07(16)	N1–C1–C2	58.9(5)
N1–C1	1.483(10)	-	-	N2–Hg1–I1	111.45(19)	N1–C2–C1	60.2(6)
N1–C2	1.464(11)	-	-	N2–Hg1–I2	114.69(18)	C3–C1–N1	112.9(7)
C1–C2	1.494(13)	-	-	C1–N1–Hg1	123.6(5)	N2–C6–C5	108.4(7)

Verbindung **80a** ist von einem gemäß BECK *et al.* durch Templatdimerisierung gebildeten *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin-Liganden (**f**) (siehe Schema 1.7) und zwei Iodido-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert.<sup>[91]</sup> Der metrische  $\tau_4$ -Index entspricht dem eines verzerrten Tetraeders und wird mit 0.85 berechnet.<sup>[181]</sup> Der N1–Hg1–N2 Winkel innerhalb des Chelatliganden von 75.2(2)° ist im Vergleich zu den anderen Winkeln aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings verkleinert. Der I1–Hg1–I2 Winkel ist aufgrund sterischer



und elektrostatischer Abstoßung der Iodido-Liganden auf  $123.58(3)^\circ$  aufgeweitet. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Diese ist im Falle der tertiären Aminogruppen wegen des Dreirings mit Bindungswinkeln wie z. B. C1–N1–Hg1 von  $123.6(5)^\circ$  deutlich stärker ausgeprägt als bei den primären Aminogruppen mit einer nahezu idealen Tetraeder-Geometrie (C6–N2–Hg1 =  $110.8(5)^\circ$ ). Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des in *twist*-Konformation vorliegenden Chelatliganden **f** beträgt  $59.29^\circ$ . Die Bindungslängen der Liganden **f** liegen im üblichen Bereich komplexierter Aziridine. Die Bindungswinkel und -längen des Aziridinrings der Liganden **f** weichen nur wenig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Hg–N<sub>Prim.</sub>-, Hg–N<sub>Tert.</sub>- und Hg–I-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen des Cadmium(II)-Komplexes **78** und ähnlicher Diamin-Quecksilber(II)-Komplexe.<sup>[203]</sup> Die Bindungslängen weichen aber deutlich von den Zn–N<sub>Prim.</sub>-, Zn–N<sub>Tert.</sub>-Bindungslängen von **73f** – **76f** ab. Verbindung **80a** wird im Kristall durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der primären Aminogruppen des Liganden **f** und den Iodid-Anionen benachbarter Komplexe stabilisiert.

### 1.2.28.2. Spektroskopische Charakterisierung von **80**

Verbindungen **80** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und ICP-Elementaranalyse charakterisiert werden. Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.41 zusammengefasst. Im Vergleich zum nicht koordinierten 2,2-Dimethylaziridin (**e**) wird wegen koordinationsinduzierter Entschirmung eine generelle Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Es wird ein Signalsatz für die beiden Liganden **e** des pseudo- $C_{2v}$  symmetrischen Komplexes **80** detektiert. Die Protonen der sekundären Aminogruppen sind im Vergleich zu den anderen Signalen des Liganden **e** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum am stärksten zu tiefem Feld verschoben. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ist das quartäre Kohlenstoffatom des Liganden **e** am stärksten entschirmt.

**Tabelle 1.41:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **80** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **e**.

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]		
	NH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>q</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	–0.33	1.26	0.96	31.0	33.3	24.7
<b>80</b>	0.86	1.90	1.38	36.1	34.9	25.1

Im IR-Spektrum von Verbindung **80** werden die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C–H})$ - und  $\nu(\text{N–H})$ -Schwingungen zwischen  $3302\text{ cm}^{-1}$  und  $2871\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Die Ringschwingungen des *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) lassen sich gemäß der von FRITZ *et al.* vorgenommenen Bandenanalyse zuordnen. Die Ringstreck- und Deformationsschwingungen  $\omega_{\text{Ring}}$ ,  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von **80** können im Bereich von  $1273\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $913\text{ cm}^{-1}$  und  $861\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Im FAB+ Massenspektrum kann der Peak des kationischen Molekülfragments unter Abspaltung eines Iodido-Liganden detektiert werden.

## 1.2.29. Darstellung metallorganischer Aziridin-Komplexe

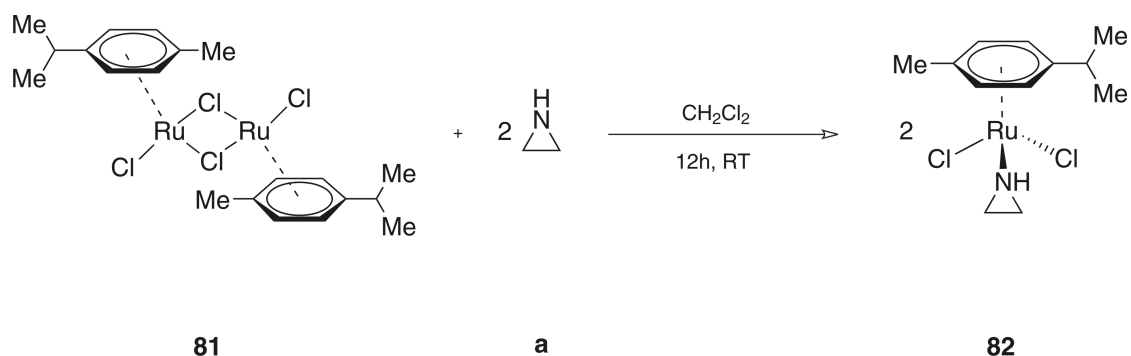
### 1.2.29.1. Kenntnisstand

HIEBER *et al.* berichteten erstmals von der Umsetzung des Metallcarbonyls  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit einigen Amin-Liganden, darunter Aziridin, das unter Valenzdisproportionierung zu  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_6]^{2+}[\text{Co}(\text{CO})_4]^-_2$  reagiert. Metallorganische Aziridin-Komplexe aus den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram konnten erstmals von BECK *et al.* isoliert und spektroskopiert werden.<sup>[91]</sup> Von ABEL *et al.* wurde ein  $\eta^2$ -koordinierter Methylenaziridin- $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Komplex durch Abspaltung von Trialkylzinnhalogeniden synthetisiert und röntgenographisch nachgewiesen.<sup>[167,168]</sup> AUMANN *et al.* konnten durch Reaktion eines *N*-Allyl-substituierten Aziridins mit Dieisennonacarbonyl ein zweizählig koordiniertes Umlagerungsprodukt des *N*-Allylaziridins erhalten.<sup>[149]</sup> Ebenfalls von BECK *et al.* wurden einige metallorganische Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium(I), Iridium(III), Palladium(II) und Platin(II) mit dem anionischen Chelatliganden *L*-Aziridin-2-carboxylat publiziert.<sup>[154]</sup> ALPER *et al.* synthetisierten  $\beta$ -Lactame aus Aziridinen über eine CO-Insertion, katalysiert durch Rhodium-komplexierte Dendrimere.<sup>[204,205]</sup> In der asymmetrischen Katalyse wurde durch TANNER ein  $\eta^3$ -Allyl-Palladium-Komplex mit einem chelatisierenden Aziridin-Liganden eingesetzt.<sup>[175]</sup> Darüber hinaus konnten im eigenen Arbeitskreis eine Reihe von Aziridin-Komplexen durch nucleophilinduzierte Spaltung zweikerniger metallorganischer Komplexe dargestellt und zumeist röntgenographisch charakterisiert werden,<sup>[90,137,186,187,206–208]</sup> darunter auch mehrere  $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)- und  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe mit unterschiedlicher Stöchiometrie der Liganden **a** – **f**.<sup>[90,186,187]</sup> Für einen detaillierteren Überblick bezüglich literaturbekannter metallorganischer Aziridin-Komplexe weiterer Übergangsmetalle, einiger Hauptgruppenmetalle und übergangsmetallvermittelter Reaktionen von Aziridin-Liganden sei an dieser Stelle auf die Einleitung dieses Kapitels verwiesen (siehe hierzu auch Schema 1.5).

### 1.2.30. Darstellung von [Aziridin-dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-ruthenium(II)] (**82**)

Die Darstellung von Aziridin- $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)-Komplexen wurde erstmals im eigenen Arbeitskreis beschrieben. Es konnten verschiedene  $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)-Komplexe der Liganden **a** – **f** dargestellt und mittels NMR, IR, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[186,187,208]</sup>

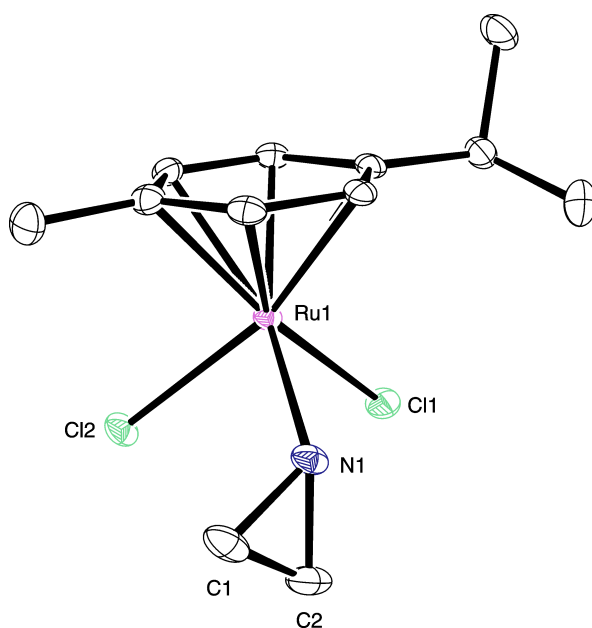
Für die Darstellung von **82** wird  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]$  (**81**) in Dichlormethan gelöst, gemäß Schema 1.23 mit zwei Äquivalenten des Liganden **a** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die orange Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Verbindung **82** ist in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich. Man erhält Verbindung **82** als oranges Pulver.



**Schema 1.23:** Darstellung von [Aziridin-dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-ruthenium(II)] (**82**).

### 1.2.30.1. Molekülstruktur von **82**

Verbindung **82** kristallisiert als orange Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/n$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **82**. In Abbildung 1.45 ist die Molekülstruktur von Verbindung **82** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.42 zusammengefasst.



**Abbildung 1.45:** Darstellung der Molekülstruktur von **82** im Kristall.

**Tabelle 1.42:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **82**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ru1–N1	2.124(3)	N1–C1	1.486(4)	N1–Ru1–Cl1	85.28(8)	C1–N1–Ru1	126.9(2)
Ru1–Cl1	2.4232(9)	N1–C2	1.472(4)	N1–Ru1–Cl2	86.35(7)	C2–N1–Ru1	127.5(2)
Ru1–Cl2	2.4046(9)	C1–C2	1.479(5)	Cl1–Ru1–Cl2	87.16(3)	C1–N1–C2	60.0(2)
Ru1–C3	2.203(3)	-	-	N1–Ru1–C3	122.99(11)	N1–C1–C2	59.5(2)
Ru1–C4	2.179(3)	-	-	N1–Ru1–C4	94.00(10)	N1–C2–C1	60.5(2)

Verbindung **82** ist von einem Aziridin-Liganden **a**, zwei Chlorido-Liganden und einem  $\eta^6$ -gebundenen *p*-Cymol-Liganden oktaedrisch koordiniert, der  $\eta^6$ -*p*-Cymol-Ligand besetzt folglich drei Koordinationsstellen. Die kleinste asymmetrische Einheit setzt sich aus zwei Formeleinheiten des in Abbildung 1.45 gezeigten Komplexes zusammen. Die leicht verzerrt oktaedrische Bindungsgeometrie ist typisch für  $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)-Komplexe.<sup>[186]</sup> Die von den Liganden mit dem Ruthenium(II)-Zentrum eingeschlossenen Bindungswinkel, wie beispielsweise der N1–Ru1–Cl1 Winkel mit  $85.28(8)^\circ$  weichen etwas von den  $90^\circ$  Winkeln eines idealen Oktaeders ab. Die Aziridindreiringebene des Liganden **a** steht mit einem Winkel von  $88.81^\circ$  nahezu orthogonal zur Ebene des  $\eta^6$ -*p*-Cymol-Liganden. Die Bindungswinkel der sekundären Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration des Stickstoffatoms. Durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Ru1 mit  $126.9(2)^\circ$ , ist diese stärker ausgeprägt als beispielsweise bei den primären Aminogruppen der koordinierten Liganden **f**. Die Bindungswinkel und -längen des Aziridinrings von Verbindung **82** weichen nur geringfügig von der Geometrie des Aziridin-Grundkörpers ab (siehe Tabelle 1.1). Die Ru–N-, Ru–C- und Ru–Cl- sowie die C–C-Bindungslängen innerhalb des  $\eta^6$ -*p*-Cymol-Liganden sind vergleichbar mit den Bindungslängen ähnlicher  $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)-Komplexe.<sup>[186,187]</sup> Verbindung **82** wird durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des N1 Stickstoffatoms von **a** und dem Chlorido-Liganden eines benachbarten Komplexes stabilisiert.

### 1.2.30.2. Spektroskopische Charakterisierung von **82**

Verbindung **82** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.43 zusammengefasst. Im Vergleich zum nicht koordinierten Aziridin (**a**) wird durch koordinationsinduzierte Entschirmungseffekte eine Signalverschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Die Protonen der sekundären Aminogruppe sind im Vergleich zu den Methylen-Signalen des Liganden **a** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum am stärksten zu tiefem Feld verschoben. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ist das C-Atom der Methylengruppe des Liganden **a** um 7.4 ppm zu tiefem Feld verschoben.

**Tabelle 1.43:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **82** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und **a**.

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]		$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]
	NH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
<b>a</b>	−0.02	1.37	17.8
<b>82</b>	1.74	2.15/1.99	25.2

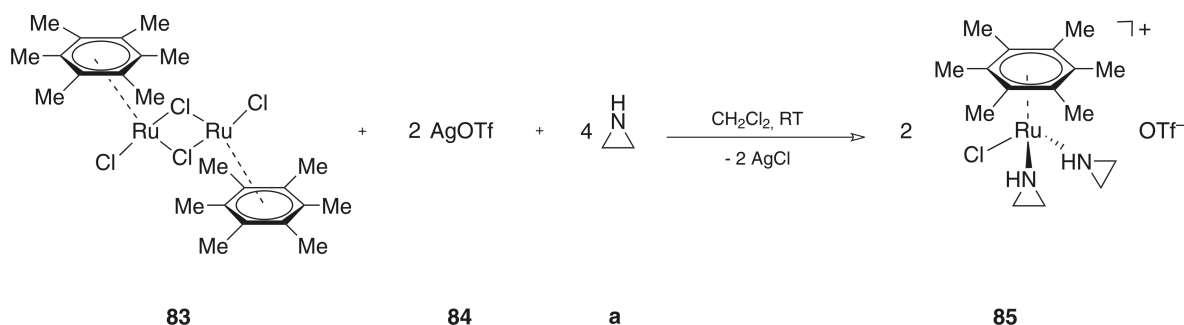
Im IR-Spektrum von Verbindung **82** werden die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C–H})$ - und  $\nu(\text{N–H})$ -Schwingungen zwischen  $3190\text{ cm}^{-1}$  und  $2870\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich kleiner als  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Die Ringschwingungen des Aziridin-Liganden **a** lassen sich gemäß der von FRITZ *et al.* durchgeführten Bandenanalyse zuordnen. Die Ringstreck- und deformationsschwingungen  $\omega_{\text{Ring}}$ ,  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  des Aziridin-Liganden von **82** können im Bereich von  $1277\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $934\text{ cm}^{-1}$  und  $888\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Durch massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus kann-

ten ein Molekülfragment unter Abspaltung eines Aziridin-Liganden sowie weiter Peaks unter Abspaltung der Chlorido-Liganden identifiziert werden.

### 1.2.31. Darstellung von *[Bis(Aziridin)-chlorido-( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)]trifluormethansulfonat (85)*

Die Darstellung eines *Bis(Aziridin)- $\eta^6$ -Aryl-Ruthenium(II)*-Komplexes wurde, wie bereits bei der Diskussion von Verbindung **82** erwähnt, erstmals im eigenen Arbeitskreis beschrieben.<sup>[186]</sup> Es konnten verschiedene ( $\eta^6$ -Hexamethylbenzol)-Ruthenium(II)-Komplexe der Aziridin-Liganden **a** – **e** dargestellt und mittels NMR, IR, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[186,208]</sup> Bei der Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$  (**83**) mit vier Äquivalenten Silbertriflat (**84**) in Dichlormethan sollte unter Fällung von vier Äquivalenten Silberchlorid der *[Tris(Aziridin)-( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)-Ruthenium(II)]bis(trifluormethansulfonat)*-Komplex entstehen. Der schwach koordinierende, anionische Triflat-Ligand wird leicht von nucleophilen Liganden substituiert.<sup>[209]</sup>

Gemäß Schema 1.24 wird aber unter den genannten Reaktionsbedingungen der *[Bis(Aziridin)-chlorido-( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)]trifluormethansulfonat*-Komplex (**85**) isoliert. Verbindung **85** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen nahezu unlöslich. Man erhält Verbindung **85** als gelbes Pulver.

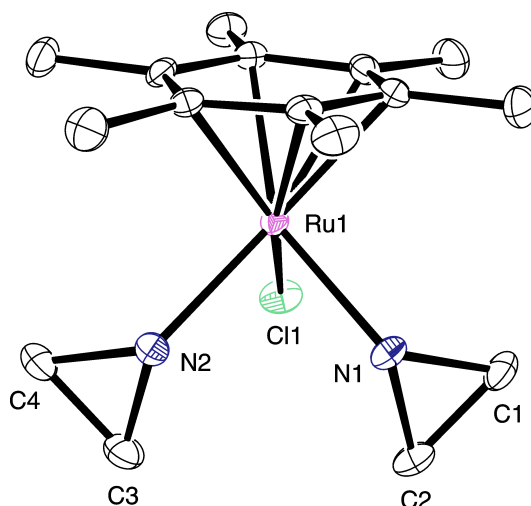


**Schema 1.24:** Darstellung von *[Bis(Aziridin)-chlorido-( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)]trifluormethansulfonat (85)*.

#### 1.2.31.1. Molekülstruktur von **85**

Verbindung **85** kristallisiert als oranges Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **85**. In Abbildung 1.46 ist die Molekülstruktur von Verbindung **85** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1.44 zusammengestellt. Verbindung **85** ist von zwei Aziridin- (**a**), einem Chlorido- und einem  $\eta^6$ -gebundenen Hexamethylbenzol-Liganden oktaedrisch koordiniert. Der  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-Ligand besetzt analog zu Verbindung **82** drei Koordinationsstellen des Oktaeders. In Übereinstimmung mit Verbindung **82** kann die typische leicht verzerrte Bindungsgeometrie für  $\eta^6$ -Aryl-koordinierte Ruthenium(II)-Komplexe beobachtet werden.<sup>[186]</sup> Die Bindungswinkel

von **85**, wie beispielsweise der N1–Ru1–Cl1 Winkel mit  $88.40(10)^\circ$ , weichen etwas vom idealen, rechtwinkligen Maß eines Oktaeders ab. Die beiden Aziridindreiringebenen sind mit Winkeln von  $80.29^\circ$  und  $83.04^\circ$  zur Ebene des  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-Liganden abgewinkelt. Wie bei allen bisher diskutierten Molekülstrukturen sind die Bindungswinkel der sekundären Aminogruppen verzerrt tetraedrisch konfiguriert. Durch die erzwungene Winkeldeformation des Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C1–N1–Ru1 Winkel mit  $124.3(3)^\circ$ , ist diese stärker ausgeprägt als bei den primären Aminogruppen der koordinierten Liganden **f**. Eine Analyse der Bindungswinkel und -längen der Aziridinringe von Verbindung **85** zeigt nur geringfügige Unterschiede im Vergleich zum nicht koordinierten Aziridin-Grundkörper. (siehe Tabelle 1.1). Die Ru–N-, Ru–C- und Ru–Cl- sowie die C–C-Bindungslängen innerhalb des  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-Liganden sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter ähnlicher ( $\eta^6$ -Aryl)-Ruthenium(II)-Komplexe.<sup>[186]</sup> Verbindung **82** wird durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen von N1 und N2 der Aziridin-Liganden **a** und einem Sauerstoffatom des Triflat-Anions stabilisiert.



**Abbildung 1.46:** Darstellung der Molekülstruktur von **85** im Kristall (ein Trifluormethansulfonat-Anion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 1.44:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **85**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ru1–N1	2.125(3)	N1–C2	1.471(5)	N1–Ru1–N2	81.16(14)	C2–N1–Ru1	129.2(3)
Ru1–N2	2.133(4)	C1–C2	1.467(7)	N1–Ru1–Cl1	88.40(10)	C3–N2–Ru1	130.0(3)
Ru1–Cl1	2.4166(12)	N2–C3	1.470(6)	N1–Ru1–C6	89.23(15)	C4–N2–Ru1	127.5(3)
Ru1–C5	2.184(4)	N2–C4	1.479(6)	N2–Ru1–Cl1	88.12(11)	C1–N1–C2	59.5(3)
Ru1–C6	2.195(4)	C3–C4	1.469(7)	N2–Ru1–C8	89.04(15)	N1–C1–C2	59.8(3)
N1–C1	1.484(5)	-	-	C1–N1–Ru1	124.3(3)	N1–C2–C1	60.7(3)

### 1.2.31.2. Spektroskopische Charakterisierung von **85**

Verbindung **85** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.45 zusammengefasst. Im Vergleich zum nicht koordinierten Aziridin

(a) wird in Übereinstimmung mit Verbindung **82** eine koordinationsinduzierte Entschirmung mit einer Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet. Die Protonen der sekundären Aminogruppe sind im Vergleich zu den anderen Signalen des Liganden **a** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum am stärksten zu tiefem Feld verschoben. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum kann neben den tieffeldverschobenen Signalen der Aziridine und des  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-Liganden das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Trifluormethansulfonat-Anions mit einer  $^1J_{\text{C-F}}$  Kopplungskonstante von 319 Hz detektiert werden.

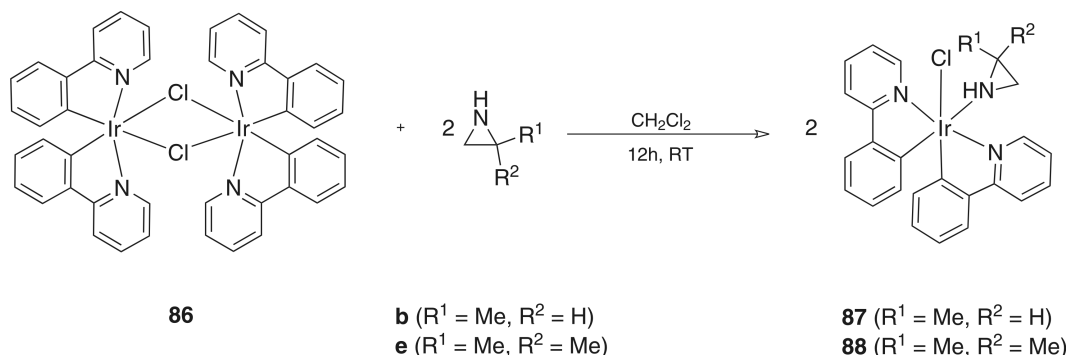
**Tabelle 1.45:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **85** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **a**.

$^1\text{H}$ NMR [ppm]		$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]	
Vbdg.	NH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
<b>a</b>	-0.02	1.37	17.8
<b>85</b>	3.39 – 3.29	2.38/1.96/1.74/1.54	23.8/19.6

Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen können im Bereich zwischen  $3251\text{ cm}^{-1}$  und  $3021\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Der *Fingerprint*-Bereich beginnt bei Wellenzahlen kleiner als  $1437\text{ cm}^{-1}$ . Die Ringschwingungen der Aziridin-Liganden **a** lassen sich gemäß der von FRITZ *et al.* durchgeführten Bandenanalyse zuordnen. Die Streck- und die Ringdeformationsschwingungen  $\omega_{\text{Ring}}$ ,  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von **85** können im Bereich von  $1259\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $935\text{ cm}^{-1}$  und  $885\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Ferner werden die für Triflat-Anionen typischen Banden beobachtet. Zwei wenig intensive Banden bei  $757\text{ cm}^{-1}$  und  $575\text{ cm}^{-1}$  können der symmetrischen bzw. antisymmetrischen  $\delta$ -Schwingung des  $\text{CF}_3$ -Substituenten zugeordnet werden. Eine sehr intensive Bande bei  $638\text{ cm}^{-1}$  kann einer  $\text{SO}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe werden den Banden bei  $1259\text{ cm}^{-1}$  und  $1225\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Bei  $1157\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  werden die asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe beobachtet. Die Bandenzuordnung erfolgte durch Vergleich mit der schwingungsspektroskopischen Analyse von Ammoniumtriflat.<sup>[210]</sup> Durch massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus konnten ein kationisches Molekülfragment unter Abspaltung des Triflat-Gegenions sowie weitere Peaks unter Abspaltung der Aziridin-Liganden identifiziert werden.

### 1.2.32. Darstellung von [Chlorido-(2-methylaziridin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (**87**) und [Chlorido-(2,2-dimethylaziridin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (**88**)

Die Darstellung von metallorganischen Aziridin-Iridium(III)-Komplexen wurde erstmals von BECK *et al.* beschrieben.<sup>[154]</sup> BOBKA konnte später verschiedene ( $\eta^4$ -COD)- und ( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-Iridium(I/III)-Komplexe mit Aziridin-Liganden **a** – **e** darstellen und mittels NMR, IR, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.<sup>[90,187]</sup> Darüber hinaus gelang die Charakterisierung eines Aziridin-Iridium(I)-Komplexes durch Aktivierung des VASKA-Komplexes mit Silbertriflat. Die hier beschriebene nucleophile Spaltung halogenidoverbrückter Dimerer ist eine einfache und zuverlässige Methode, um einkernige Übergangsmetall-Komplexe darzustellen.<sup>[154]</sup> Für die Darstellung von Verbindung **87** und **88** wird Bis[Chlorido-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (**86**) in Dichlormethan gelöst, gemäß Schema 1.25 mit zwei Äquivalenten der Liganden **b** und **e** versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, die gelbe Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Die Verbindungen **87** und **88** sind in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen kaum löslich. Man erhält die Verbindungen **87** und **88** als gelbe Pulver.

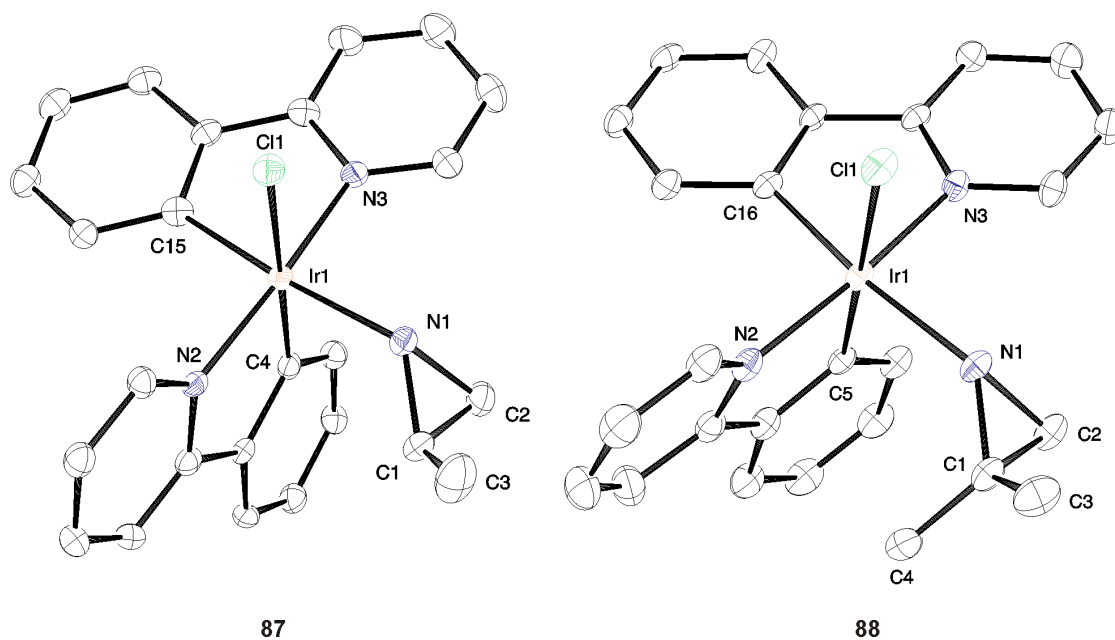


**Schema 1.25:** Darstellung von [(Aziridin)-chlorido-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (**87** und **88**).

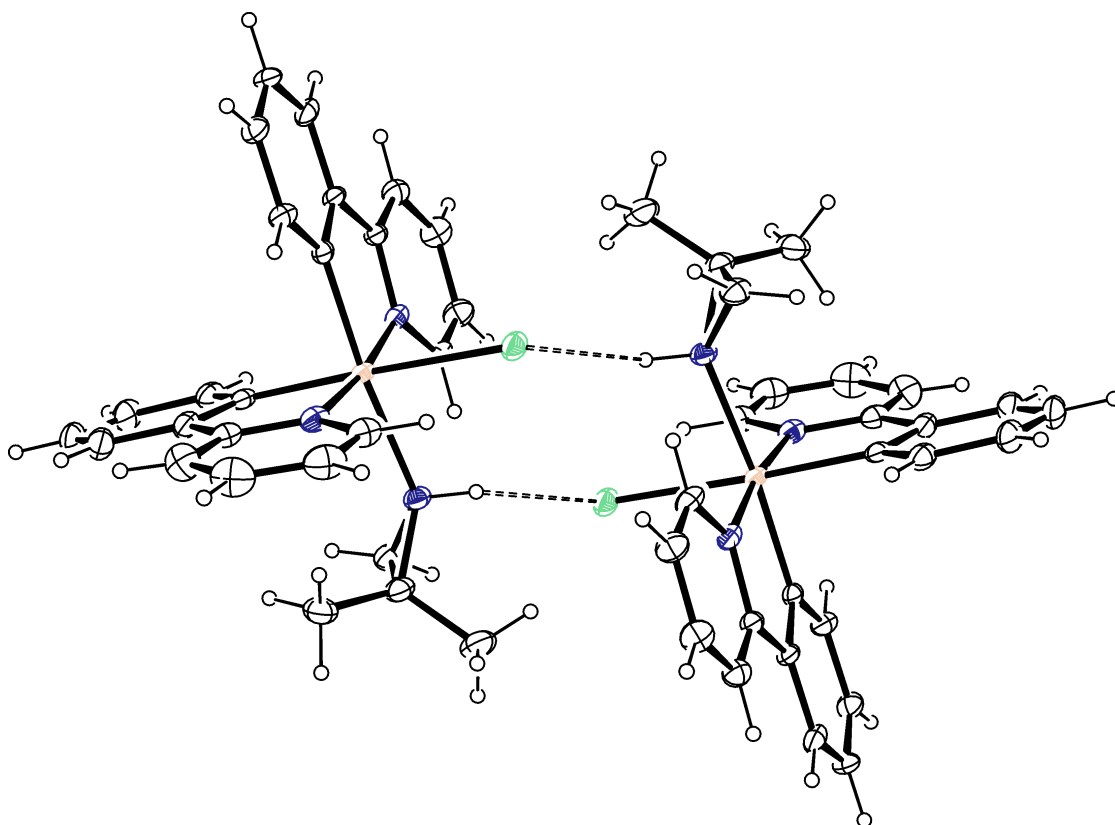
#### 1.2.32.1. Molekülstrukturen von **87** und **88**

Die Verbindungen **87** und **88** kristallisieren als gelbes Plättchen (**87**) bzw. Stäbchen (**88**) in triklinen Elementarzellen und gehören der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **87** und **88**. In Abbildung 1.47 sind ihre Molekülstrukturen dargestellt; ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.46 zusammengefasst. Als Struktur der Iridium(III)-Komplexe **87** und **88** resultiert ein leicht verzerrtes Oktaeder.





**Abbildung 1.47:** Darstellung der Molekülstruktur von **87** und **88** im Kristall (je ein Dichlormethanmolekül pro Formeleinheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).



**Abbildung 1.48:** Darstellung der Molekülstruktur zweier durch Wasserstoffbrückenbindungen (N–H–Cl; gestrichelte Linien) verknüpften Komplexe **88** im Kristall.

Das Iridium(III)-Zentrum der Verbindung **87** und **88** ist von zwei anionischen 2-(2-Pyridyl)-phenylido-Liganden, einem Chlorido- und einem Aziridin-Liganden **b** bzw. **e** koordiniert. Beide Komplexe weisen Bindungslängen und Winkel im erwarteten Bereich auf.<sup>[211]</sup> Einer

der über N-Pyridin und  $\alpha$ -C-Phenyl koordinierten 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ist in der äquatorialen Ebene angeordnet, während der zweite eine apikale mit einer äquatorialen Koordinationsstelle verbrückt. Die Ebenen beider Chelatliganden stehen mit  $85.82^\circ$  (**87**) und  $81.13^\circ$  (**88**) nahezu senkrecht zueinander. Die verbleibende apikale und äquatoriale Koordinationsstelle wird von Aziridin- bzw. Chlorido-Liganden besetzt. Die  $\kappa\text{N-Ir1-}\kappa\text{C}$  Bindungswinkel, wie z. B. der C4-Ir1-N2 Winkel ( $80.7(2)^\circ$ ) von **87**, sind im Vergleich zu den Bindungswinkeln außerhalb des Chelatliganden, wie z. B. der N1-Ir1-N3 Winkel von  $89.43(18)^\circ$  (**87**) und  $92.74(16)^\circ$  (**88**), wegen des Chelatfünfrings leicht verkleinert. Die Torsionswinkel der Chelatliganden betragen lediglich  $0.75^\circ$  und  $3.14^\circ$  (**87**) sowie  $1.07^\circ$  und  $1.71^\circ$  (**88**), womit die 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden praktisch planar vorliegen. Die Aziridindreireingebenen der koordinierten Liganden **b** und **e** sind mit  $47.47^\circ$  und  $58.35^\circ$  zur äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes mit den Atomen N2, N3,  $\kappa\text{C}$ , Cl1 und Ir1, abgewinkelt. Diese Winkel sowie die durch die Winkelspannung der Dreiringe erzwungene Verzerrung der Aminogruppen erzeugen eine vergleichsweise starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel. Die Ir1-N-Bindungslängen der  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatome der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden sind erwartungsgemäß kürzer als die der  $sp^3$ -hybridisierten Aziridinstickstoffatome. Eine Analyse der Bindungswinkel und -längen der Aziridin-Liganden der Komplexe **87** und **88** zeigt geringfügige Abweichungen im Vergleich zum nicht koordinierten Aziridin-Grundkörper (siehe Tabelle 1.1). Die Ir-N-, Ir-C- und Ir-Cl-Bindungslängen weichen kaum von den Werten literaturbekannter, ähnlicher Komplexe ab.<sup>[211]</sup> Die Protonen der Aziridin-Liganden beider Verbindungen bilden, wie in Abbildung 1.48 dargestellt, zwei *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorido-Liganden eines benachbarten Komplexes aus (siehe Tabelle 1.47).

**Tabelle 1.46:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **87** und **88**.

Bindungslängen [Å]							
Vbdg.	Ir1-N1	Ir1-N2/3	Ir1-C	Ir1-Cl1	N1-C1	N1-C2	C1-C2
<b>87</b>	2.169(5)	2.039(5)/2.041(5)	1.998(6)/2.011(6)	2.4755(17)	1.506(8)	1.488(8)	1.459(9)
<b>88</b>	2.202(4)	2.046(4)/2.035(4)	2.010(5)/1.999(5)	2.4904(14)	1.478(6)	1.487(6)	1.457(7)

Bindungswinkel [ $^\circ$ ]							
Vbdg.	N1-Ir1-N2	N1-Ir1-N3	N1-Ir1-Cl1	N2-Ir1-C4/5	C1-N1-Ir1	C2-N1-Ir1	N2-Ir1-N3
<b>87</b>	95.40(19)	89.43(18)	84.49(15)	80.7(2)	127.4(4)	127.3(4)	174.66(19)
<b>88</b>	93.95(15)	92.74(16)	82.05(12)	80.64(18)	136.2(3)	129.7(3)	172.62(16)

Vbdg.	N1-C1-C2	N1-C2-C1	C1-N1-C2	N1-C1-C3
<b>87</b>	61.4(4)	60.2(4)	58.3(4)	118.9(7)
<b>88</b>	60.9(3)	60.3(3)	58.9(3)	115.4(5)

**Tabelle 1.47:** Wasserstoffbrückenbindungen von **87** und **88** im Kristall (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]).

Vbdg. <b>87</b>				
D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	$\sphericalangle$ (D–H–A)
N1–H1–Cl1	0.930	2.540	3.306	139.80 <sup>1</sup>
N4–H4–Cl2	0.930	2.606	3.367	139.34 <sup>2</sup>
Vbdg. <b>88</b>				
N1–H1–Cl1	0.930	2.831	3.604	141.26 <sup>3</sup>
N4–H4–Cl2	0.930	2.845	3.579	136.65 <sup>4</sup>
Symmetrieschlüssel: 1 = -x+2, -y, -z;				
2 = -x+1, -y+1, -z+1;				
3 = -x+1, -y+1, -z;				
4 = -x, -y, -z+1.				

### 1.2.32.2. Spektroskopische Charakterisierung von **87** und **88**

Die Komplexe **87** und **88** konnten durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Ausgewählte <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.48 zusammengefasst.

In diesen wird im Vergleich zu den nicht koordinierten Aziridin-Liganden **b** und **e** keine generelle Verschiebungstendenz zu tiefem Feld durch koordinationsinduzierte Entschirmung beobachtet. Das Proton der sekundären Aminogruppe von Verbindung **88** weist jedoch im Vergleich zu den anderen Signalen des Liganden **e** im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum eine starke Verschiebung zu tiefem Feld auf. Die Signale einer Methylgruppe und eines Methylenprotons zeigen dagegen eine vermutlich durch den elektronenreichen aromatischen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden induzierte Abschirmung und eine Verschiebung zu hohem Feld. Die Abwinkelung des Aziridin-Liganden zur  $\pi$ -Elektronenwolke eines 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ist auch in der Festkörperstruktur von **88** zu erkennen (siehe Abbildung 1.47). Dieser Abschirmungseffekt wird bei **87** nicht beobachtet. Die Molekülstruktur im Kristall zeigt, dass aus Gründen verminderter sterischer Hinderung der Methylsubstituent vom 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden abgewandt ist und somit keine Abschirmungseffekte zu erwarten sind. Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum ist ebenfalls bei den Signalen der Komplexe **87** und **88** kein eindeutiger Trend zur Tieffeldverschiebung zu beobachten. In beiden Komplexen ist eine Methylgruppe des Aziridin-Liganden leicht zu höherem Feld verschoben. Die zwei 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden weisen ein intensives Kopplungsmuster innerhalb der Signale der aromatischen Protonen mit <sup>3</sup>J, <sup>4</sup>J und <sup>5</sup>J Kopplungen auf. Sämtliche Kopplungskonstanten der Liganden **b** und **e** sowie der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden liegen im erwarteten Bereich. Bemerkenswert ist ferner die Bandbreite der Protonensignalverschiebungen der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. So konnten beispielsweise die <sup>1</sup>H NMR-Signale des Pyridinteils bis zu 9.81 ppm (**88**) stark zu tiefem Feld verschoben detektiert werden, wohingegen die Signale des anionischen Phenylteils durch die vergleichsweise hohe Elektronendichte abgeschirmt bis zu 6.18 ppm detektiert werden. Das IR-Spektrum von Verbindung **87** und **88** zeigt die Banden der symmetrischen und asymme-

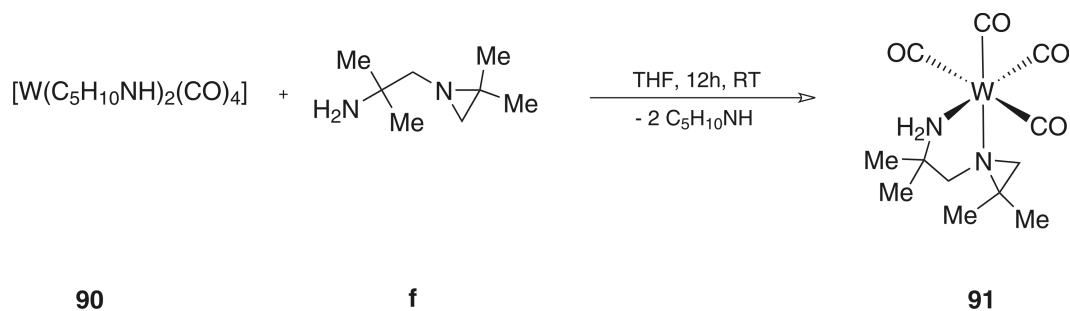
trischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3432\text{ cm}^{-1}$  und  $2837\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1604\text{ cm}^{-1}$  (**87**) bzw.  $1605\text{ cm}^{-1}$  (**88**). Die Ringschwingungen des Dreirings der Aziridin-Liganden **b** und **e** können gemäß FRITZ *et al.* zugeordnet werden.<sup>[114]</sup> Die Ringstreck- und -deformationsschwingungen  $\omega_{\text{Ring}}$ ,  $\delta_{\text{sym}}$  und  $\delta_{\text{asym}}$  der Aziridin-Liganden von **87** und **88** können im Bereich von  $1266\text{ cm}^{-1}$  (**87** und **88**) bzw.  $953\text{ cm}^{-1}$  (**87**) und  $968\text{ cm}^{-1}$  (**88**) sowie  $841\text{ cm}^{-1}$  (**87**) beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Massenspektrometrische Untersuchungen im FAB+ Modus zeigten Peaks, die dem Molekülpeak der Verbindungen **87** und **88** zugeordnet werden können. Das Fragmentierungsmuster beider Verbindungen ist von der Abspaltung der Chlorido- und Aziridin-Liganden geprägt.

**Tabelle 1.48:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **87**, **88** ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) sowie **b** und **e**.

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]				$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]			
	NH	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>q</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	0.00	1.92	1.68/1.23	1.14	-	26.1	25.3	19.6
<b>e</b>	-0.33	-	1.26	0.96	31.0	-	33.3	24.7
<b>87</b>	-	1.67	1.56	1.25	-	30.4	29.2	19.4
<b>88</b>	1.32	-	1.61/0.65	1.45/0.73	38.9	-	32.6	27.0/21.4

### 1.2.33. Darstellung von *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-tetracarbonyl-wolfram(0)] (**91**)

VON BECKERATH und WILBERGER konnten aufbauend auf Arbeiten von BECK *et al.* verschiedene metallorganische Wolfram(0/II)-Komplexe verschiedener Aziridin-Liganden darstellen und mittels NMR, IR, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.<sup>[91,206,207]</sup> Für die Darstellung der Verbindung **91** wird  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  (**89**) in *n*-Heptan gelöst und zusammen mit einem Überschuss an Piperidin mehrere Tage refluxiert. Der *cis*-[Tetracarbonyl-*bis*(piperidin)wolfram(0)]-Komplex (**90**) fällt als gelber Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. Verbindung **90** wird in THF gelöst, gemäß Schema 1.26 mit einem Äquivalent des Liganden **f** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die gelbe Substanz 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Hexan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Die Verbindung **91** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen kaum löslich. Man erhält Verbindung **91** als gelbes Pulver.

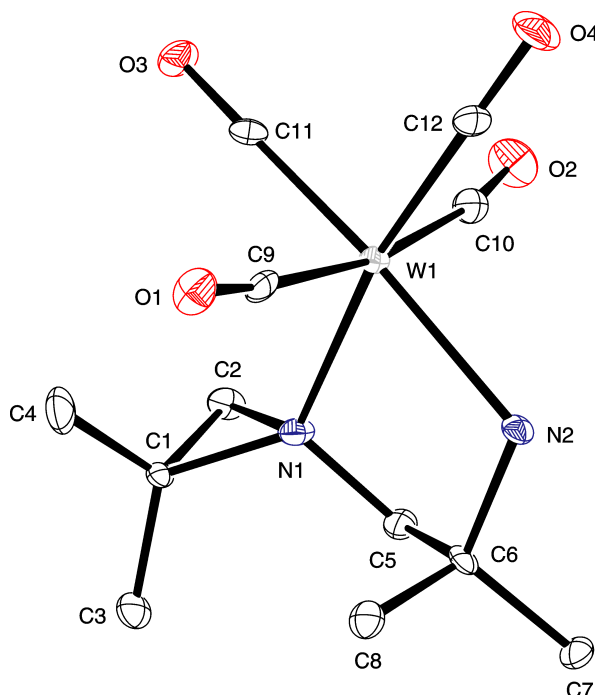


**Schema 1.26:** Darstellung von *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-tetracarbonyl-wolfram(0)] (**91**).

#### 1.2.33.1. Molekülstruktur von **91**

Die Verbindung **91** kristallisiert als gelbes Plättchen in einer orthorhombischen Elementarzelle und gehört der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan-Lösung von **91**. In Abbildung 1.49 ist die Molekülstruktur der Verbindung **91** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.49 zusammengefasst. Die Struktur des Wolfram(0)-Komplexes **91** ist ein leicht verzerrtes Oktaeder. Das Wolfram(0)-Zentrum von **91** ist von vier Carbonyl-Liganden und einem zweizähligen Aziridin-Liganden **f** cisoid koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit den Werten durch Ethylendiaminderivate bzw. Bisimine cisoid koordinierte Molybdän(0)- und Wolfram(0)-tetracarbonyl-Komplexe.<sup>[212,213]</sup> In der äquatorialen Ebene von **91** sind der Ligand **f** und in *trans*-Position zu seinen N-Atomen zwei Carbonyl-Liganden angeordnet. Die Abweichung von  $180^\circ$  der O–C–W Winkel, die in einem Bereich von  $170.7(7)^\circ - 178.9(7)^\circ$  liegen, ist üblich für diesen Komplexotyp. Die *trans*-axialen Positionen des oktaedrischen Komplexes sind von zwei weiteren Carbonyl-Liganden besetzt. Die Carbonyl-Liganden sind in Übereinstimmung mit ähnlichen literaturbekannten Komplexen etwas vom Chelatliganden abgewinkelt angeordnet.<sup>[212]</sup> Die C–O-Bindungslängen

der transoid zum Chelatliganden koordinierten CO-Liganden spiegeln die  $\sigma$ -Donorstärke der Aminogruppen wider. Diese C–O-Bindungen sind im Vergleich zu den Bindungslängen der transaxialen CO-Liganden etwas länger. Dieser Unterschied lässt sich durch die zusätzlich zur Verfügung stehende Elektronendichte, die durch die Stickstoffatome auf die  $d$ -Orbitale von Wolfram übertragen wird, erklären. Die  $\pi$ -aciden Bindungseigenschaften der CO-Liganden ermöglichen eine stärkere Besetzung der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale bei einer erhöhten Elektronendichte am Metall-Zentrum. Der N1–W1–N2 Winkel innerhalb des Chelatliganden von  $75.0(2)^\circ$  ist im Vergleich zu Winkeln außerhalb aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings deutlich verkleinert. Die Bindungswinkel der Aminogruppen ergeben eine verzerrt tetraedrische Konfiguration der Stickstoffatome. Diese Verzerrung ist im Falle der tertiären Aminogruppe wie erwartet mit Bindungswinkeln wie z. B. C1–N1–W1 mit  $128.3(4)^\circ$  deutlich stärker ausgeprägt als bei der primären Aminogruppe. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Aminogruppen des in *twist*-Konformation vorliegenden Chelatliganden **f** beträgt  $60.53^\circ$ . Die Aziridindreiringebene des koordinierten Liganden **f** ist mit  $73.96^\circ$  zur äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes mit den Atomen N1, N2, C11, C12 und W1 abgewinkelt. Die Analyse der Bindungswinkel und -längen des komplexierten Aziridin-Liganden **f** zeigt die für diesen Liganden typischen Winkel- und Bindungslängenabweichungen. Die Protonen des komplexierten Aziridin-Liganden **f** bilden *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Carbonyl-Liganden benachbarter Komplexe aus.



**Abbildung 1.49:** Darstellung der Molekülstruktur von **91** im Kristall.

**Tabelle 1.49:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **91**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
W1–N1	2.323(5)	N1–C5	1.492(8)	N1–W1–N2	75.0(2)	C9–W1–N2	93.9(2)
W1–N2	2.288(5)	C1–C2	1.478(10)	C9–W1–C10	170.7(3)	C10–W1–N2	93.6(2)
W1–C9	2.041(6)	C5–C6	1.521(11)	C10–W1–C11	84.3(3)	C1–N1–W1	128.3(4)
W1–C10	2.040(7)	N2–C6	1.527(8)	C11–W1–C12	89.6(3)	C2–N1–W1	118.9(4)
W1–C11	1.951(7)	O1–C9	1.130(6)	C9–W1–C11	88.8(3)	C6–N2–W1	112.8(4)
W1–C12	1.930(7)	O2–C10	1.138(7)	C9–W1–C12	86.9(3)	C1–N1–C2	58.4(4)
N1–C1	1.532(8)	O3–C11	1.158(8)	C9–W1–N1	97.9(3)	N1–C1–C2	59.6(4)
N1–C2	1.498(9)	O4–C12	1.188(8)	C10–W1–N1	89.3(3)	N1–C2–C1	61.9(4)

### 1.2.33.2. Spektroskopische Charakterisierung von **91**

Verbindung **91** konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Elementaranalyse charakterisiert werden. Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Daten sind in Tabelle 1.50 zusammengefasst. Im Vergleich zu dem nicht koordinierten Aziridin-Liganden **f** wird wie bei den meisten hier diskutierten Verbindungen eine Verschiebungstendenz zu tiefem Feld durch koordinationsinduzierte Entschirmung beobachtet. Eine Ausnahme bilden drei  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale der Methylgruppen, die leicht zu hohem Feld verschoben sind. Die Tieffeldverschiebung ist, wie aus Tabelle 1.26 ersichtlich, ähnlich stark ausgeprägt wie bei den Palladium(II)- und Paltin(II)-Komplexen **50**, **55** und **57**. Die stärkste Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 0.79 ppm kann bei den Signalen der Aziridinringmethylengruppe des Chelatliganden **f** beobachtet werden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit beispielsweise Verbindung **55** wird im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum für das quartäre Kohlenstoffatom des Aziridinrings die stärkste Tieffeldverschiebung von 9.5 ppm beobachtet. Die beiden  $^1\text{H}$  NMR-Signale für die Methylengruppen der Aminoethanbrücke von Verbindung **91** weisen eine  $^2J$  Kopplung von 11.5 Hz auf. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich geringfügig von den Werten des unkomplexierten Liganden **f**, liegen aber dennoch im erwarteten Bereich. Die Methylengruppe des Aziridinrings zeigt keine Kopplungen, vergleichbar mit den Palladium(II)-Komplexen **50** und **55**. Darüber hinaus zeigen die Protonen der primären Aminogruppe eine relativ starke Tieffeldverschiebung im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum.

**Tabelle 1.50:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **91** ( $\text{CDCl}_3$ ) und **f** ( $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ ).

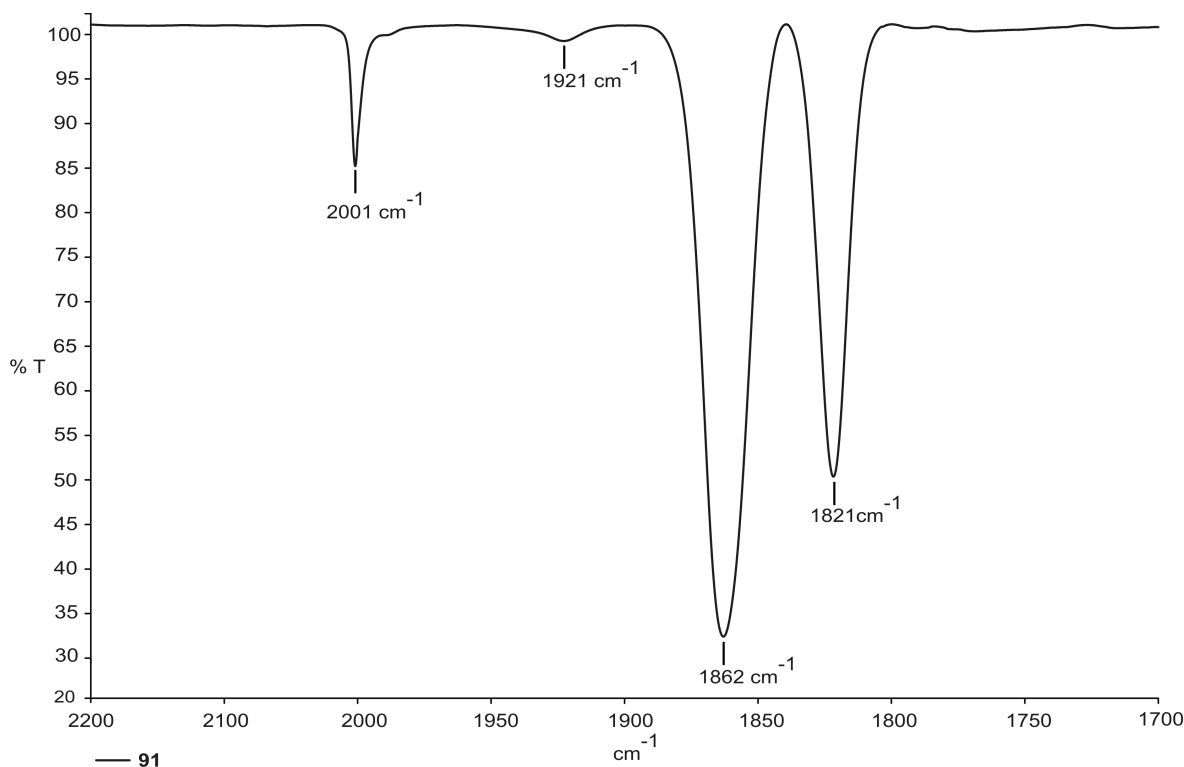
$^1\text{H}$ NMR [ppm]				
Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$	
<b>f</b>	2.46/2.10	1.69/1.24	1.15/1.07/1.02/1.01	
<b>91</b>	3.11/2.84	2.48/1.94	1.67/1.41/1.39/1.30	

$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
Vbdg.	$\text{C}_q$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-Az}$	$\text{CH}_3$
<b>f</b>	51.3	36.6	66.2	43.5	28.4/28.2/26.6/17.9
<b>91</b>	56.0	46.1	66.8	49.8	28.1/27.6/24.9/19.5

Das IR-Spektrum von Verbindung **91** zeigt die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - und  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3421\text{ cm}^{-1}$  und  $2874\text{ cm}^{-1}$ . Der *Finger-*

*print*-Bereich beginnt im Wellenzahlbereich unterhalb  $2001\text{ cm}^{-1}$  mit den intensiven Banden der CO-Streckschwingungen. Der  $C_1$  symmetrische Komplex besitzt außer der Identität keine Symmetrieelemente, und es können folglich vier  $\nu(\text{CO})$  Banden der Rassen *A* beobachtet werden. Der Vergleich mit dem Edukt-Komplex **90** ergibt nahezu identische Wellenzahlen und Intensitäten der Banden. Der Carbonylbereich des IR-Spektrums von Verbindung **91** ist in Abbildung 1.50 gezeigt.



**Abbildung 1.50:** Carbonylbereich des IR-Spektrums von **91**.

Die Ringschwingungen des Dreirings der Aziridin-Liganden **b** und **e** können gemäß den von FRITZ *et al.* durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zugeordnet werden. Die Streckschwingung  $\omega_{Ring}$  und die Ringdeformationsschwingungen  $\delta_{sym}$  und  $\delta_{asym}$  der Aziridin-Liganden können im Bereich von  $1282\text{ cm}^{-1}$  und  $913\text{ cm}^{-1}$  sowie  $882\text{ cm}^{-1}$  (**87**) beobachtet werden.<sup>[114]</sup> Im DEI Massenspektrum konnte der Molekülpeak detektiert werden. Das Fragmentierungsmuster von Verbindung **91** ist von der Abspaltung des Aziridin-Liganden **f** und der Carbonyl-Liganden geprägt.

#### 1.2.34. Cytotoxische Aktivität ausgewählter Aziridin-Komplexe

Wie in der Einleitung dieses Kapitels nachzulesen, spielen Metall-Komplexe eine wichtige Rolle in der Medikation von Tumorerkrankungen. Einige Platin(II)-Komplexe mit cytotoxischer Wirksamkeit, die sich bereits in klinischer Testphase befinden oder in der Therapie Verwendung finden, sind in Abbildung 1.5 dargestellt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der zuvor präsentierten Aziridin-Komplexe mit den in Abbildung 1.5 gezeigten Verbindungen sowie der cytotoxischen Aktivität einiger Aziridinverbindungen wurden, in der Hoffnung auf eine erhöhte Aktivität, einige Komplex auf ihre Cytotoxizität hin untersucht. Die im An-



schluss vorgestellten Ergebnisse der biologischen Untersuchungen wurden von Dr. *habil.* Elzbieta BUDZISZ und Mitarbeitern an der Universität Lodz, Polen, durchgeführt. Die Liganden **d** und **f** sowie die Aziridin-Komplexe **55**, **57**, **68**, **73d**, **74d**, **74f** wurden gegen verschiedene menschliche Krebszellen getestet. Es wurden Leukämie-Zellen des Typs HL-60 und NALM-6 sowie WM-115 Melanomzellen, HUVEC (*human umbilical endothelial cells*) und HeLa Gebärmutterhalskrebszellen den gelösten Komplexen in verschiedenen Konzentrationen maximal 48h ausgesetzt. Als Referenzverbindungen dienten die in klinischen Therapieschemata etablierten Platin(II)-Komplexe Cisplatin (**15**) und Carboplatin (**16**). Die Überlebensfähigkeit der Zellen wurde mittels eines MTT Assay mit dem Farbstoff 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid gegen eine Kontrollmessung, die nur die entsprechende Zellkultur und DMSO enthält, durchgeführt. In Tabelle 1.51 sind die IC<sub>50</sub>-Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen zusammengefasst. Die IC<sub>50</sub>-Konzentration beschreibt die Konzentration der untersuchten Verbindung, die nötig ist, um den Anteil der überlebenden Zellen auf 50 Prozent des Kontrollversuchs ohne die entsprechende Verbindung zu reduzieren. Die hier untersuchten Verbindungen liegen allesamt über den IC<sub>50</sub>-Konzentrationen der etablierten Cytostatika. Im Vergleich zu den Liganden **d** und **f** konnten keine oder leicht erhöhte Aktivitäten der Komplexverbindungen gemessen werden. Verbindung **50** zeigte gegenüber HeLa Zellen bei längerer Expositionszeit einen recht niedrigen IC<sub>50</sub>-Wert. Es wurde ferner die antimikrobielle Wirksamkeit der Verbindungen **74d** und **74f** experimentell überprüft. Beide Verbindungen zeigten eine leicht erhöhte antimikrobielle Aktivität gegenüber den Gram-positiven Bakterien *Staphylococcus aureus* und *Staphylococcus epidermidis* mit MIC [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ] Werten von jeweils 150.0 (**74d**) und 300.0 bzw. 150.0 (**74f**). Gegenüber *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* und der Hefe *Candida albicans* konnten MIC [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ] Werte größer 300 und folglich keine erhöhte antimikrobielle Aktivität festgestellt werden.

**Tabelle 1.51:** IC<sub>50</sub>-Konzentrationen [ $\mu\text{M}$ ] von **d** und **f** sowie **55**, **57**, **68**, **73d**, **74d** und **74f** gemessen nach 48 h Expositionsdauer.

Vbdg.	HL-60	NALM-6	WM-115	HUVEC	HeLa
<b>d</b>	300	-	-	>500	7
<b>f</b>	200	-	-	400	150
<b>55</b>	150	-	-	>500	3
<b>57</b>	125	-	-	>500	200
<b>68</b>	70	-	-	40	100
<b>73d</b>	500	-	-	>500	9
<b>74d</b>	51.6	51.7	67.8	-	-
<b>74f</b>	388.9	83.0	457.7	-	-
<i>Cisplatin</i> ( <b>15</b> )	0.8	0.7	18.2	-	-
<i>Carboplatin</i> ( <b>16</b> )	4.3	0.7	422.2	-	-

---

KAPITEL 2

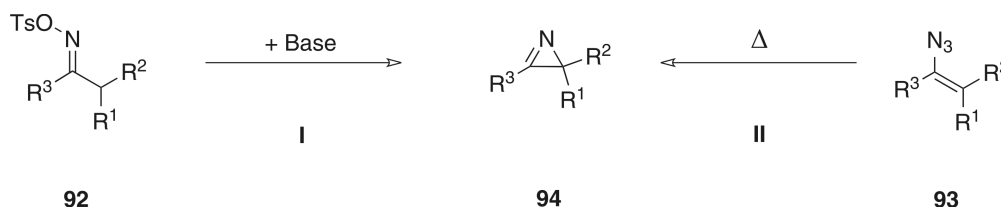
---

Beiträge zur Koordinationschemie der  
*2H*-Azirine



## 2.1. Einleitung

2*H*- und 3*H*-Azirine bilden zusammen mit Diazirinen die kleinsten Vertreter isolierbarer ungesättigter stickstoffhaltiger Heterocyclen. NEBER *et al.* konnten 2*H*-(1,3-Dinitro-phenyl)-azirin erstmals im Jahr 1932 isolieren. 2*H*-Azirine (**94**) dienen als Zwischenstufe bei der Synthese von Aminoketonen und Indolen und können durch Behandlung eines tosylierten Imins (**92**) mit verschiedenen Basen dargestellt werden. Die in Schema 2.1 ebenfalls aufgeführte NEBER-Reaktion zählt heute zu den klassischen Namensreaktionen der organischen Chemie.<sup>[214–216]</sup>



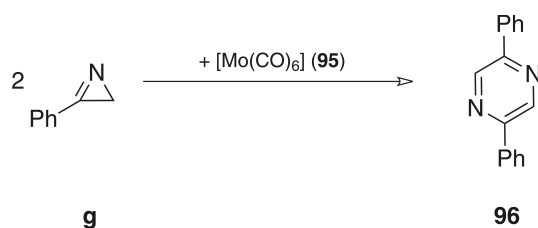
**Schema 2.1:** Azirin-Synthese durch Neber-Reaktion eines tosylierten Imins (I) und Vinylazid-Pyrolyse (II).

Heute ist es möglich, durch eine Reihe weiterer Reaktionen Azirine darzustellen, darunter wird wohl am häufigsten die Pyrolyse von Vinylaziden (**93**) oder Oxazaphospholen angewendet (vgl. Schema 2.1). Eine weitere Möglichkeit, Azirine zu synthetisieren, besteht in der *intermolekularen* Addition von Nitrenverbindungen an Alkine oder der Addition von Carbenen an Nitrile.<sup>[217]</sup>

Das bei Raumtemperatur instabile 2*H*-Azirin C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N neigt zur Polymerisation und wurde 1977 erstmals von FORD *et al.* bei der Pyrolyse von Vinylazid nachgewiesen.<sup>[218]</sup> Die Charakterisierung des 2*H*-Azirin Grundkörpers ist inzwischen mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden zweifelsfrei möglich.<sup>[219–225]</sup> In einer Gasphasenreaktion kann 2*H*-Azirin hergestellt und als Reinsubstanz isoliert werden. Vinylazid spaltet bei Temperaturen oberhalb 620 K Stickstoff ab. Nach Ausfrieren des Kondensats bei 77 K kann reines 2*H*-Azirin unter Sauerstoff-Ausschluss bis etwa 240 K kurzfristig als Monomer isoliert werden.<sup>[223]</sup> Das Isomere 1*H*-Azirin erweist sich dagegen als hoch reaktives, anti-aromatisches Intermediat und konnte bisher nicht isoliert werden. Die Energiedifferenz zwischen 2*H*-Azirin und 1*H*-Azirin von 33.2 kcal/mol erklärt die Schwierigkeit bei der Isolation und Charakterisierung dieser Verbindungsklasse.<sup>[225]</sup> So konnten in den meisten Fällen nur 2*H*-Azirin, Ketimine oder andere stabilere C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N Isomere nachgewiesen werden. Ein indirekter Nachweis substituierter 1*H*-Azirine wurde von REES *et al.* erbracht; es konnten nach Analyse des Produktgemisches der Pyrolyse von 1,2,3-Triazolen 1*H*-Azirine als kurzlebige Intermediate postuliert werden.<sup>[226]</sup> Ein direkter Nachweis von 1*H*-Azirinen konnte bisher ausschließlich durch Matrixschwingungsspektroskopie geführt werden. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der photolytisch induzierten Zersetzung von HN<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub> Abspaltung und der Reaktion des *in situ* gebildeten Nitrens NH mit 2-Butin in Argon und Krypton Matrices bei 12 K bewiesen die Bildung von 2,3-Dimethyl-1*H*-azirinen als Nebenprodukt.<sup>[227]</sup>

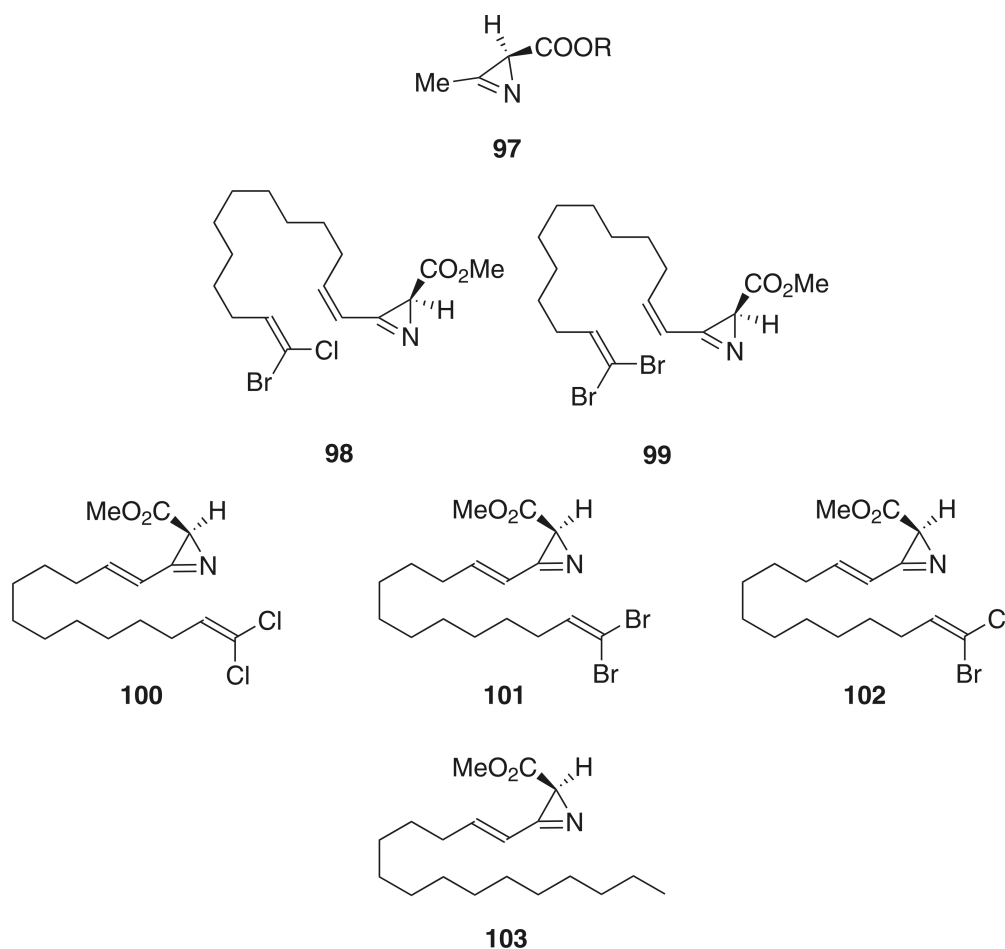
Im Gegensatz zu den instabilen und hoch reaktiven o. g. Dreiringheterocyclen ist die Chemie substituierter 2*H*-Azirine seit Mitte der 1960iger Jahre bis heute Gegenstand intensiver Forschung in der organischen Synthesechemie. Es gelang in einigen Fällen, die Dreiringstruktur substituierter Azirine mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.<sup>[228–230]</sup> Durch leichte

Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen kann eine Vielzahl stickstoffhaltiger Heterocyclen dargestellt werden.<sup>[231–234]</sup> Die hohe, vorwiegend auf die Winkelspannung und die Elektronenverteilung im Ring zurückführbare Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen sowie die leichte thermische und photochemische Aktivierung dieser Verbindungen macht diese Ringsysteme besonders interessant und vielseitig. Es ist bemerkenswert, dass 2*H*-Azirine je nach Reaktionstypus unter Spaltung der C–C- oder einer der beiden N–C-Bindungen reagieren können.<sup>[235]</sup> Darüberhinaus lassen sich Azirine auch leicht in metallkatalysierten Umlagerungsreaktionen zu stickstoffhaltigen Heterocyclen umsetzen. In Abbildung 2.2 ist beispielhaft die Umlagerungsreaktion von 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) zu 2,5-Diphenylpyrazin (**96**) mittels  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (**95**) gezeigt.<sup>[234]</sup>



**Schema 2.2:** 2,5-Diphenylpyrazin-Synthese durch Umsetzung von 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (**95**)<sup>[234]</sup>.

Neben den cyclischen Iminen 2*H*- und 3*H*-Azirin werden außerdem cyclische Amidine, wie z. B. 3-Amino-2*H*-azirine, zum Aufbau substituierter  $\alpha$ -Aminosäuren und von Peptiden eingesetzt.<sup>[235]</sup> Auch in verschiedenen Organismen konnten Azirinnaturstoffe überraschenderweise nachgewiesen und isoliert werden. So konnte WOLF *et al.* im Jahre 1971 das durch *Streptomyces Aureus* generierte Antibiotikum *Azirinomycin* (**97**) und dessen Methylester (**97**) isolieren.<sup>[236,237]</sup> Die Azirinstruktur konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Weitere Naturstoffe (**98** – **103**) konnten aus dem Meeresschwamm *Dysidea fragilis* isoliert und strukturell charakterisiert werden. So konnten IRELAND *et al.* erstmals *Dysidazirin* aus einem dem Fiji Atoll entnommenen Schwamm extrahieren (siehe Abbildung 2.1).<sup>[238]</sup> Ferner konnten *Antazirine*, chlorierte und bromierte Azirinnaturstoffe aus *Dysidea fragilis* extrahiert werden. Die *Dysidazirin* Naturstoffe weisen wie auch *Azirinomycin* cytotoxische Aktivität auf.<sup>[239,240]</sup>



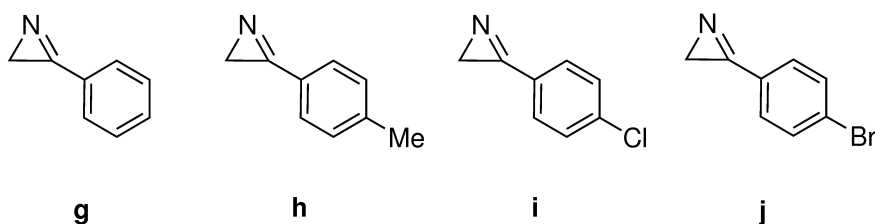
**Abbildung 2.1:** Azirin-Naturstoffe *Azirinomycin*, *Dysidazirin* und *Antazirine* isoliert aus dem Bakterium *Streptomyces Aureus* und dem Meeresschwamm *Dysidea fragilis* [239,240].

### 2.1.1. Kenntnisstand - Azirine in der Organometall- und Koordinationschemie

2*H*-Azirine als heterocyclische Imine oder Amidine binden, wie für beide Ligandenklassen üblich, über das freie Elektronenpaar des  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffs als  $\sigma$ -Donor-Liganden an elektrophile Metallzentren. Betrachtet man die Molekülorbitale der 2*H*-Azirine, so lassen sich wie bei den Aziridinen auch hier schwache  $\pi$ -Donor-Eigenschaften über das  $\pi$ -Elektronensystem diskutieren. [91]

Die Koordination der 2*H*-Azirine ermöglicht darüber hinaus vielfältige Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen, ohne eine Polymerisation zu Polyiminen einzugehen. [241,242] Erstmals wird die Synthese eines Metall-2*H*-Azirin-Komplexes im Jahr 1978 von HEIMGARTNER *et al.* und HASSNER *et al.* dokumentiert. Sie konnten einen tetraedrischen Zink(II)-Komplex mit zwei 3-Amino-2*H*-azirin-Liganden und einen tetragonal-planaren, *trans*-koordinierten Palladium(II)-Komplex mit zwei 2*H*-(4-Methyl-phenyl)-azirin-Liganden isolieren und durch Röntgenstrukturanalysen strukturell charakterisieren. [243–245] Bei der Reaktion von 2*H*-Aryl-azirin mit *trans*-[*Bis*(Benzonitril)-dichlorido-palladium(II)] tritt zunächst eine Ligandensubstitution unter Bildung von *trans*-[*Bis*(2*H*-Aryl-azirin)-dichlorido-palladium(II)] ein. Bei längerer Reaktionszeit erfolgen Umlagerungsreaktionen, die je nach Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster des Azirins beispielsweise zu 2,3-substituierten Indolen führen. [246] Wird die

Reaktion rechtzeitig beendet, lassen sich stabile *trans*-[Dichlorido-*bis*(2*H*-3-phenyl-azirin)-palladium(II)]-Komplexe isolieren, die auch für die Lagerung der hochreaktiven 2*H*-Azirine geeignet erscheinen. Durch Behandlung dieser Komplexe mit einem Überschuss an PPh<sub>3</sub> lassen sich die Azirine wieder zurückgewinnen. ALPER *et al.* berichtete erstmals von der Umsetzung einer Reihe substituierter Azirine mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]. Es konnten insgesamt sechs Umlagerungs- und CO-Insertionsprodukte bzw. deren Komplexe nachgewiesen werden.<sup>[247]</sup> Die Reaktion von [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] mit 2,2-Dimethyl-3-phenyl-aziridin führt hingegen unter CO Insertion zu einem Vinylharnstoffderivat, welches als Chelatligand an ein [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]-Fragment koordiniert ist und von HEIMGARTNER *et al.* charakterisiert werden konnte. Wird die Reaktion mit einem Alkinreagens durchgeführt, bilden sich substituierte Divinylaminchelatligenanden, die sowohl über den Aminstickstoff als auch über einen *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff ebenfalls zweizählig an ein [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]-Fragment koordiniert sind.<sup>[248]</sup> Umsetzungen von Carbonyl-, FISCHER-Carben- und Carbin-Komplexen mit Azirinen führen ebenfalls unter Ringöffnung zu vielfältigen metallorganischen Verbindungen, wie z. B. Vinylimido- oder Azaallyl-Komplexen.<sup>[249]</sup> Eine aktuelle Arbeit von NARASAKA *et al.* beschreibt die katalytische Isomerisierung von substituierten Azirinen zu Indolen. Als Katalysatoren werden verschiedene Rhodium(II)-Salze des Typs [Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] eingesetzt, wobei [Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als potenter Katalysator wirksam ist.<sup>[250]</sup> Der Fokus in der Azirinchemie liegt, wie zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre belegen, auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie. Die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse eröffnet eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten zur Darstellung von Stickstoffheterocyclen. Komplexchemische Umsetzungen unter Erhalt der Dreiringe zählen hierbei eher zu den Ausnahmen.<sup>[243–245]</sup> Um einen tieferen Einblick in das faszinierende Gebiet der 2*H*-Azirin-Koordinationschemie zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt die Darstellung und strukturelle Charakterisierung einiger 2*H*-Azirin-Komplexe beschrieben und die Ergebnisse der Reaktionen diskutiert. Die für diese Umsetzungen verwendeten Liganden sind in Abbildung 2.2 gezeigt.



**Abbildung 2.2:** Zur Komplexierung eingesetzte 2*H*-3-Aryl-azirine **g** – **j**.

## 2.2. Ergebnisse und Diskussion - 2H-Azirine

### 2.2.1. Komplexchemische Umsetzungen von 2H-Aryl-azirinen mit Übergangsmetallsalzen

#### 2.2.1.1. Kenntnisstand

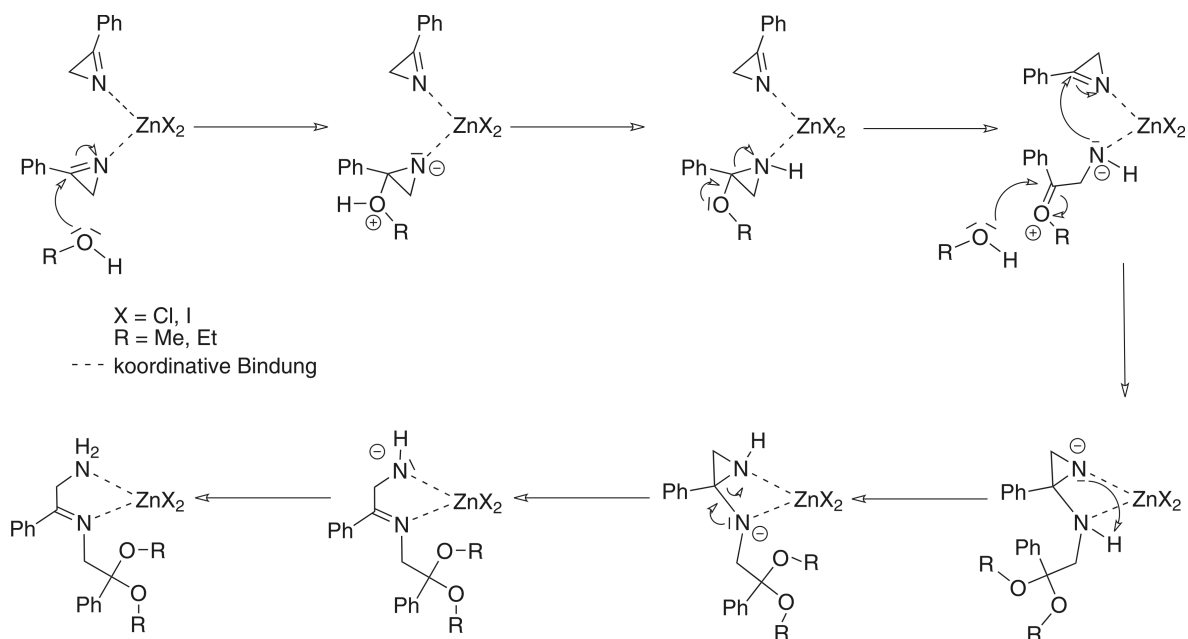
Im Jahr 1978 berichteten HEIMGARTNER *et al.* erstmals von der Synthese eines Zink(II)-2H-Azirin-Komplexes. Der tetraedrische Zink(II)-Komplex ist von zwei 3-Amino-2H-azirin-Liganden koordiniert und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[243]</sup> Im selben Jahr wurde von HASSNER *et al.* ein tetragonal-planarer, *trans*-koordinierter Palladium(II)-Komplex mit zwei 2H-(4-Methyl-phenyl)-azirin-Liganden charakterisiert.<sup>[244,245]</sup> Bei den Umsetzungen von 2H-Aryl-azirin mit Palladium(II)-Komplexen, wie z. B. [*Bis*(Acetonitril)-dichlorido-palladium(II)], kommt es unter Substitution der Nitrilliganden innerhalb kurzer Reaktionszeit zu einer Komplexierungsreaktion. Bei längerer Reaktionszeit können Umlagerungsreaktionen, die je nach Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster des Azirins beispielsweise zu 2,3-substituierten Indolen führen, beobachtet werden.<sup>[246]</sup> HEIMGARTNER *et al.* berichten ferner über die Reaktion von  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  mit 2,2-Dimethyl-3-phenyl-aziridin. Unter CO Insertion reagiert das Azirin zu einem an  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -koordinierten Vinylharnstoffderivat. Bei Zugabe eines Alkinreagens bilden sich substituierte Divinylaminchelatligenanden.<sup>[248]</sup> Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse komplexchemischer Umsetzungen der o. g. Azirine mit metallorganischen Komplexen und Übergangsmetallsalzen vorgestellt.

#### 2.2.2. Postulierter Mechanismus der metallvermittelten Azirinkupplungsreaktion

Wie in der nachfolgenden Diskussion ersichtlich, konnten bei komplexchemischen Umsetzungen mit den beiden [Dihalogenido-*bis*(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)]-Komplexen **104** (X = Cl) und **106** (X = I) zwei vicinale 2H-3-Phenyl-azirin-Liganden **g** durch eine nucleophil-induzierte Templatkupplungsreaktion zu *N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-dimethoxy-2-phenylethanamin bzw. *N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-diethoxy-2-phenylethanamin umgesetzt werden. Das Dimerisierungsprodukt kann als erster Schritt in metallvermittelten Umlagerungsreaktionen von 2H-3-Phenyl-azirinen aufgefasst werden. Erstmals wurde eine gezielte Ringöffnungsreaktion durch Alkoholsolvolyse von SCHUCHARDT *et al.* untersucht.<sup>[251]</sup> Der postulierte *intermolekulare* Mechanismus ist in Schema 2.3 gezeigt. Die Ringöffnung des Azirins durch den nucleophilen Angriff zweier Methanol Moleküle führt nach Bildung der Acetalgruppe zu einem nucleophilem Angriff der Amidgruppe am benachbarten Liganden unter Ausbildung einer neuen C–N-Bindung. Eine Protonenwanderung zum Stickstoff des intermediären Aziridinamidrings führt anschließend zu einer Umlagerungsreaktion unter Ausbildung der neuen C=N-Doppelbindung und Öffnung des Aziridinrings. Die Amidogruppe wird durch ein Proton des Acetals oder Lösungsmittels protoniert.

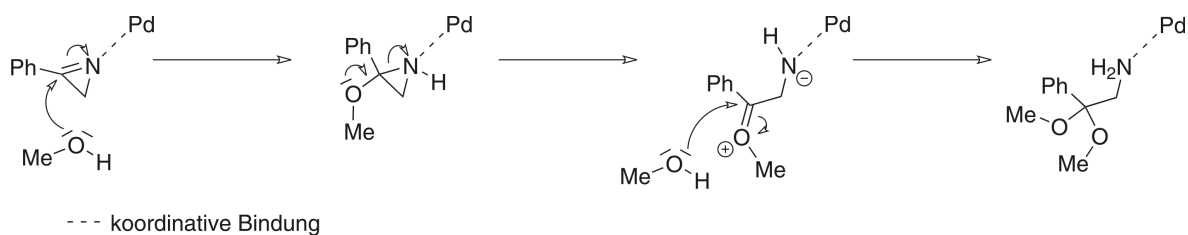
Durch die nachfolgende Solvolysereaktion der Zink(II)-Komplexe **104** und **106** konnten beide in Abbildung 2.3 gezeigten Produkte **105** und **107** isoliert und charakterisiert werden. Wird ein Komplex mit *trans*-ständigen 2H-Azirin-Liganden, wie z. B. die in diesem Kapitel beschriebenen Palladium(II)-Verbindungen, in einem protischen Lösungsmittel umgesetzt,





**Schema 2.3:** Postulierter Mechanismus der durch Alkohole induzierten Templat-2H-Azirin-Kupplungsreaktion.

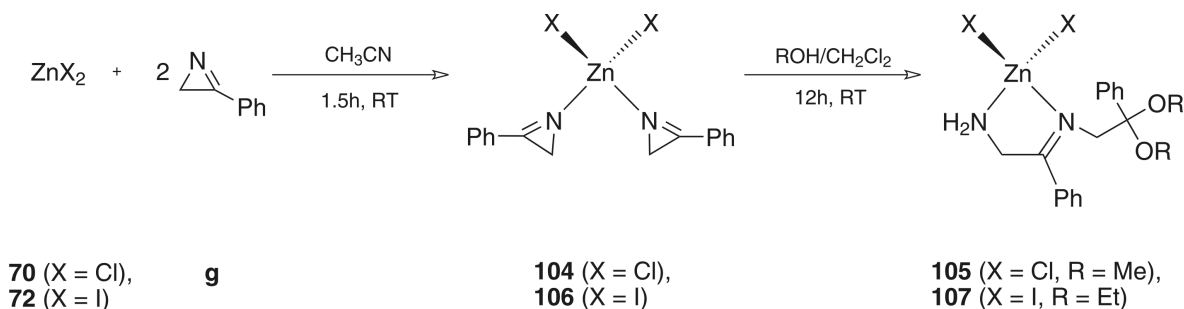
erfolgt eine vergleichbare Reaktion,<sup>[251]</sup> wobei unter Ringöffnung lediglich ein einzähniger Aminligand entsteht, ohne die bei den Zink(II)-Komplexen beobachtete Kupplungsreaktion. Durch die *trans*-Position sind beide Liganden in zu großem Abstand voneinander fixiert und können folglich keinen *intramolekularen* nucleophilen Angriff unter Ringöffnung eingehen. Die intermediär gebildeten Amidliganden werden wieder durch die Protonen des Acetals oder Lösungsmittels protoniert. Der postulierte Mechanismus dieser Ringöffnungsreaktion ist in Abbildung 2.4 dargestellt.



**Schema 2.4:** Postulierter Mechanismus der durch Alkohole induzierten 2H-Azirin-Templat-Ringöffnungsreaktion.

### 2.2.3. Darstellung von [Dihalogenido-*bis*(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)] **104** (X = Cl) und **106** (X = I) und deren Methanol- (**105**) bzw. Ethanol- (**107**)

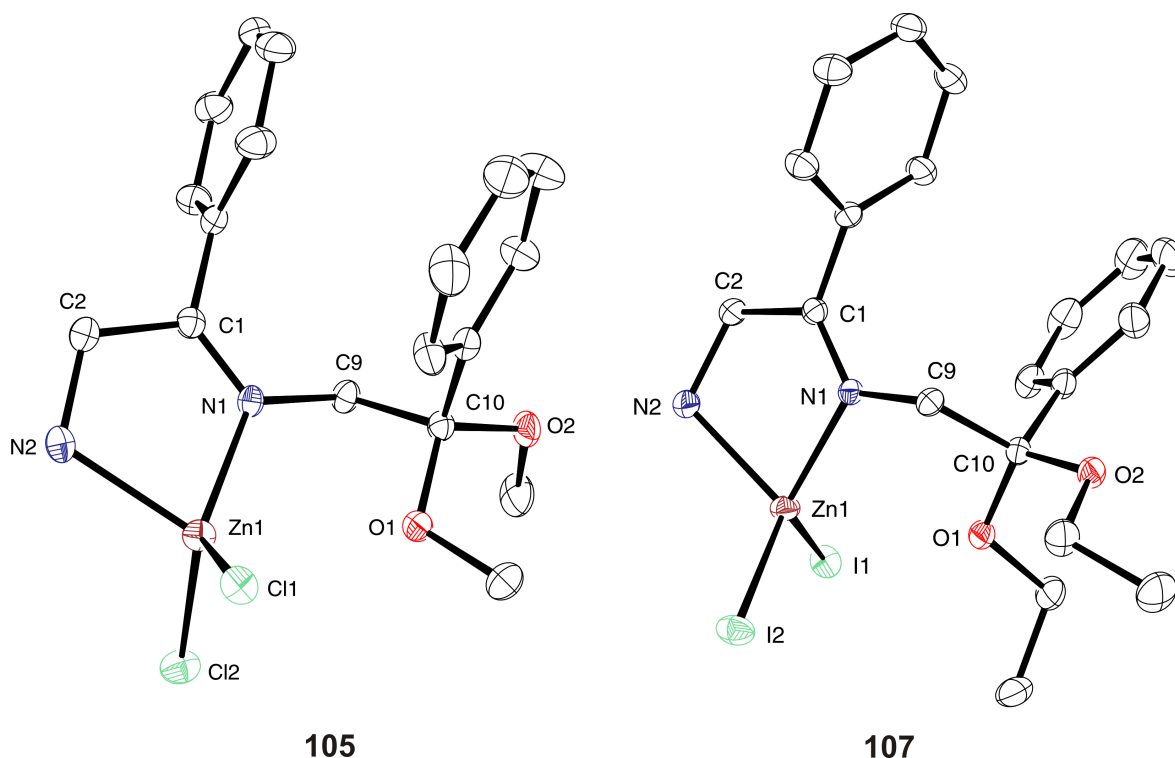
Komplexchemische Umsetzungen von Azirin-Liganden mit Zink(II)-Salzen wurden bisher nur von HEIMGARTNER *et al.* publiziert.<sup>[243]</sup> Das Zink(II)-Zentrum wird von zwei 3-Amino-2H-azirinen koordiniert. Für die Darstellung der Verbindungen **104** – **107** wird ZnCl<sub>2</sub> (**70**) oder ZnI<sub>2</sub> (**72**) in trockenem Dichlormethan gemäß Schema 2.5 mit zwei Äquivalenten des Liganden **g** versetzt und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, die gelbliche Substanz 3 h bei Raumtemperatur mit trockenem *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Die resultierenden Verbindungen **104** und **106** sind in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Man erhält **104** bzw. **106** als gelbliche bis gelbbraune Feststoffe. Die Solvolyseprodukte [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-dimethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2 N, N'$ )-dichlorido-zink(II)] (**105**) und [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-diethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2 N, N'$ )-diiodido-zink(II)] (**107**) können durch Zugabe des entsprechenden Alkohols zur Dichlormethanlösung der Komplexe **104** bzw. **106** nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur als gelbliche (**105**) bis braune (**107**) Feststoffe isoliert werden.



**Schema 2.5:** Darstellung von [Dichlorido-*bis*(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)] (**104**), [Diiodido-*bis*(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)] (**106**) und deren Methanol- (**105**) bzw. Ethanol- (**107**).

#### 2.2.3.1. Molekülstrukturen von **105** und **107**

Verbindungen **105** und **107** kristallisieren als farblose Plättchen bzw. Blöcke in einer monoklinen bzw. triklinen Elementarzelle und gehören den Raumgruppen  $P2_1/c$  (**105**) und  $P\bar{1}$  (**107**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethan/Methanol- bzw. Dichlormethan/Ethanol-Lösung von **105** und **107**. In Abbildung 2.3 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **105** und **107** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Abbildung 2.3: Darstellung der Molekülstrukturen von **105** und **107** im Kristall.Tabelle 2.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **105** und **107**.

Bindungslängen [Å]							
Vbdg.	Zn1–N1	Zn1–N2	Zn1–X1/2	N1–C1	N2–C2	C1–C2	N1–C9
<b>105</b>	2.0544(17)	2.0924(19)	2.2427(7)/2.2195(7)	1.278(3)	1.464(3)	1.509(3)	1.460(2)
<b>107</b>	2.062(2)	2.096(2)	2.5614(7)/2.5509(7)	1.278(3)	1.470(3)	1.510(4)	1.461(3)

Bindungswinkel [°]					
Vbdg.	N1–Zn1–N2	X1–Zn1–X2	N1–Zn1–X1/2	N2–Zn1–X1/2	C1–N1–Zn1
<b>105</b>	81.19(7)	114.32(2)	123.84(5)/114.51(5)	103.62(5)/112.85(6)	115.68(14)
<b>107</b>	80.24(8)	121.26(3)	122.78(6)/108.22(6)	100.63(7)/115.78(7)	115.75(17)

Vbdg.	C2–N2–Zn1	N1–C1–C2	N2–C2–C1	C2–C1–C3	C1–N1–C9	N1–C9–C10
<b>105</b>	110.08(12)	118.45(19)	112.82(17)	115.87(18)	121.18(18)	111.81(16)
<b>107</b>	108.61(15)	117.6(2)	111.2(2)	116.3(2)	122.3(2)	111.93(19)

Die Molekülstrukturen von **105** und **107** sind jeweils aus einem verzerrt tetraedrischen Zink(II)-Zentrum mit zwei Halogenido-Liganden und dem 2-Iminoethanamin-Chelatliganden, der gemäß Schema 2.3 durch Alkoholyse entstanden ist, aufgebaut. Für die verzerrt tetraedrischen Geometrien werden  $\tau_4$ -Parameter von 0.86 (**105**) bzw. 0.82 (**107**) berechnet.<sup>[181]</sup> Die N1–Zn1–N2 Bindungswinkel mit 81.19(7)° (**105**) und 80.24(8)° (**107**) sind im Vergleich zu den N1–Zn1–X Bindungswinkeln von beispielsweise 123.84(5)° (**105**) und 122.78(6)° (**107**) aufgrund der Winkelspannung des Chelatfünfrings verkleinert. Der Torsionswinkel dieser Chelat-

liganden beträgt im Gegensatz zu den aus Aziridinen entstandenen lediglich  $6.26^\circ$  (**105**) und  $20.06^\circ$  (**107**). Durch die Imindoppelbindung wird eine stärkere Abwinkelung zu einer *twist*-Konformation verhindert. Die Ringebene des Phenylsubstituenten am C1-Atom steht mit  $88.93^\circ$  bei Verbindung **105** nahezu orthogonal zur Ebene des Chelatliganden (N1, N2, C1, C2 und Zn1). Bei Verbindung **107** stehen die beiden Ebenen in einem Winkel von  $78.46^\circ$  zueinander. Die Bindungswinkel der primären Aminogruppen ergeben mit  $110.08(12)^\circ$  (**105**) und  $108.61(15)^\circ$  (**107**) eine nahezu ideale tetraedrische Konfiguration am N2-Atom. Die Bindungswinkel der  $sp^2$ -hybridisierten N1-Atome sind, wie an den Winkeln C1–N1–C9 mit  $121.18(18)^\circ$  (**105**) und  $122.3(2)^\circ$  (**107**) zu erkennen, nahe am idealen Winkelmaß von  $120^\circ$ . Die Doppelbindung ist erwartungsgemäß *E* konfiguriert. Die Zn1–N1 Bindungen beider Komplexe sind im Vergleich zu den Zn1–N2 Bindungen aufgrund des höheren *s*-Orbitalanteils der N-ständigen freien Elektronenpaare leicht verkürzt. Die Zn–C11-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Werten der Aziridin-Zink(II)-Komplexe **74f** und **76f** (siehe Tabelle 1.33). Die Protonen der primären Aminogruppe beider Komplexe bilden im Kristall *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorido- (**105**) bzw. Iodido-Liganden (**107**) benachbarter Komplexe aus (siehe Tabelle 2.2).

**Tabelle 2.2:** Wasserstoffbrückenbindungen von **105** und **107** im Kristall (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]).

Vbdg. <b>105</b>				
D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	$\sphericalangle$ (D–H–A)
N2–H2C–Cl1	0.920	2.423	3.343	178.79 <sup>1</sup>
N2–H2D–Cl2	0.920	2.511	3.408	164.85 <sup>2</sup>
Vbdg. <b>107</b>				
D–H–A	d(D–H)	d(H–A)	d(D–A)	$\sphericalangle$ (D–H–A)
N2–H2B–I2	0.920	2.922	3.716	145.32 <sup>3</sup>

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

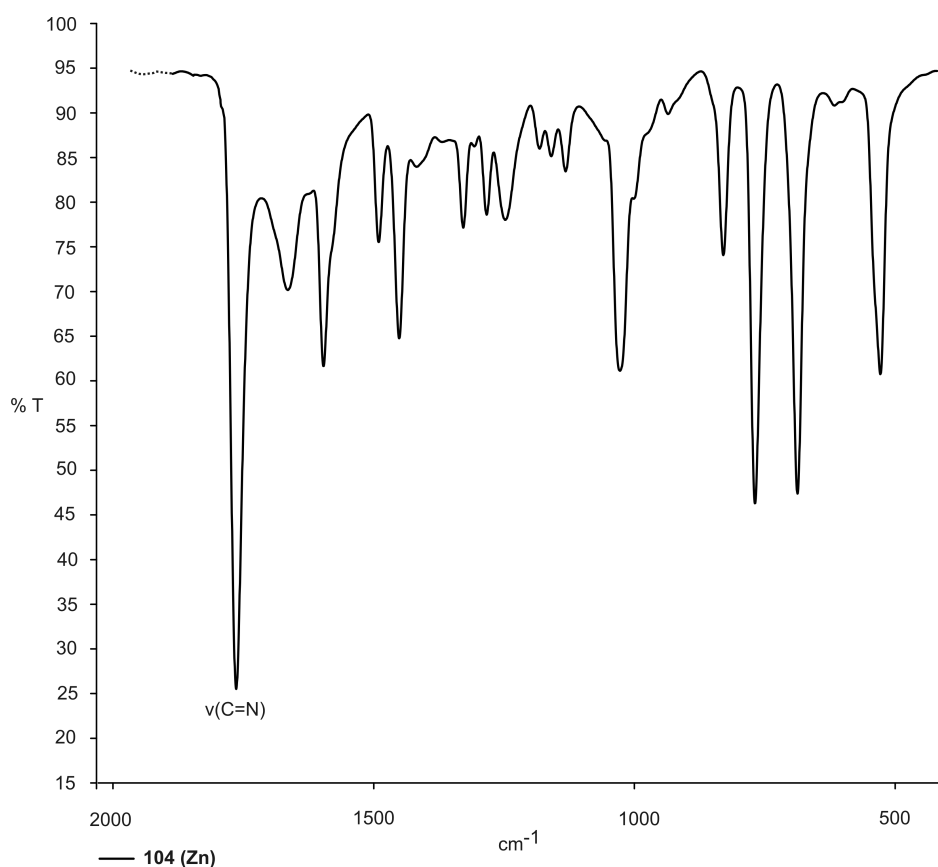
### 2.2.3.2. Spektroskopische Charakterisierung von **104** – **107**

Verbindungen **104** – **107** konnten durch die bereits bei der Darstellung vergleichbarer Zink(II)-Komplexe aufgezählten analytischen Routine-Methoden charakterisiert werden.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Experimente resultierten in den in Tabelle 2.3 zusammengefassten ausgewählten chemischen Verschiebungen des Liganden **g** und der Verbindungen **104** und **106**. Im Vergleich zum nicht koordinierten 2H-3-Phenyl-azirin (**g**) kann bei den Signalen des koordinierten **g** in **104** und **106** meist eine koordinationsinduzierte Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Bei beiden Verbindungen wurde aber auch eine Verschiebung zu hohem Feld detektiert. So zeigt im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum beispielsweise das quartäre Kohlenstoffatom des Phenylrings und ein aromatisches CH-Signal (**106**) eine Verschiebung zu hohem Feld (siehe Tabelle 2.3). Beide Liganden sind chemisch äquivalent, man erhält folglich einen Signalsatz

für beide Liganden im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum. Im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Solvolyseprodukte beider Komplexe lassen sich die charakteristischen Signale der Methoxy- und Ethoxyacetalgruppen, beispielsweise das quartäre Acetal-C-Atom bei 101.6 ppm (**105**) sowie der 2-Iminoethanaminbrücke, beispielsweise das quartäre Imin-C-Atom bei 179.1 ppm (**105**), identifizieren. Die IR-Spektren aller vier Komplexe **104** – **107** zeigen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ - bzw.  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zwischen  $3266\text{ cm}^{-1}$  und  $2834\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1764\text{ cm}^{-1}$  (**104**) und  $1767\text{ cm}^{-1}$  (**106**) mit der  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung der Azirin-Imindoppelbindung bzw. bei  $1663\text{ cm}^{-1}$  (**105**) und  $1664\text{ cm}^{-1}$  (**107**) mit der  $\delta(\text{NH}_2)$ -Schwingung des Chelatliganden. Der *Fingerprint*-Bereich eines typischen IR-Spektrums für *Bis*(2H-Aryl-azirin)-Komplexe ist im Falle von **104** in Abbildung 2.4 dargestellt.

**Tabelle 2.3:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **104,106** und **g** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ ).

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]	$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]			
	$\text{CH}_2$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{C}_q\text{Phenyl}$	$\text{CH}_{\text{Phenyl}}$	$\text{CH}_2$
<b>g</b>	1.69	165.3	125.1	128.7/129.2	19.2
<b>104</b>	2.35	166.8	122.0	135.9/132.5/132.3/129.5	21.9
<b>106</b>	2.33	165.8	122.0	136.0/132.7/129.6/122.0	21.8

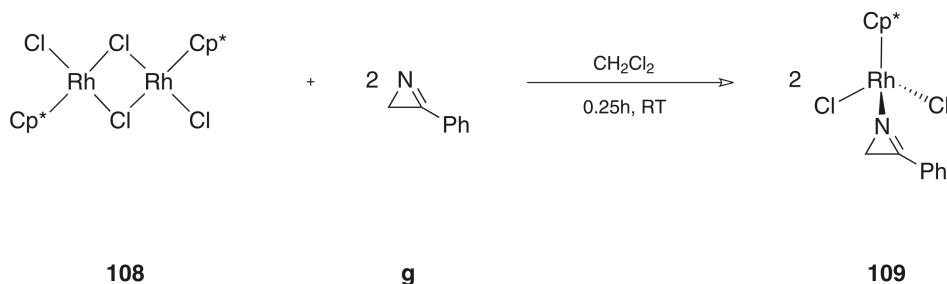


**Abbildung 2.4:** *Fingerprint*-Bereich des IR-Schwingungsspektrums von **104** mit der intensiven  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung.

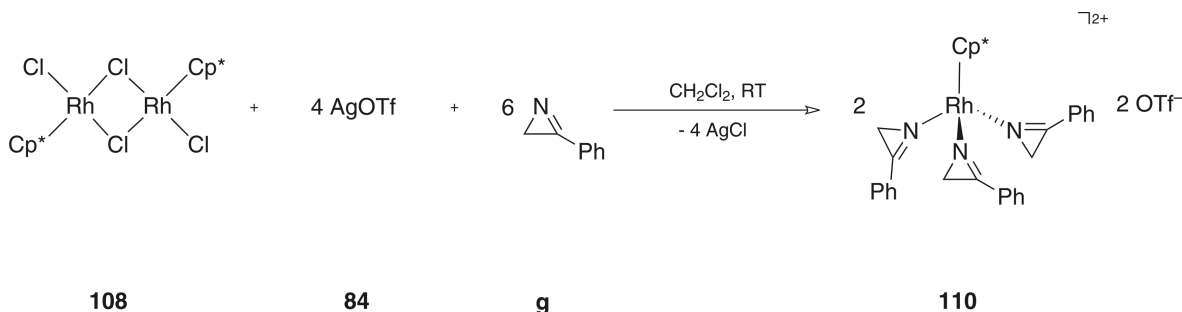
Massenspektrometrisch konnte keine der beiden Verbindung **104** und **106** in den verwendeten Modi DCI, DEI und FAB+ zweifelsfrei nachgewiesen werden. Vermutlich gehen im FAB+ Modus die Komplexe **104** und **106** mit dem Matrix-Material *m*-Nitrobenzylalkohol eine kovalente Verknüpfung unter Ringöffnung ein und können folglich nicht detektiert werden. Die Massenspektren der Solvolyseverbindungen **105** und **107** zeigten im FAB+ Modus Peaks, die den Komplex-Kationen unter Abspaltung eines Halogenido-Liganden zugeordnet werden können. Das Fragmentierungsmuster beider Verbindungen ist vom Zerfall der Acetalgruppe unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols geprägt.

#### 2.2.4. Darstellung von [Dichlorido-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(2H-3-phenyl-azirin)-rhodium(III)] (**109**) und [( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-tris(2H-3-phenyl-azirin)-rhodium(III)]bis(trifluormethansulfonat) (**110**)

Umsetzungen von 2H-3-Aryl-azirin-Liganden mit Rhodium(I)-Komplexen und Rhodium(II)-Salzen wurden erstmals von ALPER und kürzlich von NARASAKA zur Darstellung von substituierten Indolen verwendet.<sup>[250,252]</sup> Eine weitere interessante Ringöffnungsreaktion wurde ebenfalls von ALPER publiziert. In Anwesenheit von gelöstem  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  reagieren 2H-3-Aryl-azirine in einer CO-Atmosphäre zu offenkettigen Vinylisocyanaten.<sup>[253,254]</sup> 2H-Azirin-Rhodium(III)-Komplexe sind nach unserem Wissensstand bis dato, ausgenommen die nun folgenden Beispiele, nicht literaturbekannt.



**Schema 2.6:** Darstellung von [Dichlorido-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(2H-3-phenyl-azirin)-rhodium(III)] (**109**).



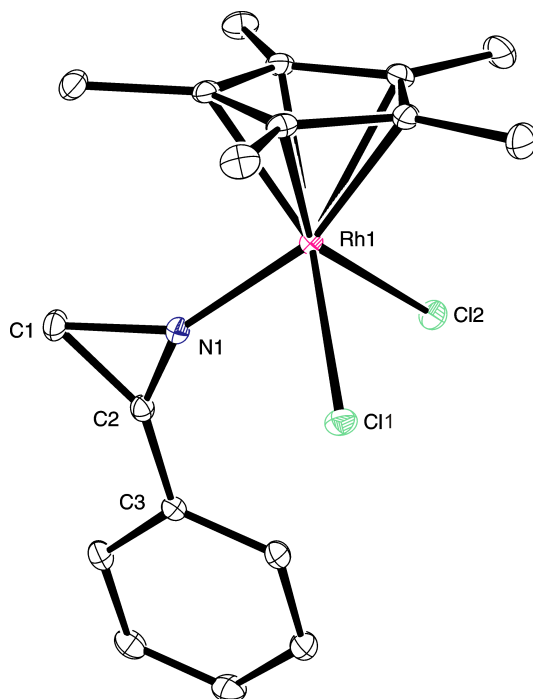
**Schema 2.7:** Darstellung von [( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)-tris(2H-3-phenyl-azirin)-rhodium(III)]bis(trifluormethansulfonat) (**110**).

Für die Darstellung von Verbindung **109** wird  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  (**108**) in trockenem Dichlormethan gemäß Schema 2.6 mit zwei Äquivalenten des Liganden **g** versetzt und 0.75 h bei

Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der braunrote Feststoff 12 h bei Raumtemperatur mit *n*-Heptan digeriert und die überstehende Lösung abpipettiert. Nach Umkristallisation aus einem Dichlormethan, *n*-Pentan Gemisch erhält man **109** als rotes, kristallines Pulver. Verbindung **109** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Zur Darstellung von Verbindung **110** wird  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  (**108**) gemäß Schema 2.7 in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit vier Äquivalenten Silbertriflat (**84**) versetzt. Die Suspension wird 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird Silberchlorid abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und mit sechs Äquivalenten 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) versetzt. Die Lösung wird maximal 20 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der ockerfarbene Feststoff in 15 mL *n*-Hexan 12 h bei RT digeriert. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Verbindung **110** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform, löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Beide Verbindungen sind solvolyseempfindlich gegenüber protischen Lösungsmitteln.

#### 2.2.4.1. Molekülstrukturen von **109** und **110**

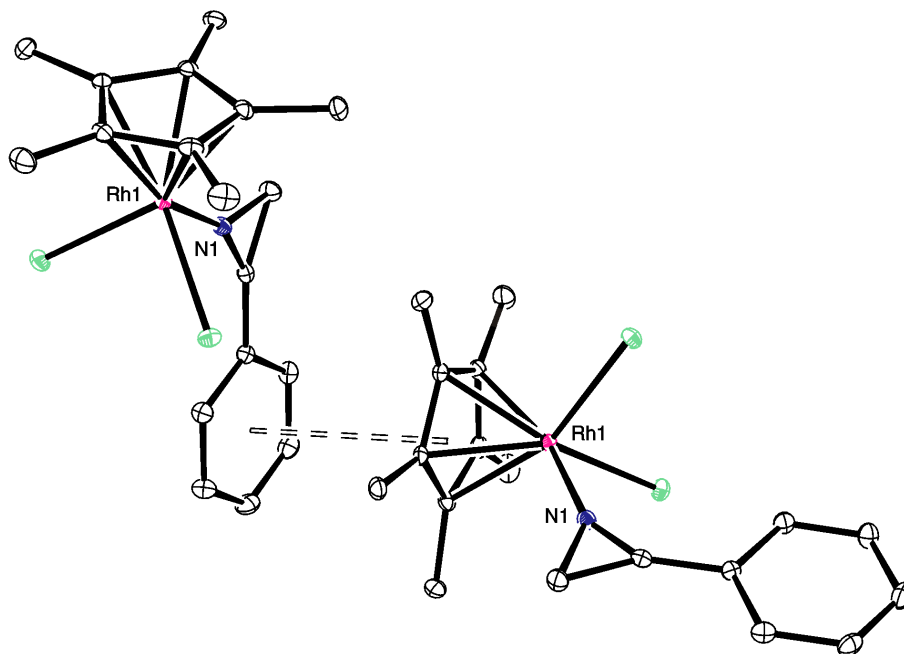
Verbindungen **109** und **110** kristallisieren als rote (**109**) bzw. gelbe (**110**) Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehören beide der Raumgruppen  $P2_1/c$  an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **109** und **110**. In den Abbildungen 2.5 – 2.8 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **109** und **110** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2.4 und 2.5 zusammengefasst.



**Abbildung 2.5:** Darstellung der Molekülstruktur von **109** im Kristall.

Verbindung **109** ist von einem Liganden **g**, zwei Chlorido-Liganden und einem  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden oktaedrisch koordiniert. Der Cp\*-Ligand besetzt üblicher-

weise drei Koordinationsstellen des Oktaeders. Die schwach verzerrte Oktaedergeometrie ist typisch für einkernige  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium(III)-Komplexe.<sup>[90,208]</sup>



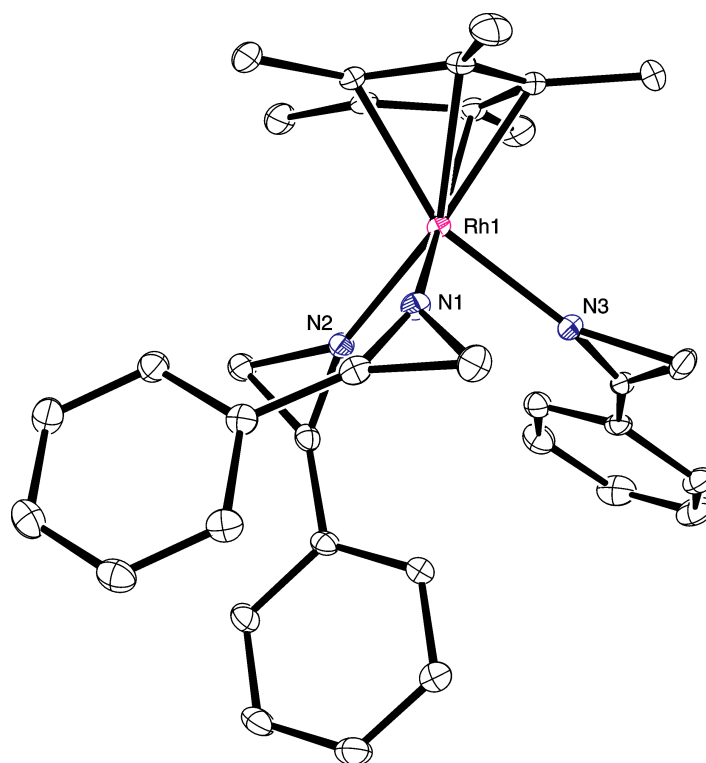
**Abbildung 2.6:** Darstellung des *intermolekularen*  $\pi$ -Stacking von **109** im Kristall.

**Tabelle 2.4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **109**.

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]				
Rh1–N1	2.103(3)	Rh1–C11	2.129(3)	N1–Rh1–Cl1	87.72(7)	C2–N1–Rh1	152.3(2)
Rh1–Cl1	2.3899(9)	N1–C1	1.526(4)	N1–Rh1–Cl2	87.22(7)	C1–N1–C2	62.2(2)
Rh1–Cl2	2.4211(10)	N1–C2	1.255(4)	Cl1–Rh1–Cl2	90.94(3)	N1–C1–C2	49.72(18)
Rh1–C9	2.145(3)	C1–C2	1.456(4)	C10–Rh1–Cl1	90.25(9)	N1–C2–C1	68.0(2)
Rh1–C10	2.160(3)	C2–C3	1.451(4)	C1–N1–Rh1	145.2(2)	C1–C2–C3	148.0(3)

Die von den Liganden mit dem Rhodium(III)-Zentrum eingeschlossenen Bindungswinkel, wie z. B. N1–Rh1–Cl1 ( $87.72(7)^\circ$ ), weichen geringfügig vom idealen Winkelmass eines Oktaeders ab. Die Azirindreiringebene des Liganden **g** steht mit einem Winkel von  $80.03^\circ$  zur Ebene des  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, liegt aber mit einem Winkel von  $4.86^\circ$  nahezu coplanar zur Ebene des Phenylrings in 2-Position. Die Phenylringebene von **g** bildet im Kristall zudem ein *intermolekulares*  $\pi$ -Stacking zum elektronenärmeren, aromatischen  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden eines benachbarten Komplexes aus (siehe Abbildung 2.6). Die beiden Ringebenen stehen mit einem Winkel von  $8.58^\circ$  nahezu parallel zueinander. Die Schwerpunkte beider Ringe weisen einen Abstand von  $3.748 \text{ \AA}$  auf. Sowohl Abstand beider Ringschwerpunkte als auch Winkel beider Ebenen ist in Übereinstimmung mit literaturbekannten  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen metallorganischer Verbindungen.<sup>[255]</sup> Die Bindungsgeometrie des ungesättigten Dreirings ist mit Bindungswinkeln wie z. B. C2–C1–N1 mit  $49.72(18)^\circ$ , deutlich stärker verzerrt als bei den vorher diskutierten Komplexen des gesättigten Aziridin-Liganden **d**. Die Rh–N-, Ru–C- und Ru–Cl- sowie die C–C-Bindungslängen



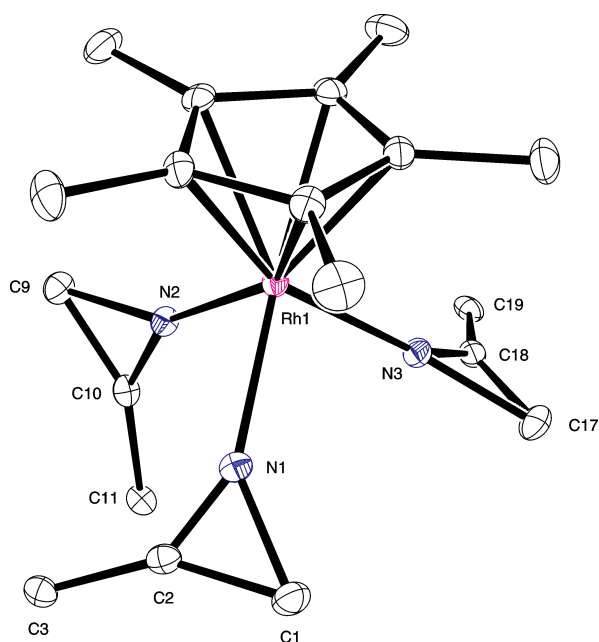


**Abbildung 2.7:** Darstellung der Molekülstruktur von **110** im Kristall (ein Dichlormethanmolekül und zwei Trifluormethansulfonat-Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

innerhalb des  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter ähnlicher  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Aziridin-Rhodium(III)-Komplexe.<sup>[90]</sup> Verbindung **110** ist von drei Liganden **g** und einem  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden oktaedrisch koordiniert. Verbindung **110** zeigt ebenfalls nur geringe Abweichungen von einer idealen Oktaedergeometrie. Exemplarisch hierfür ist der N2–Rh1–N3 Winkel mit einem nahezu idealen Oktaederwinkel von  $89.00(11)^\circ$ . Die Dreiringebenen der Liganden **g** stehen mit Winkeln von  $29.91^\circ$ ,  $47.56^\circ$  und  $85.63^\circ$  zur Ebene des  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und liegen nahezu coplanar zur Ebene der Phenylringe.

Die entsprechenden Winkel betragen in einem Fall  $5.25^\circ$ , in den beiden anderen aufgrund zunehmender sterischer Hinderung  $11.57^\circ$  und  $22.51^\circ$ . Betrachtet man die räumliche Anordnung der beiden Phenylsubstituenten von **g** an den Dreiringen der Stickstoffatomen N1 und N2, fällt wieder deren annähernd parallele Lage mit einem Winkel von  $14.23^\circ$  zueinander auf. Auch hier muss von einer bindenden *intramolekularen*  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkung ausgegangen werden. Die Schwerpunkte beider Phenylsubstituenten liegen im Abstand von  $4.023 \text{ \AA}$  zueinander (siehe Abbildung 2.10). Vermutlich führt die Koordination des Liganden **g** am Rhodium(III)-Zentrum zu einer Verarmung an Elektronendichte im Phenylring, womit ein sogenanntes *plane to plane*  $\pi$ -Stacking begünstigt wird.<sup>[255]</sup> Die drei ungesättigten Dreiringe von **110** sind wie bei **109** mit Bindungswinkeln wie beispielsweise N1–C1–C2 mit  $49.5(2)^\circ$  deutlich stärker verzerrt als bei den bisher diskutierten Komplexen des Aziridin-Liganden **d**. Im Vergleich mit den Bindungswinkeln von Verbindung **109** sind keine nennenswerten Unterschiede festzustellen. Die Rh–N-, Ru–C- und Ru–Cl- sowie die C–C-Bindungslängen innerhalb des  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind vergleichbar mit denen der von BOBKA dargestellten

$\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Aziridin-Rhodium(III)-Komplexe.<sup>[90,208]</sup>



**Abbildung 2.8:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **110** im Kristall – Phenylringe der Liganden **g**, ein Dichlormethanmolekül und zwei Trifluormethansulfonat-Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 2.5:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **110**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Rh1–N1	2.108(3)	C2–C3	1.450(5)	N1–Rh1–N2	84.25(11)	C17–N3–Rh1	145.7(2)
Rh1–N2	2.089(3)	N2–C9	1.530(4)	N1–Rh1–N3	87.17(11)	C1–N1–C2	62.3(3)
Rh1–N3	2.107(3)	N2–C10	1.259(4)	N2–Rh1–N3	89.00(11)	N1–C1–C2	49.5(2)
Rh1–C25	2.146(4)	C9–C10	1.468(5)	N1–Rh1–C27	95.86(13)	N1–C2–C1	68.1(3)
N1–C1	1.535(5)	N3–C17	1.535(4)	C1–N1–Rh1	146.0(2)	C1–C2–C3	149.3(4)
N1–C2	1.258(5)	N3–C18	1.257(4)	C2–N1–Rh1	149.3(3)	C10–N2–C9	62.6(2)
C1–C2	1.465(5)	C17–C18	1.466(5)	C9–N2–Rh1	145.3(2)	C18–N3–C17	62.4(2)

#### 2.2.4.2. Spektroskopische Charakterisierung von **109** und **110**

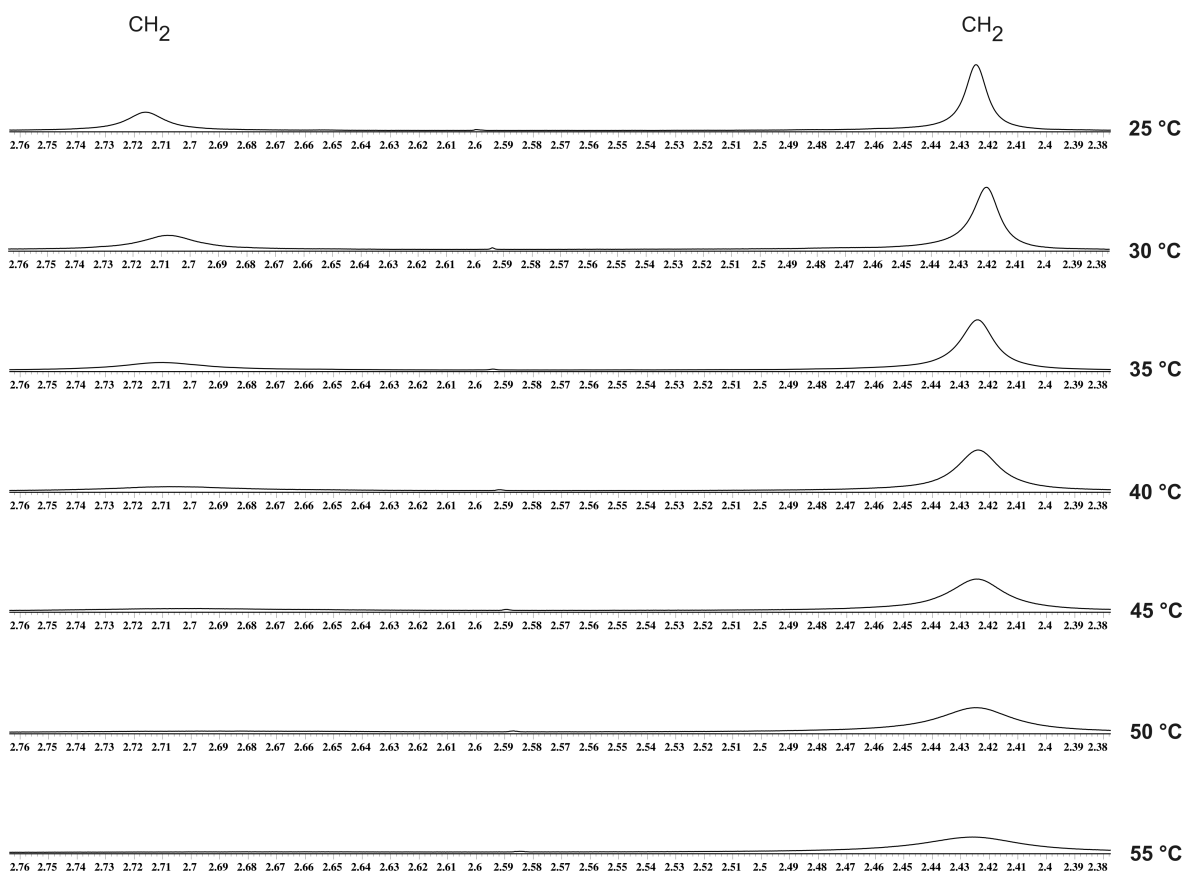
Die Verbindungen **109** und **110** konnten durch analytische Routine-Methoden charakterisiert werden.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopische Experimente resultierten in den in Tabelle 2.6 zusammengefassten ausgewählten chemischen Verschiebungen für den Liganden **g** und die Verbindungen **109** und **110**. Im Vergleich zum nicht koordinierten 2H-3-Phenyl-azirin (**g**) kann bei den Signalen in beiden Verbindungen ein Trend hin zu koordinationsinduzierter Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Eine Ausnahme bilden die quartären Kohlenstoffatome des Phenylrings von Verbindung **110** im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum, die bis zu  $-4.3$  ppm zu hohem Feld verschoben sind, was vermutlich auf die *intramolekulare*  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkung von zwei der drei Azirin-Liganden zurückzuführen ist. Ein weiterer Indikator für die Azirinkoordination ist die Verschiebung der Methylenringprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zu tiefem Feld. Wie bereits für den festen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse von **110** nachgewiesen (siehe Abbildung 2.10), kann das *intramolekulare*  $\pi$ -Stacking auch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum

detektiert werden. Es werden zwei Signale für die Protonen der Azirinmethylengruppe mit einem Integralverhältnis von eins zu zwei für die drei koordinierten Azirin-Liganden **g** beobachtet (siehe Abbildung 2.9). Wird das NMR-Experiment in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt, werden ebenfalls zwei Signale für die Methylenprotonen beobachtet, allerdings zeigen beide Signale das umgekehrte Integralverhältnis.

**Tabelle 2.6:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **109**, **110** und **g** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ ).

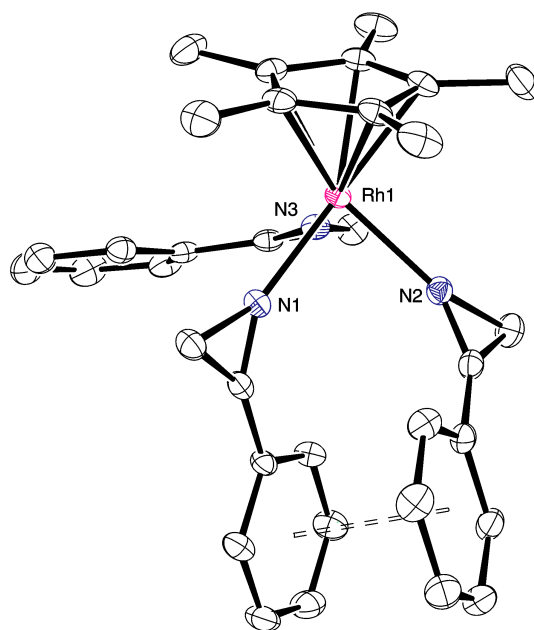
$^1\text{H}$ NMR [ppm]	$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]					
	Vbdg.	$\text{CH}_2$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{C}_q\text{Phenyl}$	$\text{CHPhenyl}$	$\text{CH}_2$
<b>g</b>		1.69	165.3	125.1	129.2/128.7	19.2
<b>109</b>		1.88	165.7	130.6	133.5/129.2/129.2	19.5
<b>110</b>		2.68/2.41	171.4/169.4	121.3/120.8	136.8 – 129.0	21.4/21.3

In Temperatur-abhängigen  $^1\text{H}$  NMR-Experimenten konnte bei Erhöhung in  $5^\circ\text{C}$  Intervallen von  $25^\circ\text{C}$  auf  $55^\circ\text{C}$  das Verschwinden des kleineren Signals unter Verbreiterung des zweiten Signals beobachtet werden. Das  $\pi$ -Stacking wird durch die zugeführte thermische Energie aufgehoben, es wird nur noch eine breite Resonanz für alle drei Liganden detektiert. Wird die Messtemperatur wieder verringert, bildet sich die  $\pi$ -Wechselwirkung erneut aus, und das Ausgangsspektrum wird erhalten.



**Abbildung 2.9:**  $^1\text{H}$  NMR-Signale der drei 2H-Azirin-Methylengruppen von **110** gemessen bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  –  $55^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

Die IR-Spektren der beiden 2*H*-Azirin-Komplexe zeigen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zwischen  $3086\text{ cm}^{-1}$  und  $2907\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1769\text{ cm}^{-1}$  (**109**) und  $1765\text{ cm}^{-1}$  (**110**) mit der  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung der Imindoppelbindung, vergleichbar mit den IR-Spektren der 2*H*-Azirin-Zink(II)-Komplexe **104** und **106**. Ferner zeigt das IR-Spektrum von Verbindung **110** die für Triflat-Anionen typischen Banden. Zwei wenig intensive Banden bei  $769\text{ cm}^{-1}$  und  $573\text{ cm}^{-1}$  können der symmetrischen bzw. antisymmetrischen  $\delta$ -Schwingung des  $\text{CF}_3$ -Substituenten zugeordnet werden. Eine relativ intensive Absorption einer  $\text{SO}_3$ -Deformationsschwingung wird bei  $637\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Bei  $1161\text{ cm}^{-1}$  und  $1031\text{ cm}^{-1}$  werden die asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe beobachtet. Die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe können den Banden bei  $1266\text{ cm}^{-1}$  und  $1224\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung von Ammoniumtriflat.<sup>[210]</sup> Massenspektrometrisch konnten beide Verbindungen im FAB+ Modus charakterisiert werden. Das Fragmentierungsmuster beider Verbindungen ist von der Abspaltung der Chlorido- und Azirin-Liganden aber auch von Triflat-Gegenionen geprägt.

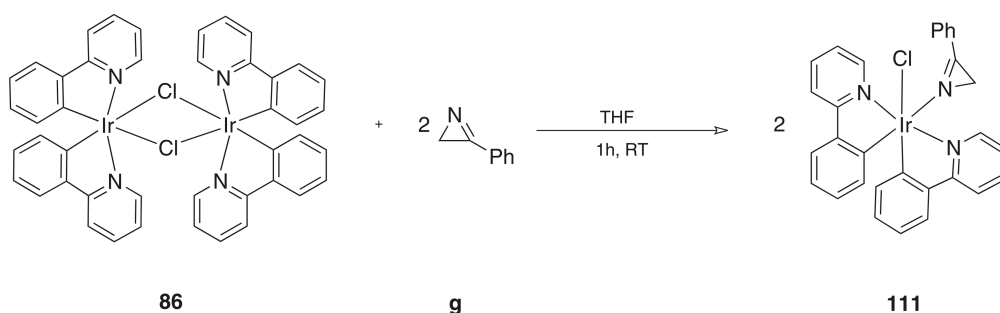


**Abbildung 2.10:** Darstellung des *intramolekularen*  $\pi$ -Stacking von **110** im Kristall.

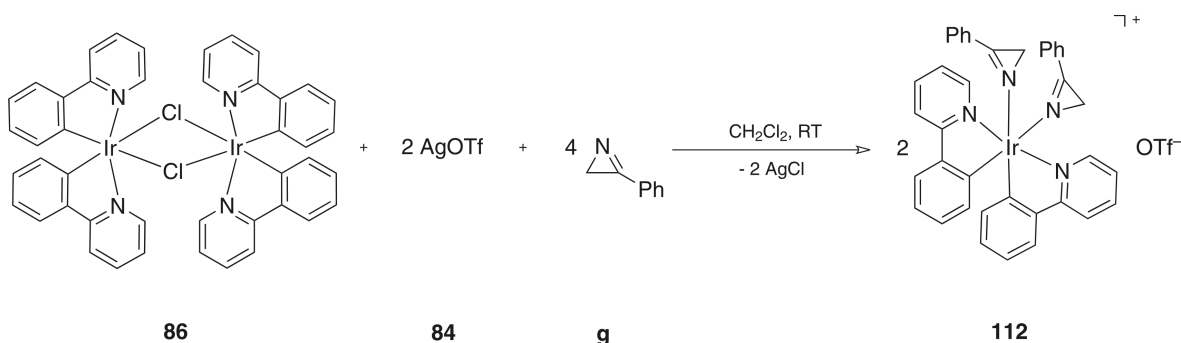
### 2.2.5. Darstellung von [Chlorido-(2*H*-3-phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (111) und [Bis(2*H*-3-Phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)]trifluormethansulfonat (112)

Umsetzungen von 2*H*-3-Aryl-azirin-Liganden mit Iridium-Komplexen sind nach unserem Wissen bis dato nicht literaturbekannt. Für die Darstellung von Verbindung **111** wird Bis[Chlorido-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (**86**) in trockenem THF gemäß Schema 2.8 mit zwei Äquivalenten des Liganden **g** umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Reinigung durch Digerieren in *n*-Hexan erhält man einen gelben Feststoff. Verbindung **111** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich.

Zur Darstellung von Verbindung **112** wird Bis[Chlorido-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (**86**) in 20 mL Dichlormethan gelöst und gemäß Schema 2.9 mit Silbertriflat (**84**) versetzt. Die Suspension wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird Silberchlorid abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und mit vier Äquivalenten 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) versetzt. Die Lösung wird maximal 20 min bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der gelbe Feststoff in 15 mL *n*-Hexan 12 h bei RT digeriert. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Verbindung **112** ist in polaren Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Chloroform löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber nahezu unlöslich. Beide Verbindungen sind solvolyseempfindlich gegenüber protischen Lösungsmitteln.



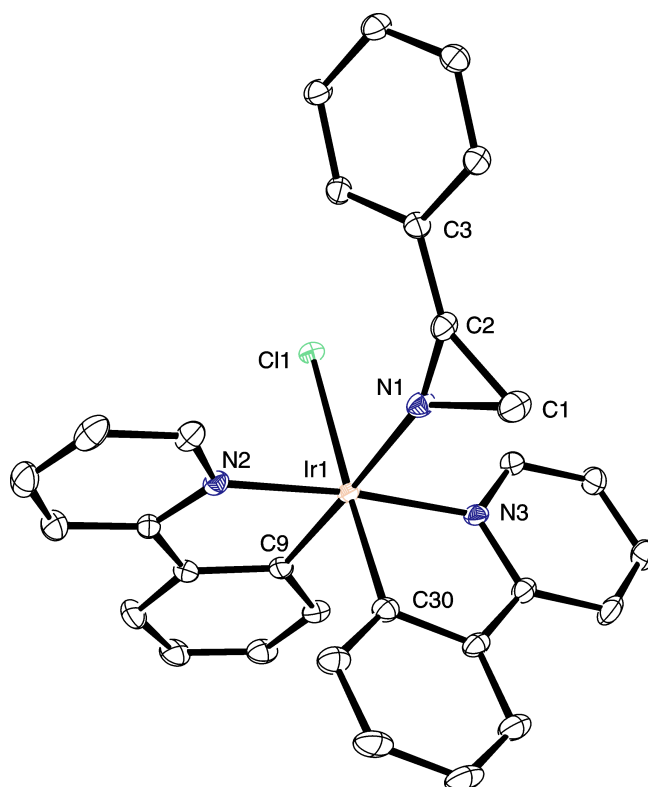
**Schema 2.8:** Darstellung von [Chlorido-(2*H*-3-phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (**111**).



**Schema 2.9:** Darstellung von [Bis(2*H*-3-Phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)]trifluormethansulfonat (**112**).

### 2.2.5.1. Molekülstrukturen von **111** und **112**

Verbindungen **111** und **112** kristallisieren als gelbe Blöcke (**111**) bzw. Stäbchen (**112**) in einer orthorhombischen bzw. monoklinen Elementarzelle und gehören der chiralen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (**111**) und der Raumgruppe  $C2/c$  (**112**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **111** und **112**. In Abbildung 2.11 sind die Molekülstrukturen von Verbindung **111** und **112** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 zusammengefasst. Die Struktur der Iridium(III)-Komplexe **111** und **112** ist schwach verzerrt oktaedrisch. Das Iridium(III)-Zentrum von **111** ist von zwei anionischen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Chelatliganden, einem Chlorido- und einem 2*H*-3-Phenyl-aziridin-Liganden (**g**) koordiniert. Einer der beiden, über das Pyridin-N- und ein deprotoniertes Phenyl-C-Atom koordinierten 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ist in der äquatorialen Ebene angeordnet, während der zweite Ligand eine apikale und eine äquatoriale Koordinationsstelle besetzt. Die Ebenen der beiden Chelatliganden stehen mit  $85.97^\circ$  nahezu senkrecht zueinander. Die verbleibenden apikalen und äquatorialen Koordinationsstellen sind von einem Chlorido-Liganden und dem 2*H*-Azirin-Liganden **g** besetzt. Der  $\kappa\text{N}-\text{Ir}1-\kappa\text{C}$  Bindungswinkel, wie z. B. N2–Ir1–C9 mit  $80.4(2)^\circ$ , ist im Vergleich zu den Bindungswinkeln außerhalb des Chelatliganden, wie z. B. N1–Ir1–Cl1 mit  $88.47(12)^\circ$ , durch die nur geringe Winkelspannung dieses Chelatfünfrings leicht verkleinert. Die Torsionswinkel der Chelatliganden betragen lediglich  $1.12^\circ$  und  $2.49^\circ$ . Die 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden von Verbindung **111** liegen somit nahezu planar in der entsprechenden Ebene des Komplexes. Die Ebene des Azirindreirings von koordiniertem **g** ist zur entsprechenden äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes (N2, N3, C30, Cl1 und Ir1) mit  $79.72^\circ$  abgewinkelt. Die Bindungslängen und Winkel des Liganden **g** sind vergleichbar mit den Bindungsparametern des zuvor diskutierten Rhodium(III)-Komplexes **109**. Wie zu erwarten war, ist die Bindungsgeometrie des ungesättigten Dreirings mit Bindungswinkeln, wie z. B. C2–C1–N1 mit  $49.7(3)^\circ$ , deutlich stärker verzerrt als bei den bisher diskutierten Komplexen des gesättigten Aziridin-Liganden **d**. Die Ir–N-, Ir–C- und Ir–Cl- sowie die C–C-Bindungslängen innerhalb des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden sind vergleichbar mit den Bindungslängen der zuvor diskutierten Aziridin-Komplexe **87** und **88**. Die Ir1–N-Bindungslänge des  $sp^2$ -hybridisierten N-Atoms des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ist etwas kürzer als die des ebenfalls  $sp^2$ -hybridisierten 2*H*-Azirin-N-Atoms. Der kationische Komplex **112** ist von zwei Liganden **g** und zwei anionischen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Chelatliganden oktaedrisch koordiniert. Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein Trifluormethansulfonat-Anion. Die Ligandenkonfiguration ist vergleichbar mit der von **111**. Einer der beiden über das Pyridin-N- und Phenyl-C-Atom koordinierten 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden liegt wieder in der äquatorialen Ebene, während der zweite Ligand eine apikale und äquatoriale Koordinationsstelle verbrückt. Die Ebenen der beiden Chelatliganden stehen mit  $88.91^\circ$  nahezu senkrecht zueinander. Die verbleibenden Koordinationsstellen sind von zwei 2*H*-3-Phenyl-azirin-Liganden **g** besetzt. Der Bindungswinkel der aromatischen Chelatliganden, wie z. B. N3–Ir1–C17 mit  $80.35(19)^\circ$ , ist im Vergleich zu den Bindungswinkeln außerhalb des Chelatliganden, wie z. B. N1–Ir1–N2 mit  $87.53(15)^\circ$ , wie in **111** leicht verkleinert. Die Torsionswinkel der Chelatliganden betragen wiederum  $2.26^\circ$  und  $3.46^\circ$  und unterscheiden sich kaum von denen in **111**.



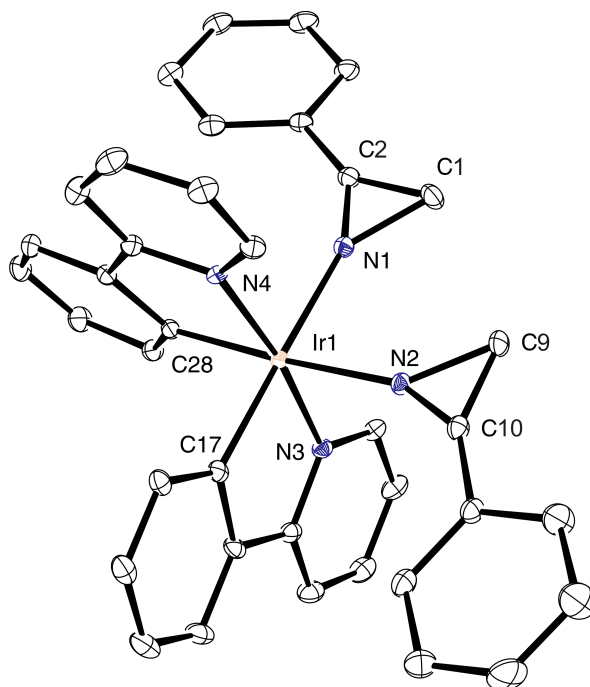
**Abbildung 2.11:** Darstellung der Molekülstruktur von **111** im Kristall (ein Dichlormethanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 2.7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **111**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ir1–N1	2.119(4)	N1–C1	1.544(7)	N1–Ir1–N2	98.34(19)	N3–Ir1–C30	80.76(19)
Ir1–N2	2.030(4)	N1–C2	1.272(7)	N2–Ir1–N3	174.35(17)	C1–N1–Ir1	138.7(3)
Ir1–N3	2.048(4)	C1–C2	1.481(8)	N1–Ir1–N3	86.07(17)	C2–N1–Ir1	158.2(4)
Ir1–C9	2.013(5)	C2–C3	1.436(7)	N1–Ir1–Cl1	88.47(12)	C1–N1–C2	62.6(4)
Ir1–C30	1.999(5)	-	-	N2–Ir1–Cl1	86.59(11)	N1–C1–C2	49.7(3)
Ir1–Cl1	2.4874(12)	-	-	N2–Ir1–C9	80.4(2)	N1–C2–C1	67.7(4)

Die 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden von Verbindung **112** sind somit nahezu planar in der entsprechenden Ebene des Komplexes angeordnet. Die Ebenen der Azirindreiringe sind mit 82.25° bzw. 83.26° zur entsprechenden äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes abgewinkelt. Die Winkel der Azirindreiringebenen von Verbindung **112** zu den Ebenen der Phenylringe weichen mit Winkeln von 6.83° und 19.77° deutlich voneinander ab. Ein Ligand ist aufgrund des sterischen Anspruchs der an das Ir1 koordinierten Liganden deutlich stärker abgewinkelt. In Übereinstimmung mit dem sterischen Anspruch der 2*H*-Azirin- und 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden, wird eine deutlich geringere Abwinkelung der Ebenen des Liganden **g** in Verbindung **111** mit 6.41° gemessen. Die Bindungslängen und -winkel des Liganden **g** sind vergleichbar mit den analogen Bindungsparametern des zuvor diskutierten *Tris*(Azirin)-Rhodium(III)-Komplexes **110**. Die ungesättigten Dreiringe von **112** mit Bindungswinkeln, wie z. B. N2–C9–C10 mit 49.8(3)°, weisen eine deutlich stärkere Verzerrung als

bei den bisher diskutierten Komplexen des gesättigten Aziridin-Liganden **d** auf. Die Ir–N-, Ir–C- sowie die C–C-Bindungslängen innerhalb des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden sind vergleichbar mit den Bindungslängen der zuvor diskutierten Aziridine-Komplexe **87** und **88** sowie literaturbekannter Komplexe.<sup>[211]</sup> Die Ir1–N-Bindungslängen der  $sp^2$ -hybridisierten N-Atome des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden sind kürzer als die der 2H-Azirin-N-Atome.



**Abbildung 2.12:** Darstellung der Molekülstruktur von **112** im Kristall (drei Dichlormethanmoleküle und ein Trifluormethansulfonat-Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **112**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ir1–N1	2.122(4)	C1–C2	1.461(7)	N1–Ir1–N2	87.53(15)	C1–N1–Ir1	140.8(3)
Ir1–N2	2.117(4)	N2–C9	1.532(6)	N1–Ir1–N3	88.70(15)	C2–N1–Ir1	157.3(3)
Ir1–N3	2.045(4)	N2–C10	1.264(6)	N1–Ir1–N4	96.68(15)	C1–N1–C2	61.7(3)
Ir1–N4	2.042(4)	C9–C10	1.464(7)	N2–Ir1–N3	97.59(15)	N1–C1–C2	49.8(3)
Ir1–C17	2.007(5)	C2–C3	1.430(7)	N2–Ir1–N4	88.61(15)	N1–C2–C1	68.5(3)
Ir1–C28	1.994(4)	C10–C11	1.449(7)	N3–Ir1–N4	171.98(14)	C9–N2–C10	62.3(3)
N1–C1	1.544(6)	-	-	N3–Ir1–C17	80.35(19)	N2–C9–C10	49.8(3)
N1–C2	1.268(6)	-	-	N4–Ir1–C28	80.57(18)	N2–C10–C9	67.9(3)



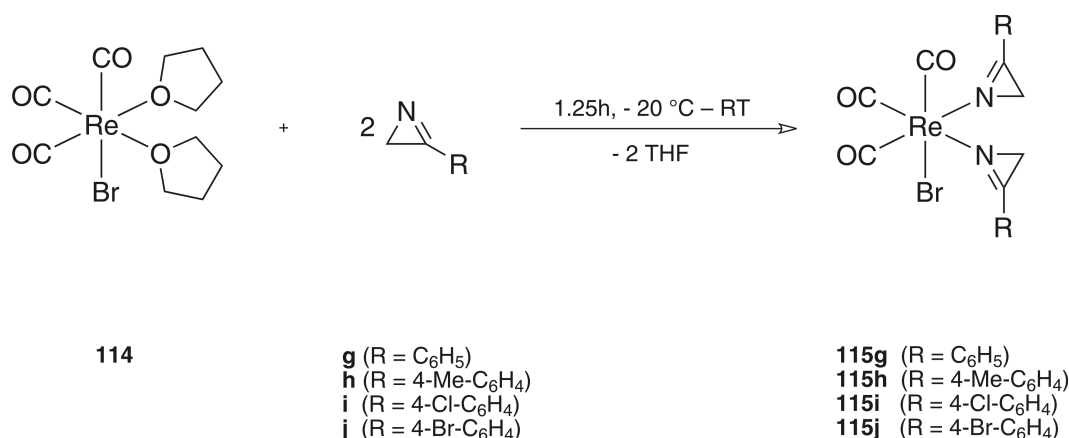
### 2.2.5.2. Spektroskopische Charakterisierung von **111** und **112**

Die Verbindungen **111** und **112** konnten durch analytische Routine-Methoden charakterisiert werden. Im Vergleich zum nicht koordinierten 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) kann bei den Signalen in den Verbindungen **111** und **112** nicht nur koordinationsinduzierte Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Die im Allgemeinen bei koordinierten 2*H*-3-Aryl-azirin-Liganden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum beobachtete Verschiebung der Methylen-signale des Dreirings zu tiefem Feld kann auch hier bei beiden Signalen von **112** beobachtet werden. Bei Verbindung **111** hingegen wird im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine Verschiebung zu hohem Feld detektiert. Ein Grund hierfür liegt vermutlich in der bereits bei einer Methylgruppe und einem Signal der Aziridinmethylengruppe von **88** beobachteten Abschirmung der Protonen durch die  $\pi$ -Elektronenwolke des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. Man beobachtet ein einzelnes Singulett-Signal im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und ebenfalls ein Signal im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum für die Methylenprotonen bzw. das Methylen-Kohlenstoffatom von Verbindung **111**. Bei Verbindung **112** wird für beide Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ein gemeinsames Signal beobachtet. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum werden zwei Dublett-Signale mit einer  $^2J$  Kopplungskonstanten von 7.5 Hz für die vier Methylenprotonen beobachtet. Wie auch in der Molekülstruktur von Verbindung **112** zu erkennen ist, sind die auf verschiedenen Seiten der Dreiringebene liegenden Protonen nicht chemisch äquivalent und koppeln somit zum gegenüberliegenden Proton. Ferner ist die Rotation der beiden Azirin-Liganden um die Ir–N-Achse durch den sterischen Anspruch der Phenylringe sowie der zwei 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden stark eingeschränkt. Wie bereits bei **87** und **88** weisen die zwei 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ein intensives Kopplungsmuster innerhalb der aromatischen Protonen mit  $^3J$ ,  $^4J$  und  $^5J$  Kopplungen auf. Bemerkenswert ist dabei die Bandbreite der Protonensignalverschiebungen der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. So konnten z. B. im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **111** die Signale des Pyridinsubstituenten bei bis zu 9.96 ppm weit zu tiefem Feld verschoben detektiert werden. Konträr dazu werden die Signale der anionischen Phenylsubstituenten durch die vergleichsweise hohe Elektronendichte abgeschirmt bei bis zu 6.23 ppm verschoben detektiert. Die IR-Spektren der beiden 2*H*-Azirin-Komplexe **111** und **112** zeigen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zwischen  $3215\text{ cm}^{-1}$  und  $2868\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1760\text{ cm}^{-1}$  (**111**) und  $1759\text{ cm}^{-1}$  (**112**) mit der intensiven  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung der Imindoppelbindung. Ähnlichen Werte wurden bereits bei den zuvor diskutierten Zink(II)- und Rhodium(III)-Komplexen **104**, **106**, **109** und **110** beobachtet. Außerdem können im IR-Spektrum von **112** die für Triflat-Anionen typischen Banden beobachtet werden. Zwei schwache Banden bei  $763\text{ cm}^{-1}$  und  $572\text{ cm}^{-1}$  werden der symmetrischen bzw. antisymmetrischen  $\delta$ -Schwingung des  $\text{CF}_3$ -Substituenten zugeordnet. Eine relativ intensive Bande kann bei  $638\text{ cm}^{-1}$  einer  $\text{SO}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Bei  $1153\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  werden die asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe beobachtet. Die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe können den Banden bei  $1264\text{ cm}^{-1}$  und  $1225\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die Bandenzuordnung erfolgte durch Vergleich mit der schwingungsspektroskopischen Analyse von Ammoniumtriflat.<sup>[210]</sup> Massenspektrometrisch konnten beide Komplexe im FAB+ Modus charakterisiert werden. Das Fragmentierungsmuster beider Verbindungen ist von der Abspal-

tung der Chlorido- und Azirin-Liganden **g** im Falle von **111** bzw. des Triflat-Gegenionen und der Azirin-Liganden **g** im Falle von **112** geprägt.

### 2.2.6. Darstellung von *fac*-[Bis(2H-3-Aryl-azirin)-bromido-tricarbonyl-rhenium(I)] (**115g** – **115j**)

Reaktionen von 2H-3-Aryl-azirin-Liganden mit metallorganischen Rhenium(I)-Komplexen sind nach unserem Wissensstand mit Ausnahme der folgenden Verbindungen, nicht literaturbekannt. Umsetzungen dieser Ligandenklasse mit anderen Übergangsmetallen im Hinblick auf Umlagerungsreaktionen oder Carbonylinsertionen sind in einer Vielzahl von Publikationen dokumentiert.<sup>[247,248,252–254,256]</sup> Zur Darstellung der Komplexe **115g** – **115j** wird [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**) in 20 mL trockenem THF 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Substitutionsreaktion unter zweifacher Carbonylabspaltung wird IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz hin untersucht, anschließend auf –20 °C gekühlt und gemäß Schema 2.10 mit zwei Äquivalenten 2H-3-Aryl-azirin **g** – **j** versetzt und 0.75 h gerührt. Man lässt auf RT erwärmen und weitere 0.5 h rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf die Hälfte reduziert und 40 – 50 mL trockenes *n*-Heptan werden zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit trockenem *n*-Heptan gewaschen. Das zurückbleibende beige bis gelbe Pulver wird im ÖPV getrocknet.



**Schema 2.10:** Darstellung von *fac*-[Bis(2H-3-Aryl-azirin)-bromido-tricarbonyl-rhenium(I)] (**115g** – **115j**).

#### 2.2.6.1. Molekülstrukturen von **115g** – **115j**

Die Verbindungen **115g** – **115j** kristallisieren als farblose bzw. gelbe Plättchen (**115h**, **115j**) oder gelbe Blöcke (**115g**, **115i**) in einer triklinen bzw. monoklinen Elementarzelle und gehören den Raumgruppen  $P\bar{1}$  (**115g** – **115i**) und  $C2/c$  (**115j**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan-Lösungen von **115g** – **115j**. In den Abbildungen 2.13 und 2.14 sind die Molekülstrukturen der Komplexe **115g** – **115j** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 2.10 zusammengefasst. Die Rhenium(I)-Komplexe **115g** – **115j** besitzen eine schwach verzerrte oktaedrische Struktur. Die Rhenium(I)-Zentren von **115g** – **115j** sind facial von drei Carbonyl-Liganden sowie einem Bromido- und zwei äquatorial koordinierten 2H-Aryl-azirin-Liganden **g** – **j** koordiniert. Die

äquatoriale Ebene der Komplexe **115g** – **115j** wird durch zwei 2H-Aryl-azirin-Liganden und zwei gegenüberliegende Carbonyl-Liganden definiert. Beide apikalen Positionen werden durch einen Bromido- und Carbonyl-Liganden besetzt. Die Bindungswinkel, wie z. B. N1–Re1–N2 der hier diskutierten Komplexe, liegen im Bereich von  $82.1(3)^\circ$  –  $85.0(2)^\circ$  und weichen somit etwas von  $90^\circ$  ab. Die Ebenen der Azirindreiringe von **g** – **j** sind unterschiedlich stark zur o. g. äquatorialen Ebene der oktaedrischen Komplexe ( $\Delta_1$ ) abgewinkelt (siehe Tabelle 2.9). Darüber hinaus sind in Tabelle 2.9 die Winkel der Azirindreiringebenen zu den Arylringebenen ( $\Delta_2$ ) angegeben.

**Tabelle 2.9:** Winkel der Dreiringebenen zur äquatorialen Oktaederebene ( $\Delta_1$ ) und den Phenylringebenen ( $\Delta_2$ ) von **115g** – **115j**.

Vbdg.	$\Delta_1$	$\Delta_2$
<b>115g</b>	9.63/32.32	4.27/10.10
<b>115h</b>	36.86/40.25	9.73/15.90
<b>115i</b>	22.57/32.10	0.94/8.31
<b>115j</b>	34.04/45.97	11.27/17.28

**Tabelle 2.10:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **115g** – **115j**.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]						
Vbdg.	Re1–N1	Re1–N2	Re1–Br1	Re1–CO <sub>Br</sub>	Re1–CO <sub>Az</sub>	
<b>115g</b>	2.150(10)	2.145(10)	2.6145(17)	1.957(14)	1.906(14)/1.928(14)	
<b>115h</b>	2.137(5)	2.151(5)	2.6057(13)	1.983(8)	1.908(7)/1.921(7)	
<b>115i</b>	2.135(6)	2.148(5)	2.5850(12)	2.047(10)	1.915(7)/1.933(8)	
<b>115i</b>	2.142(9)	2.143(9)	2.5916(17)	2.070(13)	1.932(13)/1.939(12)	
Vbdg.	C–O <sub>Br</sub>	C–O <sub>Az</sub>	N1–C1	N1–C2	C1–C2	
<b>115g</b>	1.104(17)	1.115(16)/1.161(16)	1.535(15)	1.260(16)	1.456(17)	
<b>115h</b>	1.027(9)	1.149(8)/1.154(9)	1.521(8)	1.266(8)	1.458(9)	
<b>115i</b>	0.988(10)	1.139(9)/1.146(9)	1.525(10)	1.262(9)	1.445(10)	
<b>115i</b>	0.980(12)	1.125(12)/1.154(13)	1.518(12)	1.290(13)	1.467(15)	
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]						
Vbdg.	N1–Re1–N2	N1–Re1–Br1	CO–Re1–N1	C1–N1–C2	N1–C1–C2	N1–C2–C1
<b>115g</b>	84.2(4)	84.1(3)	175.4(5)	61.9(8)	49.7(7)	68.4(9)
<b>115h</b>	85.0(2)	84.03(13)	175.0(2)	62.3(4)	50.3(4)	67.4(5)
<b>115i</b>	83.5(2)	81.82(16)	174.3(3)	61.6(5)	50.2(4)	68.2(5)
<b>115j</b>	82.1(3)	86.7(2)	177.0(4)	62.4(7)	51.2(6)	66.4(8)

Die Winkel der beiden Ringebenen der Azirin-Liganden weichen mit Ausnahme eines Liganden des Komplexes **115i** deutlich von einer coplanaren Anordnung ab. Beim Vergleich mit den entsprechenden Winkeln bereits diskutierter Verbindungen, wie z. B. der Komplexe **110** und **112**, können nur geringe Unterschiede festgestellt werden. Wie erwartet ist die Bindungsgeometrie des ungesättigten Dreirings mit Bindungswinkeln, wie in Tabelle 2.10 gezeigt, deutlich

stärker verzerrt als bei den zuvor diskutierten Komplexen des gesättigten Aziridin-Liganden **d**. Die Re–C- und Re–Br-Bindungslängen sind vergleichbar mit den Bindungslängen literaturbekannter Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe.<sup>[137,207]</sup> Die Re1–N-Bindungslänge des  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms der Azirin-Liganden **g** – **j** ist erwartungsgemäß etwas kürzer als die vergleichbarer Aziridin-Rhenium(I)-Komplexe.<sup>[207]</sup> Die Arylringebene des koordinierten Liganden **j** von **115j** bildet im Kristall zudem ein *intermolekulares*  $\pi$ -Stacking zu einem Arylsubstituenten eines benachbarten Komplexes aus. Die beiden Ringebenen stehen parallel zueinander. Die Schwerpunkte beider Ringe weisen einen Abstand von 3.740 Å auf. Sowohl die Abstände beider Ringschwerpunkte als auch der Winkel beider Ebenen sind in Übereinstimmung mit literaturbekannten  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen metallorganischer Verbindungen im Kristall.<sup>[255]</sup>

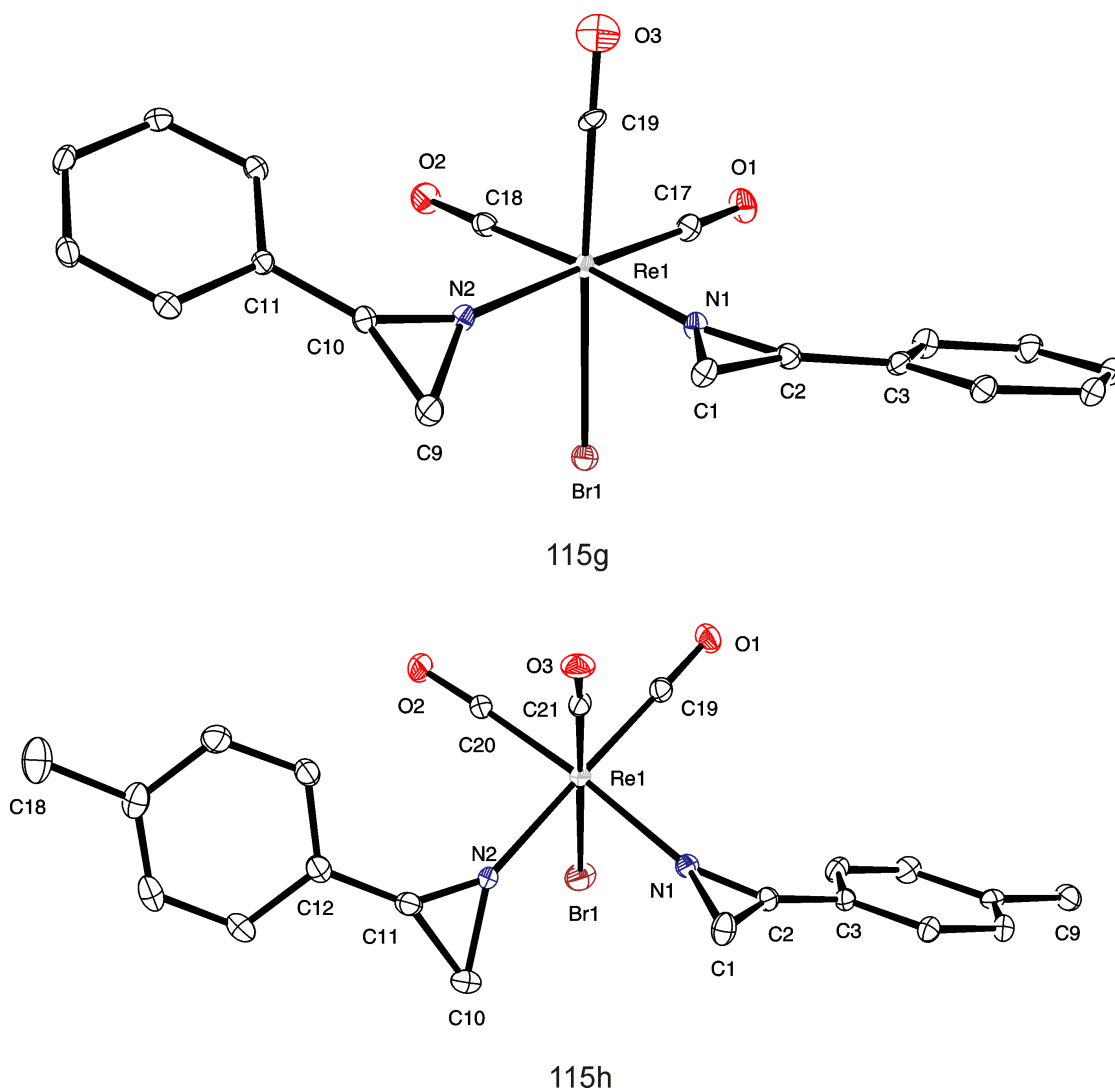


Abbildung 2.13: Darstellung der Molekülstrukturen von **115g** und **115h** im Kristall.

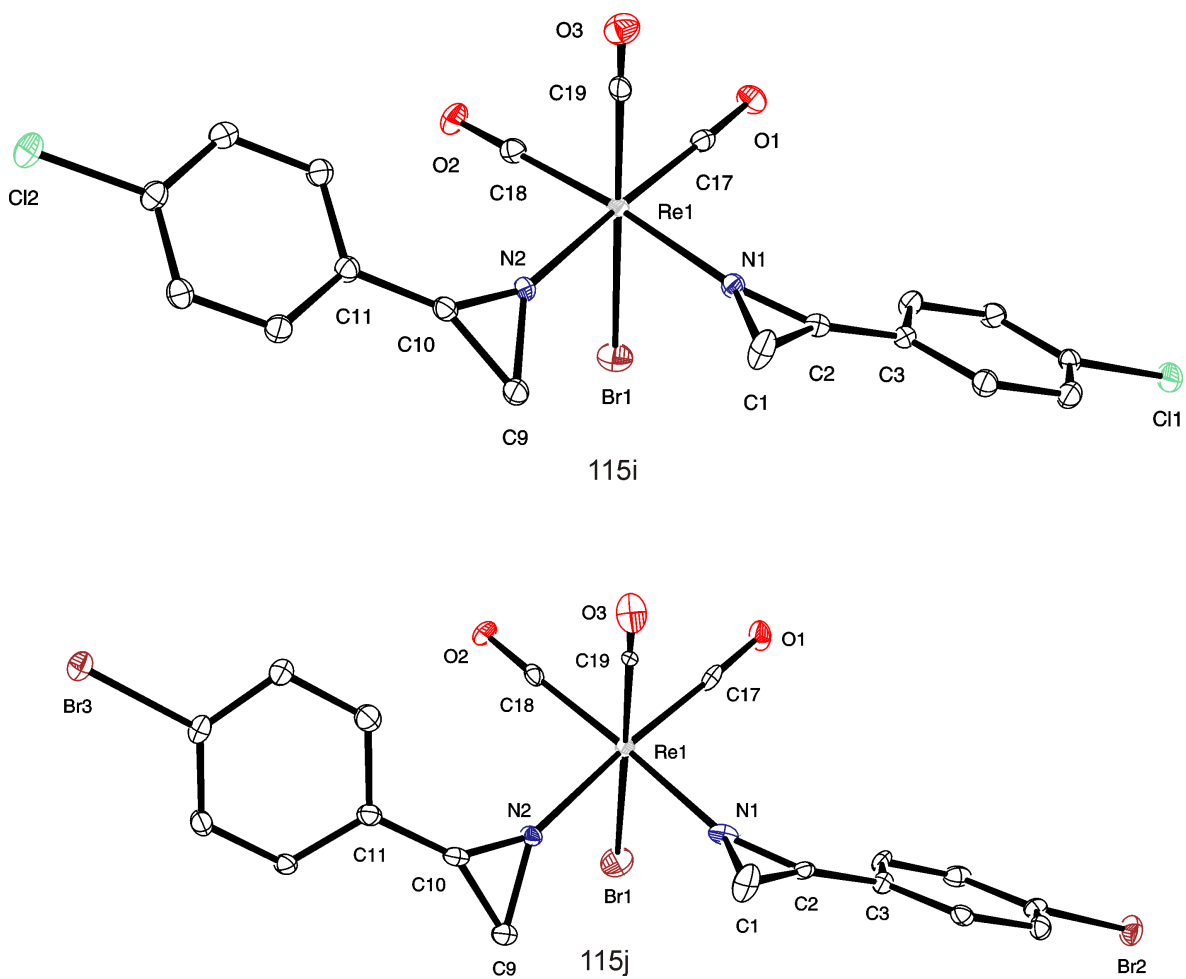


Abbildung 2.14: Darstellung der Molekülstrukturen von **115i** und **115j** im Kristall.

### 2.2.6.2. Spektroskopische Charakterisierung von **115g** – **115j**

Die Verbindungen **115g** – **115j** konnten durch analytische Routine-Methoden charakterisiert werden. In Tabelle 2.11 sind ausgewählte chemische Verschiebungen der Liganden **g** – **j** gemeinsam mit denen von **115g** – **115j** zusammengefasst. Im Vergleich zu den nicht koordinierten 2H-3-Aryl-azirinen **g** – **j** kann bei den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signalen von **115g** – **115j** kein eindeutiger Trend zur koordinationsinduzierten Verschiebung zu tiefem Feld beobachtet werden. Die im Allgemeinen bei koordinierten 2H-Aryl-azirin-Liganden beobachtete Verschiebung der Methylen-signale des Dreirings im  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zu tiefem Feld wird auch hier festgestellt. Eine Abschirmung erfahren die quartären Kohlenstoffatome, die direkt an die 2H-Azirinringe gebunden sind; folglich wird im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum eine Verschiebung zu hohem Feld beobachtet. Die quartären Kohlenstoffatome der Imingruppe des Dreirings sind im Vergleich dazu kaum verschoben. Für die Methylengruppe der Azirin-Liganden werden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum jeweils zwei Signalsätze für isomere Komplexe im Verhältnis drei zu eins detektiert. Es handelt sich hierbei vermutlich nicht wie bei Verbindung **110** um ein *intramolekulares*  $\pi$ -Stacking der Arylsubstituenten von **g** – **j**, da bei  $^1\text{H}$  NMR-Experimenten keine Änderung der Signalform- bzw. der Verschiebung bei Temperaturen zwischen  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  und  $40\text{ }^\circ\text{C}$  registriert wurde. Es besteht aber die Möglichkeit von *intermolekularen*  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen, die auch bei thermischer Aktivierung in Lösung vorliegen können. Man beobachtet hier je zwei Dublett-Signale mit einer  $^2J$  Kopplungskonstante von ca. 7.7 Hz für die vier Methylenprotonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum. Wie auch in den Molekülstrukturen zu erkennen ist, sind die auf verschiedenen Seiten der Dreiringebene liegenden Protonen nicht chemisch äquivalent und koppeln somit zum gegenüberliegenden Proton. Ferner ist die Rotation der beiden Azirin-Liganden um die Re–N-Achse durch den sterischen Anspruch der Azirin-Liganden eingeschränkt. Die IR-Spektren der beiden 2H-Azirin-Komplexe **115g** – **115j** zeigen die Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C–H})$ -Schwingungen zwischen  $3085\text{ cm}^{-1}$  und  $2864\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $2020\text{ cm}^{-1}$  (**115g**),  $2023\text{ cm}^{-1}$  (**115h**),  $2016\text{ cm}^{-1}$  (**115i**) und  $2016\text{ cm}^{-1}$  (**115j**) mit einer  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung der Carbonyl-Liganden. In Dichlormethanlösung der Komplexe können die drei Banden der Carbonylstreckschwingungen der Rassen  $2A' + A''$  eindeutig identifiziert werden. Alle hier diskutierten Komplexe gehören der Punktgruppe  $C_S$  an. Vergleicht man den Carbonyllwellenzahlbereich der IR-Spektren mit analogen Aziridin-Rhenium(I)-Komplexen werden etwas niedrigere Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen gefunden.<sup>[207]</sup> Vermutlich sind die schwachen  $\pi$ -Donor-Eigenschaften der 2H-Aryl-azirin-Liganden für eine erhöhte Elektronendichte am ReI verantwortlich. Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Vergleich mit den Wellenzahlen der Carbonylstreckschwingungen des THF-Addukts **114**. Eine Bande der  $A'$  Rassen von Verbindung **114** ist zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben, während die übrigen zwei Banden der  $A'$  und  $A''$  Rasse jeweils leicht zu tieferen Wellenzahlen verschoben sind (siehe Abbildung 2.15). Als Grund für die stärkere  $\pi$ -Rückbindung kann die schwache  $\pi$ -Donor-Eigenschaft der Imin-Liganden angeführt werden. Die Wellenzahlen der  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen der Komplexe **115g** – **115j** sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst. In Abbildung 2.15 ist der Carbonylbereich in den IR-Spektren des THF-Komplexes **114** und des Azirin-Rhenium(I)-Komplexes **115g** dargestellt. Massenspektrometrisch konnten alle Komplexe im FAB+ Modus nachge-

wiesen werden. Neben dem Molekülpeak wird ein charakteristisches Fragmentierungsmuster durch sukzessive Abspaltung der Bromido- und Carbonyl-Liganden detektiert.

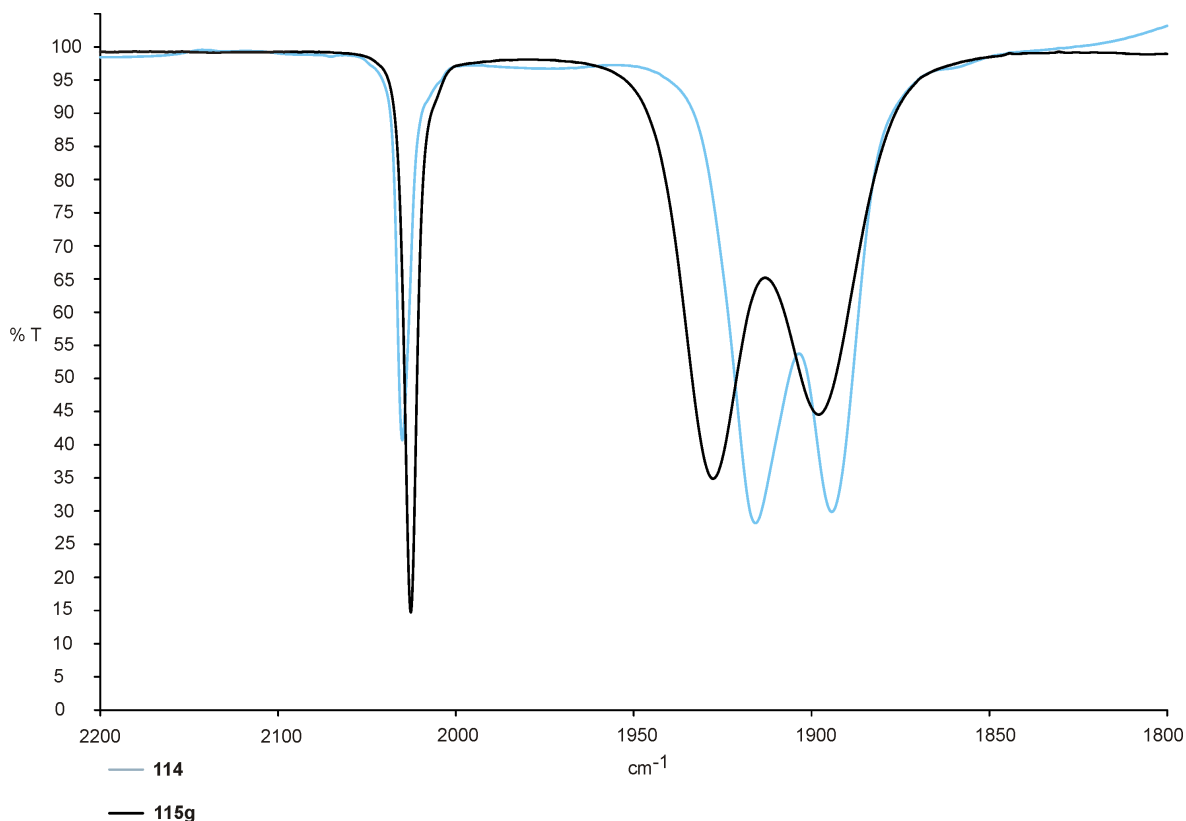


Abbildung 2.15: Carbonylbereich der IR-Schwingungsspektren von **114** und **115g**.

Tabelle 2.11: Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **115g** – **115j** und **g** – **j** ( $\text{CDCl}_3$ ).

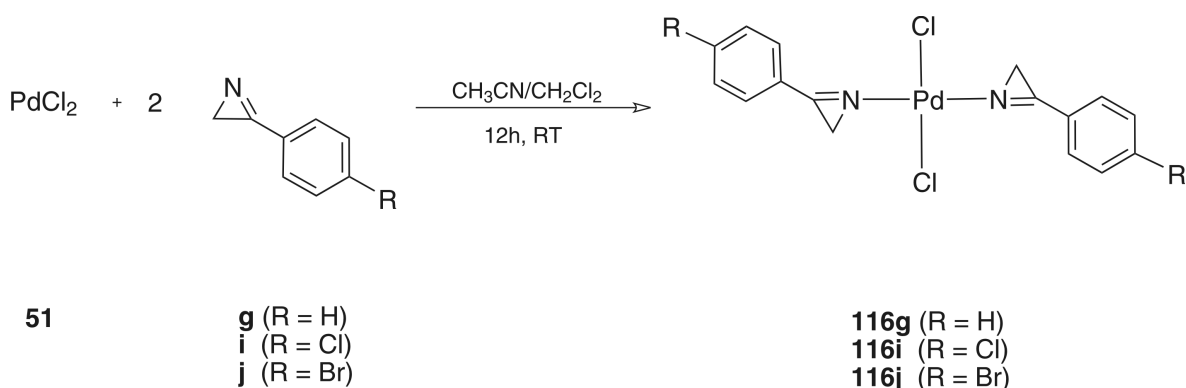
Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]	$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]		
	CH <sub>2</sub>	C <sub>q</sub> -Az	C <sub>q</sub> Phenyl	CH <sub>2</sub>
<b>g</b>	1.69	165.3	125.1	19.2
<b>h</b>	1.72	164.3	125.4	18.6
<b>i</b>	1.80	165.0	124.0	19.9
<b>j</b>	1.80	165.2	124.4	19.9
<b>115g</b>	2.31 – 2.11	165.0	122.5	21.9
<b>115h</b>	2.26 – 2.06	164.6	120.0	21.9/21.6
<b>115i</b>	2.30 – 2.13	164.4	121.1	22.5/22.4
<b>115j</b>	2.30 – 2.13	164.7	121.5	22.5/22.4

Tabelle 2.12: IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der CO-Streckschwingungen von **115g** – **115j**.

Vbdg.	$\nu(\text{CO})$		
<b>115g</b>	2024 A'	1928 A'	1898 A''
<b>115h</b>	2025 A'	1928 A'	1898 A''
<b>115i</b>	2027 A'	1932 A'	1901 A''
<b>115j</b>	2027 A'	1931 A'	1901 A''

### 2.2.7. Darstellung von *trans*-[Bis(2H-3-Aryl-azirin)-dichlorido-palladium(II)] (116g, 116i und 116j)

Umsetzungen von Azirin-Liganden mit Palladium(II)-Salzen wurden bisher von HEIMGARTNER, HASSNER und SCHUCHARDT publiziert.<sup>[243-245]</sup> Die Palladium(II)-Zentren werden stets von zwei 2H-Azirin-Liganden transoid koordiniert. HASSNER *et al.* konnten 1978 erstmals *trans*-[Bis(2H-3-Tolyl)-azirin)-dichlorido-palladium(II)] durch Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.<sup>[244]</sup> Ferner ist eine Reihe von Umlagerungs- und Insertionsreaktionen von Azirinen mit Palladium-Komplexen bekannt. An dieser Stelle sei auf die Einleitung dieses Kapitels und die dort zitierte Literatur verwiesen. Im Allgemeinen wird bei der Umsetzung von 2H-3-Aryl-azirinen mit Palladium(II)-Komplexen, wie z. B. *trans*-[Bis(Benzonitril)-dichlorido-palladium(II)], erst eine Liganden-Substitutionsreaktion unter Bildung eines *trans*-konfigurierten Palladium(II)-Komplexes beobachtet. Bei längerer Reaktionszeit oder thermischer Aktivierung erfolgen Umlagerungsreaktionen, die je nach Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster der Azirine beispielsweise zu 2,3-substituierten Indolen führen.<sup>[246]</sup> Wird die Reaktion rechtzeitig beendet, lassen sich in der Tat stabile 2H-Azirin-Palladium(II)-Komplexe isolieren. Zur Darstellung der Komplexe **116g**, **116i** und **116j** wird PdCl<sub>2</sub> in 20 mL trockenem Acetonitril unter Rückfluss erhitzt und gelöst. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der orangegelbe Feststoff in einem Gemisch aus 30 mL Dichlormethan und 10 mL Acetonitril gelöst. Die entstandene Lösung wird mit zwei Äquivalenten des entsprechenden 2H-3-Aryl-azirins (**g**, **i**, **j**) versetzt und bei RT 0.5 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung in 20 mL trockenem *n*-Hexan oder *n*-Heptan 12 h digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet. Man erhält *trans*-[Bis(2H-3-Aryl)-azirin)-dichlorido-palladium(II)] (**116g**, **116i** und **116j**) als gelborange bis orange Feststoffe.



**Schema 2.11:** Darstellung von *trans*-[Bis(2H-3-Aryl)-azirin)-dichlorido-palladium(II)] **116g**, **116i** und **116j**.



2.2.7.1. Molekülstrukturen von **116g**, **116i** und **116j**

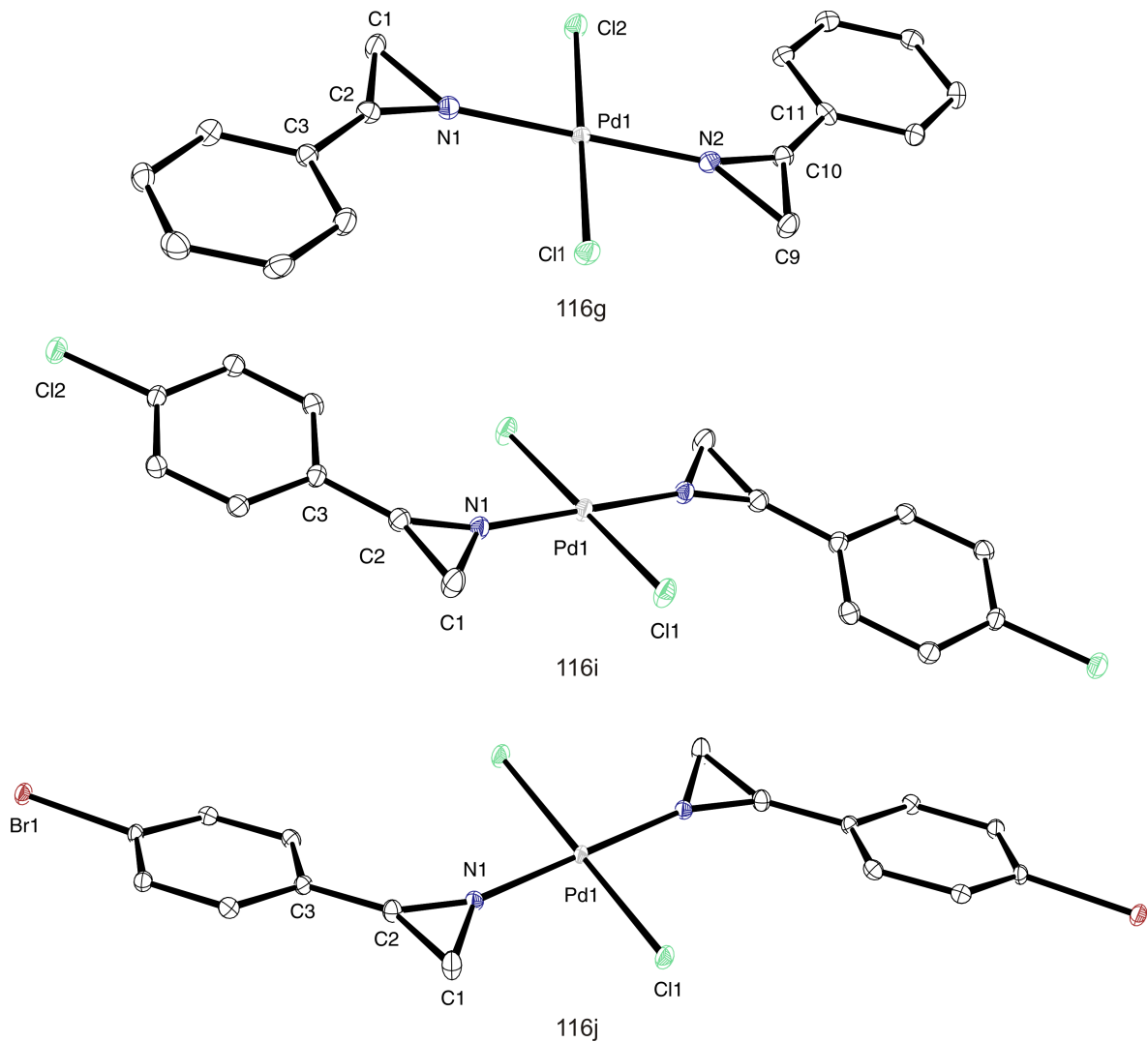
Die Verbindungen **116g**, **116i** und **116j** kristallisieren als gelbe bzw. farblose Plättchen (**116i**, **116j**) und gelbe Stäbchen (**116g**) in einer triklinen bzw. orthorhombischen Elementarzelle und gehören den Raumgruppen  $P\bar{1}$  (**116i**, **116j**) und  $Pca2_1$  (**116g**) an. Die Kristallisation erfolgte durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in Dichlormethan- bzw. Chloroform-Lösungen von **116g**, **116i** und **116j**. In Abbildung 2.16 sind die Molekülstrukturen der Komplexe **116g**, **116i** und **116j** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst. Die Palladium(II)-Komplexe **116g**, **116i** und **116j** besitzen eine leicht verzerrte quadratisch-planare Struktur. Die Palladium(II)-Zentren sind transoid von zwei Chlorido- und zwei 2*H*-Aryl-azirin-Liganden **g**, **i** und **j** koordiniert. Die Bindungswinkel, wie z. B. N1–Pd1–N2 der hier diskutierten Komplexe, weichen nicht oder nur minimal von den idealen 180° Winkeln ab. Die Pd–N- und Pd–Cl-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich und erzeugen durch die transoide Ligandenanordnung eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie. Die Ebene dieser Komplexe wird folglich durch die Stickstoffatome der zwei 2*H*-Aryl-azirin-Liganden und zwei transaxialen Chlorido-Liganden aufgespannt. Die Ebenen der Azirindreiringe sind, wie in Tabelle 2.14 dargestellt, unterschiedlich stark zur äquatorialen Ebene der quadratisch-planaren Komplexe abgewinkelt ( $\Delta_1$ ). Darüber hinaus sind in Tabelle 2.14 die Winkel der Azirindreiringebene zu den Arylringebenen ( $\Delta_2$ ) angegeben. Die Ebenen aller Azirindreiringe sind durch den sterischen Anspruch der Arylsubstituenten etwas aus den äquatorialen Ebenen der Komplexe herausgedreht. Die Ringebenen der Azirin-Liganden sind besonders bei den Komplexen **116i** und **116j** merklich abgewinkelt. Im Vergleich zu den Komplexen **115g** – **115j** wird aber aufgrund der quadratisch-planaren Struktur und der damit verbundenen geringeren sterischen Hinderung eine kleinere Abwinkelung festgestellt. Erwartungsgemäß ist die Bindungsgeometrie des ungesättigten Dreirings mit Bindungswinkeln deutlich stärker verzerrt als bei den bisher diskutierten Komplexen des gesättigten Aziridin-Liganden **d** (siehe Tabelle 2.13). Die Pd1–N-Bindungslänge des  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms der Azirin-Liganden **g**, **h** und **i** ist erwartungsgemäß durch den höheren *s*-Orbitalanteil des freien Elektronenpaares etwas kürzer als die Bindungslänge des Aziridin-Palladium(II)-Komplexes **52**.

**Tabelle 2.13:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **116g**, **116i** und **116j**.

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]						
Vbdg.	Pd1–N1	Pd1–N2	Pd1–Cl1/2	N1–C1	N1–C2	C1–C2
<b>116g</b>	1.994(4)	1.975(4)	2.2955(16)/2.3011(16)	1.501(7)	1.244(6)	1.461(7)
<b>116h</b>	1.984(2)	-	2.3005(10)	1.502(4)	1.261(4)	1.472(4)
<b>116i</b>	1.988(3)	-	2.3041(11)	1.511(5)	1.264(5)	1.473(6)

Bindungswinkel [ $^\circ$ ]							
Vbdg.	N1–Pd1–N2	N1–Pd1–Cl1	Cl–Pd1–Cl	C1–N1–Pd1	C1–N1–C2	N1–C1–C2	N1–C2–C1
<b>116g</b>	179.2(3)	87.84(15)	179.39(5)	137.6(3)	63.5(3)	49.6(3)	66.8(3)
<b>116i</b>	180.0(3)	88.02(7)	180.00(3)	137.40(19)	63.7(2)	50.18(18)	66.1(2)
<b>116j</b>	180.0(2)	87.54(10)	180.0(3)	137.9(3)	63.4(3)	50.1(2)	66.5(3)



**Abbildung 2.16:** Darstellung der Molekülstrukturen von **116g**, **116i** und **116j** im Kristall.

**Tabelle 2.14:** Winkel der Azirinebene zur Ebene des Komplexes ( $\Delta_1$ ) und des Phenylrings ( $\Delta_2$ ) von **116g**, **116i** und **116j**.

Vbdg.	$\Delta_1$	$\Delta_2$
<b>116g</b>	2.73/3.66	4.49/5.59
<b>116i</b>	7.32	13.30
<b>116j</b>	8.45	12.17

### 2.2.7.2. Spektroskopische Charakterisierung von **116g**, **116i** und **116j**

Die Komplexe **116g**, **116i** und **116j** konnten durch analytische Routine-Methoden charakterisiert werden. Ausgewählte Ergebnisse der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopischen Experimente im Vergleich mit den Liganden **g**, **i** und **j** sind in Tabelle 2.15 zusammengefasst. Im Vergleich zu den nicht koordinierten 2*H*-3-Aryl-azirinen **g**, **i** und **j** kann bei den  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signalen von **116g**, **116i** und **116j** erneut kein eindeutiger Trend zu koordinationsinduzierter Tieffeld-Verschiebung festgestellt werden. Es wird eine Verschiebung der Methylen-signale des Dreirings im  $^1\text{H}$  und im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zu tiefem Feld beobachtet. Wie auch bei den Rhenium(III)-Komplexen **115g** – **115j** werden die quartären Kohlenstoffatome in 3 Position abgeschirmt und deren Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zu hohem Feld verschoben. Die quartären C-Atome der Azirindreiringe sind im Vergleich dazu leicht zu tiefem Feld verschoben. Für die Methylengruppe der Azirin-Liganden wird je ein Signal mit einem Integral von vier beobachtet. Beide Liganden sind chemisch äquivalent, man erhält somit einen Signalsatz. Die IR-Spektren der drei 2*H*-Azirin-Komplexe **116g**, **116i** und **116j** zeigen die üblichen Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen im Bereich von  $3079\text{ cm}^{-1}$  und  $2911\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1777\text{ cm}^{-1}$  (**116g**),  $1759\text{ cm}^{-1}$  (**116i**) und  $1770\text{ cm}^{-1}$  (**116j**) mit den intensiven  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung der Azirin-Liganden, vergleichbar mit dem in Abbildung 2.4 gezeigten IR-Spektrum des Zink(II)-Komplexes **104**. Massenspektrometrisch konnten die Komplexe **116g** und **116i** im FAB+ Modus nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak von Verbindung **116i** wird das Kation von Verbindung **116g** unter Abspaltung eines Chlorido-Liganden detektiert. Der Komplex **116j** konnte massenspektrometrisch in keinem der verwendeten Modi DCI, DEI und FAB+ zweifelsfrei detektiert werden. Vermutlich findet eine Solvolysereaktion mit dem Matrixmaterial NBA statt.

**Tabelle 2.15:** Ausgewählte  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten von **116g**, **116i** und **116j** sowie **g**, **i** und **j** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Vbdg.	$^1\text{H}$ NMR [ppm]	$^{13}\text{C}$ NMR [ppm]		
	$\text{CH}_2$	$\text{C}_q\text{-Az}$	$\text{C}_q\text{Phenyl}$	$\text{CH}_2$
<b>g</b>	1.69	165.3	125.1	19.2
<b>i</b>	1.80	165.0	124.0	19.9
<b>j</b>	1.80	165.2	124.4	19.9
<b>116g</b>	2.23	166.8	121.6	20.9
<b>116i</b>	2.24	166.1	120.1	21.1
<b>116j</b>	2.23	166.3	120.5	21.1

### 2.2.8. Cytotoxische Aktivität von **116g**

Wie bereits bei einigen Aziridin-Komplexen, wurde auch der Komplex **116g** auf seine cytotoxische Aktivität gegenüber ausgewählten Tumorzellen hin untersucht. Die im Anschluss vorgestellten Ergebnisse der biologischen Untersuchungen wurden von Dr. *habil.* Elzbieta BUDZISZ *et al.* an der Universität Lodz, Polen, durchgeführt. Es wurden Leukämie-Zellen des Typs HL-60 und NALM-6 sowie WM-115 Melanomzellen den gelösten Komplexen in verschiedenen Konzentrationen bis zu 48 h ausgesetzt. Als Referenzverbindungen dienten die in

klinischen Therapieschemata etablierten Platin(II)-Komplexe Cisplatin (**15**) und Carboplatin (**16**). Die Überlebensfähigkeit der Zellen wurde mittels eines MTT Assays mit dem Farbstoff 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid gegen eine Kontrollmessung, die nur die entsprechende Zellkultur und DMSO enthält, durchgeführt. In Tabelle 2.16 sind die IC<sub>50</sub>-Werte der untersuchten Verbindungen und Zelllinien zusammengefasst. Der IC<sub>50</sub>-Wert beschreibt die Konzentration der getesteten Komplexe, die nötig ist, um den Anteil der überlebenden Zellen auf 50 Prozent des Kontrollversuchs ohne die entsprechende Komplexverbindung zu reduzieren. Die hier untersuchte Verbindung **116g** zeigt im Vergleich mit den etablierten Platin(II)-Medikamenten eindrucksvoll das cytotoxische Potential der hochreaktiven Azirin-Liganden auf. Aufgrund der Instabilität des Liganden **g** konnten keine Kontrollexperimente zur Ermittlung seiner IC<sub>50</sub>-Werte durchgeführt werden. Der Palladium(II)-Komplex **116g** zeigt einen IC<sub>50</sub>-Wert, der dem Cytostatikum Carboplatin (**16**) nahe kommt. Cisplatin (**15**) ist aber noch deutlich wirksamer. Die Möglichkeit zur Variation verschiedener Substituenten am Azirin-Liganden lässt aber das Potential der Verbindungsklasse **116** erkennen. Vermutlich ist der hier getestete Komplex nicht die eigentlich aktive Form, sondern als sogenannte *prodrug* zu bezeichnen, da in protischen Lösungsmitteln bzw. Infusionslösungen oder auch unter den Bedingungen der hier vorgestellten Testreihe sofortige Hydrolyse bzw. Umlagerung mit dem Lösungsmittel oder anderen Nucleophilen zu erwarten ist. Es wurde ferner die antimikrobielle Wirksamkeit der Verbindung **116g** experimentell überprüft. Der Komplex zeigt gegenüber den untersuchten Bakterien- bzw. Hefestämmen *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* und *Candida albicans* mit MIC [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ] Werten größer 300 keine erhöhte antimikrobielle Aktivität.

**Tabelle 2.16:** IC<sub>50</sub>-Werte [ $\mu\text{M}$ ] von **15**, **16** und **116g** nach 48 h Expositionsdauer.

Vbdg.	HL-60	NALM-6	WM-115
<b>116g</b>	4.6	5.8	84.6
<i>Cisplatin</i> ( <b>15</b> )	0.8	0.7	18.2
<i>Carboplatin</i> ( <b>16</b> )	4.3	0.7	422.2

### 2.2.9. Röntgenographische Charakterisierung der Methanol- (117) und Ethanol- lyseprodukte (118) von 116g

Für die Darstellung der Verbindungen **117** und **118** wird der Eduktkomplex **116g** in einer eins zu eins Mischung aus Dichlormethan und dem entsprechenden Alkohol umkristallisiert. Durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung konnten beide Komplexe in kristalliner Form erhalten werden. Bei der Umsetzung mit Methanol erfolgt eine Solvolysereaktion unter Ringöffnung. Wie bereits im Abschnitt über den Mechanismus der nucleophilinduzierten Azirintemplatkupplungsreaktion beschrieben und in Schema 2.4 gezeigt, erfolgt allerdings keine Kupplungsreaktion wie bei der Solvolysereaktion der Zink(II)-Komplexe **105** und **107**, da die räumliche Anordnung der beiden Liganden einen *intramolekularen* nucleophilen Angriff eines Liganden nicht zulässt. Eine analoge Methanolysereaktion wurde von SCHUCHARDT *et al.* beschrieben, deshalb beschränkt sich diese Arbeit auf die Beschreibung der Molekülstruktur (siehe Abbildung 2.17).

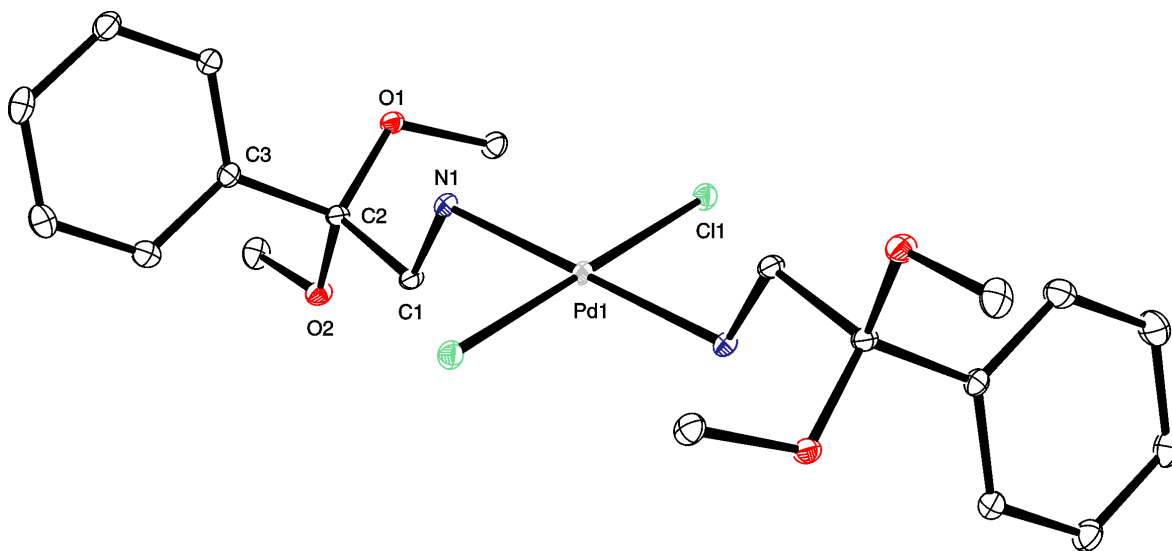


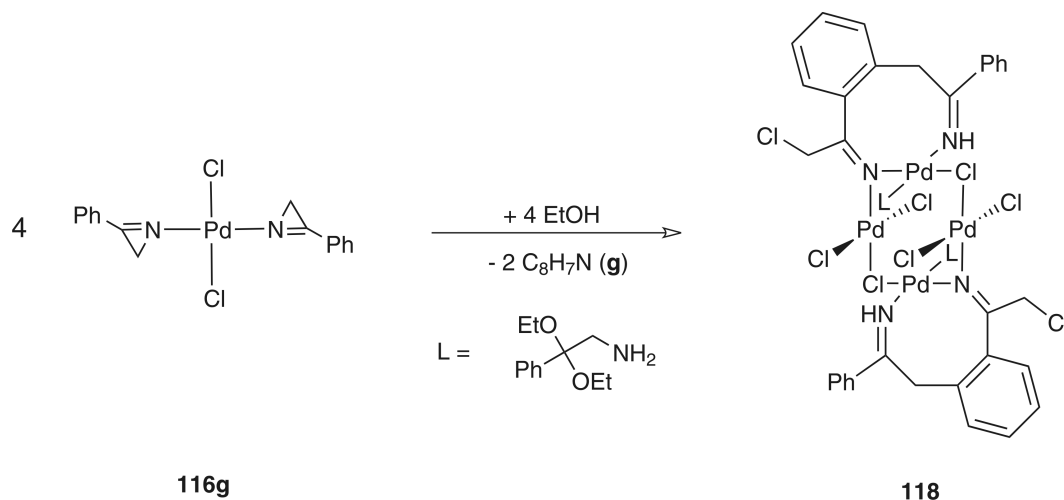
Abbildung 2.17: Darstellung der Molekülstruktur von **117** im Kristall.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **117**.

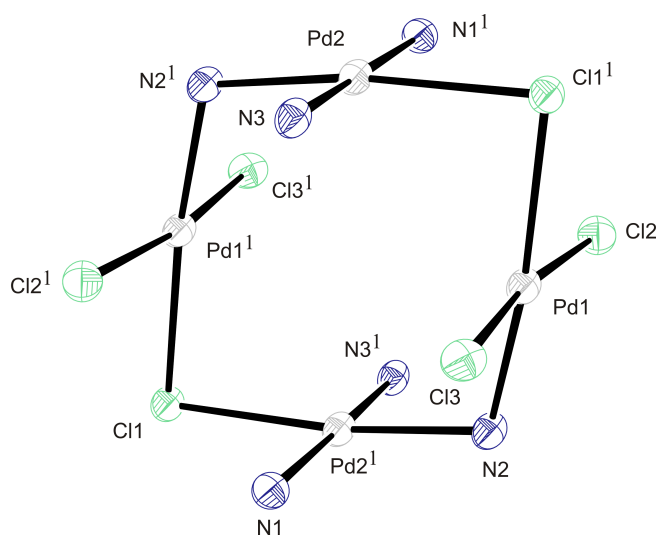
Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]				
Pd1–N1	2.0387(19)	O1–C2	1.410(3)	N1–Pd1–N1	180.00(8)	N1–C1–C2	111.79(17)
Pd1–Cl1	2.2911(7)	O2–C2	1.408(3)	N1–Pd1–Cl1	89.46(6)	C1–C2–C3	110.55(17)
N1–C1	1.473(3)	C2–C3	1.525(3)	C1–N1–Pd1	113.44(13)	O1–C2–C1	111.07(17)

Für eine weiterführende Diskussion des Komplexes sei an dieser Stelle auf die Arbeit von SCHUCHARDT *et al.* verwiesen.<sup>[251]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst. Die Bindungslängen und -winkel sind nahezu identisch mit den Werten der von SCHUCHARDT *et al.* diskutierten Verbindung. Die Winkel von Verbindung **117** (N1–Pd1–Cl1 89.46(6)°) weichen nur geringfügig von den Werten einer quadratisch-planaren Komplexgeometrie ab. Bei der Solvolysereaktion mit Ethanol entsteht, wie durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte, ein Gemisch verschiedener Komplexe, darunter auch der zu **117** analoge 2,2-Diethoxy-2-phenyl-ethanamin-Palladium(II)-Komplex. Die Umkris-

tallisation des Gemisches ergab ebenfalls kein eindeutig definiertes Produkt. Bei der weiteren Kristallisation aus einer eins zu eins Mischung von Dichlormethan und Ethanol konnte schließlich durch isotherme Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung Verbindung **118** gemäß Schema 2.12 erhalten werden.



**Schema 2.12:** Darstellung des vierkernigen Palladium(II)-Komplexes **118**.



**Abbildung 2.18:** Tetragonal-planare Koordinationssphäre der Palladium(II)-Zentren von **118** im Kristall.

Es handelt sich hierbei um einen vierkernigen Komplex, der durch eine weiterführende Kuppelungsreaktion der Azirin-Liganden entsteht. Die Verbindungen **117** und **118** kristallisieren als gelbe Plättchen (**117**) und orange Stäbchen (**118**) in einer triklinen bzw. monoklinen Elementarzelle und gehören den Raumgruppen  $P\bar{1}$  (**117**) und  $P2_1/c$  (**118**) an. In den Abbildungen 2.17 – 2.19 sind die Molekülstrukturen bzw. Ausschnitte der Komplexe **117** und **118** abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst. Alle Palladium(II)-Zentren von Verbindung **118** sind verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die Winkel, die von den Liganden mit den vier Palladium(II)-Zentren eingeschlossen werden, weichen nur geringfügig von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ab. Der 2,2-Diethoxy-2-phenylethanamin-Ligand ist zusammen mit einem Chlorido-Liganden und dem anionischen 2-Chloro-1-(2-(2-

imino-2-phenylethyl)phenyl)ethan- $\mu_2$ -iminato-Liganden an das Pd2-Zentrum koordiniert. Der einzähnige 2,2-Diethoxy-2-phenylethanamin-Ligand entspricht dem erwarteten Ringöffnungsprodukt, während der anionische 2-Chloro-1-(2-(2-imino-2-phenylethyl)phenyl)ethaniminato-Ligand vermutlich durch eine Spaltung der C–N-Einfachbindung eines koordinierten Azirin-Liganden mit dem Phenylsubstituenten eines zweiten Azirin-Liganden in dessen 2-Position eine C–C-Kupplungsreaktion eingeht. Dieser reagiert selbst unter Ringöffnung mit einem vicinalen Chlorido-Liganden unter Bildung des über einen Phenylring verbrückten Chelatliganden mit zwei Imingruppen. Die anionische  $\mu_2$ -Iminato-Gruppe verbrückt die beiden Palladium(II)-Zentren, während die neutrale Imingruppe einzähnig an das Pd2-Zentrum koordiniert. Der durch die Chlorido- und Stickstoff-Liganden erzeugte achtegliedrige und vierkernige Palladacyclus ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Die Ebene der vier terminalen  $\mu_1$ -Chlorido-Liganden steht mit einem Winkel von  $89.33^\circ$  orthogonal zu der Ebene, die durch die vier Palladium(II)-Zentren aufgespannt wird. Der 2-Chloro-1-(2-(2-imino-2-phenyl-ethyl)phenyl)ethaniminato-Ligand bildet durch Koordination zum Pd2-Zentrum ebenfalls einen achtegliedrigen Metallacyclus aus. Beide C–N-Bindungslängen dieses Liganden mit einer Länge von  $1.265(6)$  Å und  $1.272(6)$  Å unterscheiden sich deutlich von der N–C-Einfachbindung des Aminliganden mit  $1.471(7)$  Å und belegen eindeutig deren Doppelbindungscharakter. Das Pd1-Zentrum ist von zwei  $\mu_1$ -Chlorido-, einem  $\mu_2$ -Chlorido- und dem anionischen  $\mu_2$ -Iminato-Liganden quadratisch-planar koordiniert. Die Abstände der Palladium(II)-Zentren sind mit  $3.1723(14)$  Å und  $3.2592(8)$  Å zu lang für Pd–Pd-Bindungen. Die Aminprotonen des einzähnig koordinierten 2,2-Diethoxy-2-phenyl-ethanamin-Liganden sowie das Proton der neutralen Imingruppe bilden *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zu den Cl2- und Cl3-Liganden benachbarter Pd1-Zentren aus.

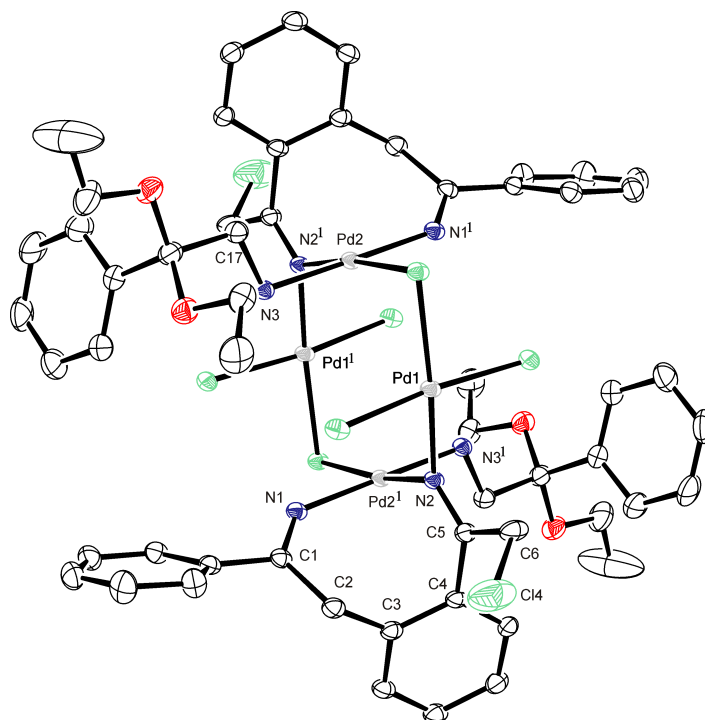


Abbildung 2.19: Darstellung der Molekülstruktur von **118** im Kristall.

**Tabelle 2.18:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **118**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1–N2	1.971(4)	N1–C1	1.272(6)
Pd1–Cl1	2.3884(13)	N2–C5	1.265(6)
Pd1–Cl2	2.3142(15)	C1–C2	1.516(7)
Pd1–Cl3	2.3064(15)	C2–C3	1.507(8)
Pd1–Pd2	3.1723(14)/3.2592(8)	C3–C4	1.412(7)
Pd2–N1	2.007(4)	C4–C5	1.514(7)
Pd2–N2	1.995(4)	C5–C6	1.509(7)
Pd2–N3	2.063(4)	C6–Cl4	1.761(8)
Pd2–Cl1	2.3588(13)	N3–C17	1.471(7)

Bindungswinkel [°]			
N2–Pd1–Cl1	173.55(11)	N1–Pd2–N3	177.14(15)
N2–Pd1–Cl2	88.08(13)	N1–Pd2–Cl1	88.47(11)
N2–Pd1–Cl3	89.30(13)	N1–Pd2–Pd1	93.18(11)
Cl1–Pd1–Cl2	91.92(5)	N2–Pd2–Cl1	172.03(11)
Cl2–Pd1–Cl3	172.55(5)	C17–N3–Pd2	111.0(3)
Pd2–Pd1–Pd2	90.93(2)	N1–C1–C2	123.2(5)
C5–N2–Pd1	123.9(3)/125.6(3)	C1–C2–C3	119.2(4)
C1–N1–Pd2	136.1(4)	N2–C5–C6	121.7(5)
N1–Pd2–N2	92.23(16)	C5–C6–Cl4	112.7(5)





---

KAPITEL 3

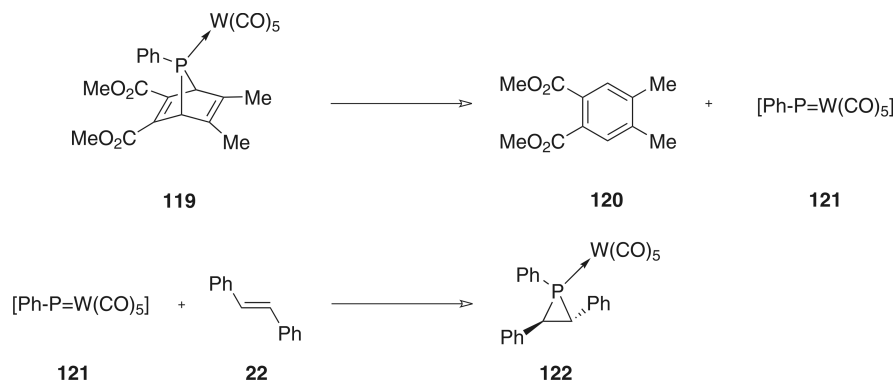
---

Beitrag zur Koordinationschemie der  
Phosphirane



### 3.1. Einleitung

Das Phosphorhomologe des Aziridins konnte im Jahre 1963 durch WAGNER synthetisiert werden.<sup>[257,258]</sup> Der in der Gasphase isolierte, bei Raumtemperatur aber instabile Phosphiran-Grundkörper  $C_2H_4PH$  neigt unter Zersetzung zur Polymerisation. Durch Reaktion von 1,2-Dichlorethan mit in Ammoniak gelöstem Natriumphosphanid bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  konnte Phosphiran dargestellt werden. Durch Ausfrieren der einzelnen Produkte gelang die Trennung des Phosphirans von Phosphan und Ethylen. Der  $C_2H_4PH$  Grundkörper konnte sowohl durch IR- als auch durch NMR-Spektroskopie zweifelsfrei charakterisiert werden.<sup>[257,258]</sup> IR-spektroskopische Messungen in der Gasphase zeigten beispielsweise die  $\nu(P-H)$  Streckschwingung bei  $2287\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum konnte ein stark zu hohem Feld verschobenes Signal bei  $-341\text{ ppm}$  detektiert werden.<sup>[259]</sup> Wie zuvor erwähnt ist Phosphiran thermisch instabil in der flüssigen Phase und zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h vollständig. Als Zersetzungsprodukte konnten u. a. Ethylphosphan, Ethen und ein viskoser, nicht genauer definierter Feststoff isoliert werden. Die Synthese von *P*-substituierten Phosphirananen erfolgt heute meist durch zweifache Deprotonierung monosubstituierter Phosphane  $H_2PR$  mit Lithiumorganylen, wie z. B. Methylolithium, und anschließender Ringschlussreaktion mit einem in 1- und 2-Position mit Abgangsgruppen substituierten Ethanderivat, wie z. B. Dichlorethan. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, wie in Schema 3.1 gezeigt, carbenartige Phosphiniden-Komplexe mit Olefinen umzusetzen.<sup>[112,259–262]</sup>



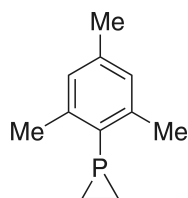
**Schema 3.1:** *In situ* Darstellung des Wolframphosphiniden-Komplexes **121** sowie Additionsreaktion an *trans*-Stilben (**22**) zur Darstellung des komplexierten Phosphirans **122**<sup>[260]</sup>.

Auch ein substituiertes, gesättigtes Dreiringderivat des höheren Homologen Arsen, das Arsirane, konnte von APPEL *et al.* isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[263]</sup> Betrachtet man die Bindungsverhältnisse innerhalb des Phosphirandreiring, fällt zunächst die erwartungsgemäß im Vergleich zu den Aziridinen stark verlängerte C–P-Bindung auf. Der Phosphiran-Dreiring ist daher deutlich gestreckt im Vergleich zur nahezu gleichseitigen Dreiecksgeometrie der Aziridine (siehe Tabelle 1.1). Die C–C-Bindungslänge des Phosphirans ist mit ca.  $1.5\text{ \AA}$  nur geringfügig länger als im Aziridin-Grundkörper. Als Konsequenz aus den unterschiedlichen Bindungslängen ist auch der C–P–C-Bindungswinkel auf ca.  $50^\circ$  verkleinert. Die berechnete Ringspannung des Phosphirans beträgt  $21.3\text{ kcal/mol}$  und liegt damit deutlich niedriger als die des Aziridin-Grundkörpers (siehe Tabelle 1.2).<sup>[264]</sup> Ein Grund für die geringere Ringspannungsenergie liegt vermutlich in der geringeren Win-

kelspannung durch einen größeren *p*-Orbitalanteil in den Hybridorbitalen des Phosphors. Theoretische Berechnungen der Bindungseigenschaften und Elektronendichteverteilungen des Phosphiran-Grundkörpers zeigen Unterschiede zu den entsprechenden Dreiringen der ersten Achter-Periode des Periodensystems. Die sog. *bent bonds* von Cyclopropan sind im Phosphiran viel geringer ausgeprägt. Eine Gemeinsamkeit stellt die erhöhte Elektronendichte im Zentrum des Dreirings dar. Dieses lokale Elektronendichtemaximum ist u. a. für die Reaktivität der Phosphirane verantwortlich.<sup>[265]</sup>

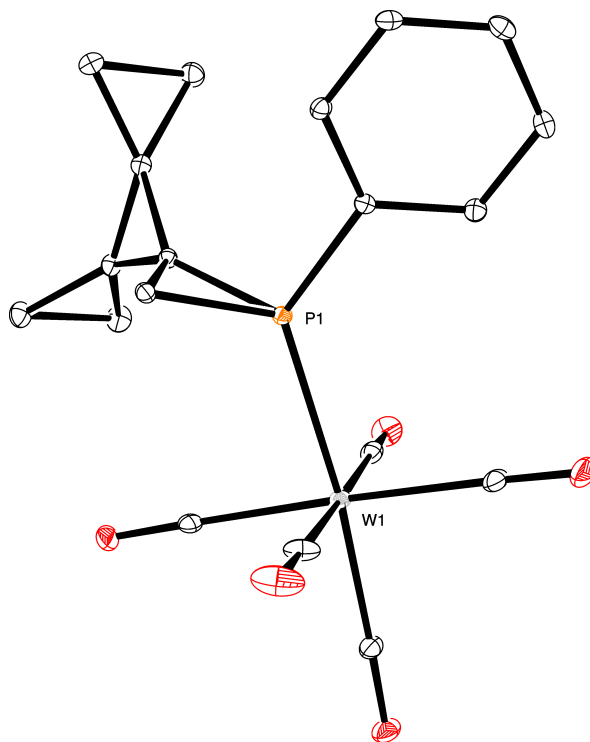
### 3.2. Kenntnisstand - Komplexchemische Umsetzungen und Darstellung von Phosphiranen mit Übergangsmetall-Komplexen

Komplexchemische Umsetzungen mit dem Phosphiran-Grundkörper sind nach unserem Wissen aufgrund dessen Instabilität bis heute nicht literaturbekannt. Komplexierungsreaktionen und metallvermittelte Synthesen mit P- bzw. C-substituierten Derivaten an Molybdän-, Wolfram-, Eisen-, Platin-, Rhodium-, Iridium- und Kupfer-Komplexen konnten beispielsweise von GRÜTZMACHER, KUBIAK, LAMMERTSMA, MATHEY, STREUBEL und WILD publiziert werden.<sup>[259–262,266–279]</sup> Von besonderem Interesse sind diesbezüglich die katalytische Aktivität einiger Platin(II)- und Rhodium(I)-Komplexe in Hydrosilylierungs- und Hydroborierungsreaktionen.<sup>[271,272,278]</sup> Als Syntheseweg dient meist die Substitution schwacher  $\sigma$ -Donoren bzw. die Spaltung von mehrkernigen, halogenidoverbrückten Komplexen durch nucleophile Phosphiranderivate oder durch Reaktion eines *in situ* erzeugten Phosphiniden-Übergangsmetall-Komplexes mit Olefinen.<sup>[112,259,261,262]</sup> Eine Reihe von Phosphiran-Wolfram(0)-Komplexen konnte u. a. von LAMMERTSMA *et al.* synthetisiert werden; darunter der in Abbildung 3.2 abgebildete Komplex mit einem hochgespannten, spirocyclischen Phosphiran-Liganden.<sup>[277]</sup> Einen weiteren Höhepunkt der Phosphiran-Koordinationschemie sind die von WILD *et al.* publizierten *Tris*(Phosphiran)-Komplexe der Übergangsmetalle Molybdän(0) und Eisen(II).<sup>[269]</sup> Im nun folgenden Abschnitt werden Darstellung und Charakterisierung von zwei metallorganischen Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Komplexen vorgestellt und diskutiert. Beim hier verwendeten Liganden handelt es sich um *P*-Mesitylphosphiran (**k**), dass gemäß literaturbekannter Synthese dargestellt wurde.<sup>[260]</sup> Der Ligand **k** ist in Abbildung 3.1 gezeigt.



**k**

**Abbildung 3.1:** Zur Komplexierung verwendeter Phosphiran-Ligand *P*-Mesitylphosphiran (**k**).



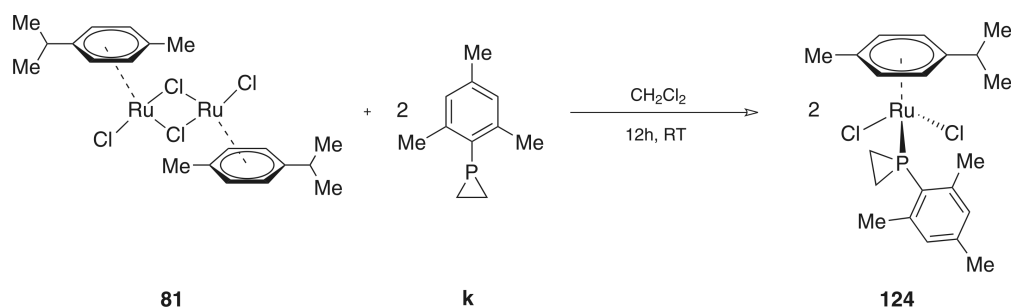
**Abbildung 3.2:** Molekülstruktur des von Lammertsma *et al.* publizierten Phosphiran-Wolfram(0)-Komplexes **123**<sup>[277]</sup>.

### 3.3. Eigene komplexchemische Umsetzungen mit Phosphiran-Liganden

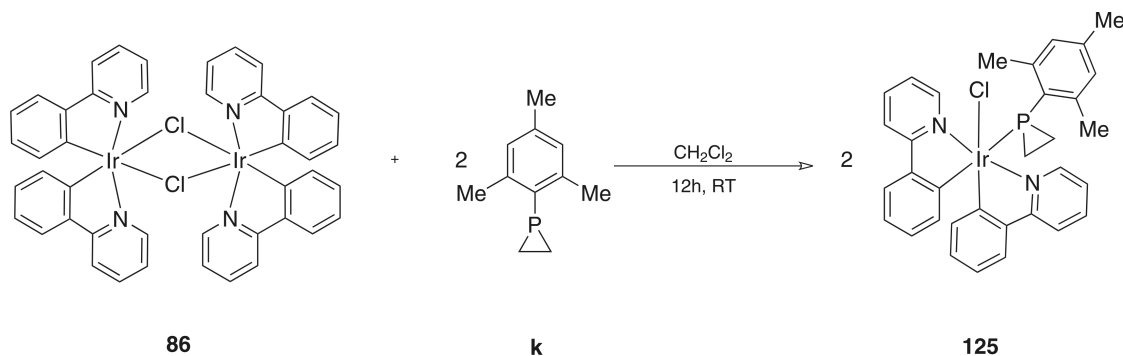
Für eine detaillierte Abhandlung der metallorganischen Chemie bzw. der metallorganischen Synthese der Phosphirane sei auf den vorhergehenden Abschnitt und die dort zitierte Literatur bzw. Übersichts-Artikel verwiesen (siehe Einleitung 3). Die Darstellung der hier diskutierten Komplexe erfolgt, wie bereits zuvor im Falle von Aziridin und Azirin beschrieben, durch Spaltung dimerer,  $\mu_2$ -chlorido verbrückter Komplexe mit zwei Äquivalenten des nucleophilen Liganden zu einkernigen Phosphiran-Komplexen.<sup>[154]</sup>

#### 3.3.1. Darstellung von [Dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-(P-mesitylphosphiran- $\kappa P$ )-ruthenium(II)] (**124**) und [Chlorido-(P-mesitylphosphiran- $\kappa P$ )-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (**125**)

Für die Darstellung der Verbindungen **124** und **125** wird  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$  (**81**) oder  $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]_2$  (**86**) in Dichlormethan gelöst und gemäß Schema 3.2 und 3.3 mit zwei Äquivalenten des Liganden **k** versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff 12 h in *n*-Hexan digeriert. Die überstehende, unpolare Phase wird abpipettiert und der Feststoff im ÖPV getrocknet. Die Verbindungen **124** und **125** sind in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan löslich, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Hexan, dagegen kaum löslich. Man erhält **124** als oranges Pulver und **125** als gelbes Pulver.



**Schema 3.2:** Darstellung von [Dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-(*P*-mesitylphosphiran- $\kappa$ *P*)-ruthenium(II)] (**124**).

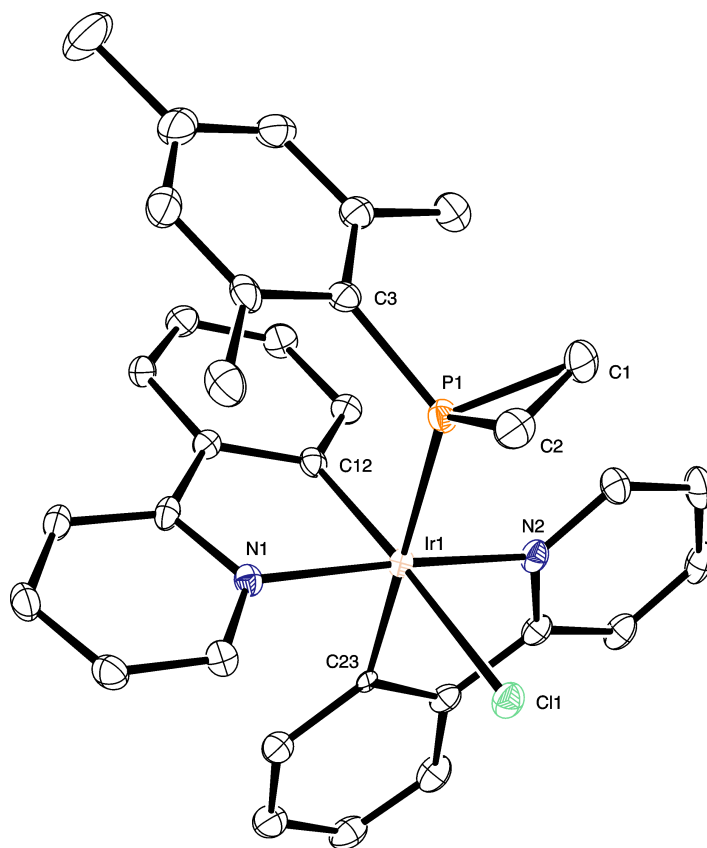


**Schema 3.3:** Darstellung von [Chlorido-(*P*-mesitylphosphiran- $\kappa$ *P*)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,*N*)-iridium(III)] (**125**).

### 3.3.2. Molekülstruktur von **125**

Verbindung **125** kristallisiert als gelbes Plättchen in einer monoklinen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe  $P2_1/n$  an. Die Kristallisation erfolgte durch langsames Verdampfen einer Dichlormethan-Lösung von **125**. In Abbildung 3.3 ist die Molekülstruktur von Verbindung **125** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Struktur des Iridium(III)-Komplexes **125** ist, wie bei den analogen Aziridin-Komplexen **87** und **88**, schwach verzerrt oktaedrisch. Das Iridium(III)-Zentrum ist von zwei anionischen 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden, einem Chlorido- und dem Phosphiran-Liganden **k** koordiniert. Die Ebenen der beiden Chelatliganden stehen mit  $84.63^\circ$  nahezu senkrecht zueinander. Die Bindungslängen und -winkel von **125** liegen im erwarteten Bereich.<sup>[260]</sup> Einzig die Ir-P-Bindungslänge ist im Vergleich zum von KUBIAK publizierten Iridium(III)-Komplex etwas länger, aber kürzer als die Ir-P-Bindung eines durch Triphenylphosphan koordinierten analogen Komplexes.<sup>[280]</sup> Dies ist vermutlich auf den höheren sterischen Anspruch des Liganden **k** in **125** zurückzuführen. Die Ir-C-, Ir-N- und Ir-Cl-Bindungen liegen im erwarteten Bereich.<sup>[280]</sup> Einer der über ein Pyridin-N- und ein Phenyl-C-atom koordinierten 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ist in der äquatorialen Ebene angeordnet, während der zweite Ligand eine apikale und eine äquatoriale Koordinationsstelle verbrückt. Die verbleibende apikale und äquatoriale Koordinationsstelle ist vom Phosphiran-Liganden **k** und einem Chlorido-Liganden besetzt. Der  $\kappa$ N-Ir1- $\kappa$ C Bindungswinkel, wie z. B. N1-Ir1-C12 mit  $80.06(18)^\circ$ , ist im Vergleich zu den Bindungswinkeln außerhalb des Chelatliganden, wie z. B. N1-Ir1-Cl11 mit  $97.04(11)^\circ$ , deutlich verkleinert. Die Torsionswinkel zwischen den anionischen Phenylringen und dem Py-

ridinringen der Chelatliganden betragen  $1.26^\circ$  und  $5.78^\circ$ . Ein 2-(2-Pyridyl)phenylido-Ligand weist eine etwas stärkere Verdrehung als z. B. die Liganden der Verbindungen **87** und **88** auf. Die stärkere Abwinkelung ist vermutlich auf repulsive Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen des sterisch anspruchsvollen Liganden **k** mit dem Chelatliganden zurückzuführen. Trotzdem liegen beide Chelat-Liganden nahezu planar in der entsprechenden Ebene des Komplexes. Die Phosphirandreiringebene des koordinierten Liganden **k** ist mit  $46.15^\circ$  zur äquatorialen Ebene des oktaedrischen Komplexes (N1, N2, C12, Cl1 und Ir1) abgewinkelt und weicht damit nur marginal vom entsprechenden Winkel des Komplexes **87** ab. Die Bindungswinkel und -längen innerhalb des Phosphirandreirings sind vergleichbar mit Werten literaturbekannter Komplexe.<sup>[277]</sup> Die Arylringebene des koordinierten Liganden **k** von **125** bildet im Kristall zudem ein *intramolekulares plane-to-plane*  $\pi$ -Stacking zum benachbarten anionischen Phenylring eines 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden aus. Die beiden Ringebenen stehen in einem Winkel von  $14.82^\circ$  zueinander. Die Schwerpunkte beider Ringe weisen einen Abstand von  $3.912 \text{ \AA}$  auf. Beide Bindungsparameter der Arylringebenen sind in Übereinstimmung mit literaturbekannten  $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen metallorganischer Verbindungen im Kristall.<sup>[255]</sup>



**Abbildung 3.3:** Darstellung der Molekülstruktur von **125** im Kristall (ein Dichlormethanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).



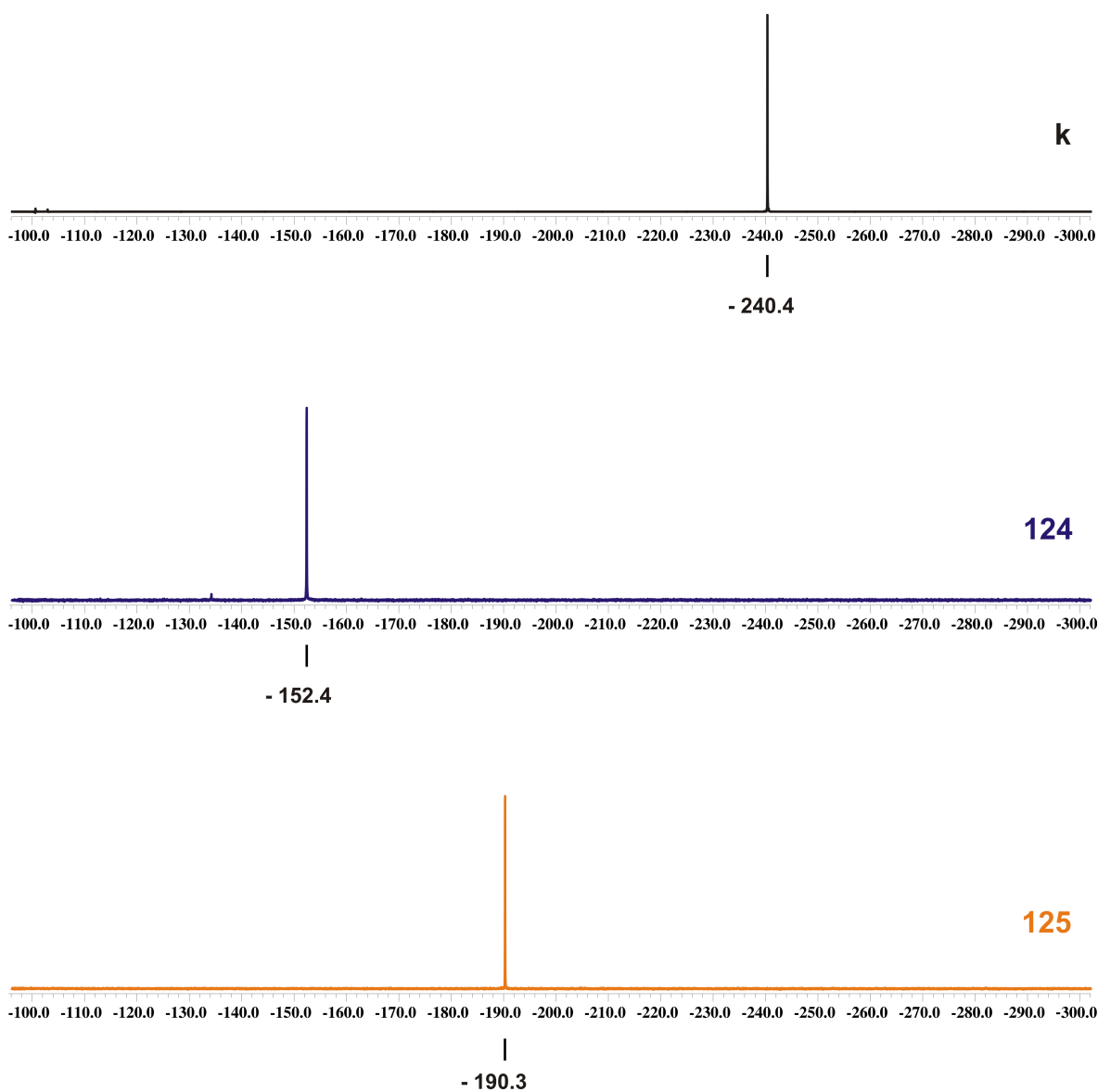
**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **125**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
Ir1–P1	2.3833(14)	P1–C2	1.812(5)	N1–Ir1–P1	87.40(11)	C1–P1–Ir1	130.5(2)
Ir1–N1	2.056(4)	P1–C3	1.814(5)	N2–Ir1–P1	100.52(12)	C2–P1–Ir1	126.30(19)
Ir1–N2	2.054(4)	C1–C2	1.510(8)	P1–Ir1–C1	89.33(5)	C3–P1–Ir1	118.16(16)
Ir1–C12	2.011(5)	-	-	N1–Ir1–N2	171.19(15)	C1–P1–C2	49.1(2)
Ir1–C23	2.006(5)	-	-	N1–Ir1–C1	97.04(11)	P1–C1–C2	65.2(3)
Ir1–C1	2.4951(13)	-	-	N1–Ir1–C12	80.06(18)	P1–C2–C1	65.7(3)
P1–C1	1.819(5)	-	-	N2–Ir1–C23	80.73(18)	C1–P1–C3	106.1(2)

### 3.3.3. Spektroskopische Charakterisierung von **124** und **125**

Die Komplexe **124** und **125** konnten durch analytische Routine-Methoden charakterisiert werden. Die  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren beider Komplexe im Vergleich mit dem Liganden **k** sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Im Vergleich zu dem freien Liganden **k** kann bei den  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{13}\text{C}$  NMR-Signalen von **124** ein Trend zu koordinationsinduzierter Tieffeld-Verschiebung beobachtet werden. Beispielsweise sind die Methylgruppen des Mesitylrings im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von 2.56 ppm (6H) und 2.28 ppm (3H) leicht auf 2.65 ppm (6H) und 2.30 ppm (3H) zu tiefem Feld verschoben. Im Gegensatz dazu kann bei **125** eine zusätzliche Abschirmung der Protonen und Kohlenstoffkerne des Phosphiran-Liganden beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf das in der Röntgenstrukturanalyse beobachtete *plane-to-plane*  $\pi$ -Stacking des Mesitylsubstituenten und des Phenylrings des 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden zurückzuführen. Diese bindende  $\pi$ -Wechselwirkung schirmt die Kerne des Liganden **k** etwas ab. Ein weiterer Grund für die Abschirmung kann in einer  $\pi$ -Rückbindung von Phosphor zum Iridium(III)-Zentrum vermutet werden. Das Iridium(III)-Zentrum erhält durch die zwei elektronenreichen  $\sigma$ -Donor-Chelat-Liganden eine erhöhte Elektronendichte, die durch  $\pi$ -Rückbindung auf den Liganden **k** übertragen werden kann. So wird z. B. für die Methylensignale von **125** im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum eine Verschiebung von 12.0 ppm (**k**) auf 9.3 ppm und 8.3 ppm zu hohem Feld beobachtet. Die  $^{31}\text{P}$  NMR-Signale der Verbindungen **k**, **124** und **125** zeigen die erwartete Verschiebung zu tiefem Feld (siehe Abbildung 3.4).

Die Entschirmung des Phosphorkerns fällt erstaunlicherweise beim Ruthenium(II)-Komplex **124** am stärksten aus. Vermutlich wirken die 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden von **125** als starke  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren und verringern die Lewis-Acidität des Iridium(III)-Zentrums deutlich. Die weniger starke Entschirmung des Phosphors ist im Einklang mit der zuvor vermuteten  $\pi$ -Rückbindung des Liganden **k**. Die  $J_{\text{C-P}}$  und  $J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich. Einzig die  $^1J_{\text{C-P}}$  von Verbindung **124** zum quartären Kohlenstoffatom des Mesitylsubstituenten ist mit 94.0 Hz relativ groß im Vergleich zu den 39.4 Hz des freien Liganden **k** und den 57.1 Hz des Iridium(III)-Komplexes **125**. Wie bereits bei den Komplexen **87**, **88**, **111** und **112**, weisen die zwei 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden ein intensives Kopplungsmuster innerhalb der aromatischen Protonen mit  $^3J$ ,  $^4J$  und  $^5J$  Kopplungen sowie den  $^nJ_{\text{C-P}}$ -Kopplungen ( $n = 1 - 4$ ) auf. Bemerkenswert ist erneut die Bandbreite der Protonensignalverschiebungen der 2-(2-Pyridyl)phenylido-Liganden. So werden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **125** die Signale des Pyridinsubstituenten bis zu 9.68 ppm weit zu tiefem Feld verschoben, detektiert. Im Gegensatz dazu werden die Signale der anionischen Phenylsubstituenten



**Abbildung 3.4:** Ausschnitt der  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren von **k**, **124** und **125** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

durch die vergleichsweise hohe Elektronendichte abgeschirmt und bis zu 5.96 ppm zu hohem Feld verschoben. Die IR-Spektren der beider Phosphiran-Komplexe **124** und **125** zeigen die üblichen Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen im Bereich von  $3074\text{ cm}^{-1}$  und  $2871\text{ cm}^{-1}$ . Der *Fingerprint*-Bereich beginnt mit Wellenzahlen kleiner als  $1673\text{ cm}^{-1}$  (**124**) und  $1606\text{ cm}^{-1}$  (**125**). Massenspektrometrisch konnten die Komplexe **124** und **125** im FAB+ Modus nachgewiesen werden. Neben dem Molekülpeak beider Verbindungen wird das Kation beider Verbindung unter Abspaltung eines Chlorido-Liganden detektiert. Das weitere Fragmentierungsmuster dieser Komplexe ist von der Abspaltung des Phosphiran-Liganden **k** geprägt.



---

## KAPITEL 4

---

# Experimenteller Teil



## 4.1. Vorbemerkungen

### 4.1.1. Analytik

#### 4.1.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik und apparativer Aufbau

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

#### 4.1.1.2. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

##### 4.1.1.2.1. Liganden

- Aziridin, 2-Methylaziridin, 2-Ethylaziridin, 2,2-Dimethylaziridin<sup>[87]</sup>
- 2-Phenylaziridin<sup>[281]</sup>
- *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin<sup>[90,91]</sup>
- 1-Tosyl-2,3-diphenyl-aziridin<sup>[108]</sup>
- 2*H*-3-(4-*R*-Phenyl)-azirin (R = H, Me, Cl, Br)<sup>[282]</sup>
- *P*-Mesitylphosphiran<sup>[260]</sup>

##### 4.1.1.2.2. Übergangsmetall-Komplexe

- $[\text{W}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2(\text{CO})_4]$ <sup>[283]</sup>
- $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ <sup>[284]</sup>
- $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]$ <sup>[285]</sup>
- $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]$ <sup>[285]</sup>
- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ <sup>[286]</sup>

- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (siehe Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 und 10)
- $[\text{PdCl}_2(\eta^4\text{-COD})]$ <sup>[287]</sup>
- $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$ <sup>[288]</sup>

Alle anderen Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern erworben oder stammen aus Beständen des Arbeitskreises und wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 4.1.1.3. Chromatographie

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Folien der Fa. Merck ( $\text{SiO}_2$  60, F<sub>254</sub>) durchgeführt. Die Analyse der Chromatogramme erfolgte durch Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm und Beobachtung der auftretenden Fluoreszenzlöschungen. Zur säulenchromatographischen Trennung von Produktgemischen wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063, 230 – 400 mesh ASTM) der Fa. Merck verwendet.

#### 4.1.1.4. Messung der Cytotoxizität - IC<sub>50</sub> Konzentrationen

Die Auswertung der Cytotoxizitätsuntersuchungen erfolgte optisch unter Verwendung des MTT Assay mit dem Farbstoff 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid durch Messung der Absorptionen bei 562 und 630 nm auf einem ELISA-Platten-Lesegerät ELX 800, Bio-Tek, USA. Die IC<sub>50</sub>-Werte wurden aus den Konzentrations-Ansprechverhalten-Kurven der jeweiligen Messung berechnet. Die antimikrobielle Aktivität wurde durch Standard-CLSI-Mikroverdünnungs-Verfahren bestimmt.

#### 4.1.1.5. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturmessungen wurden auf einem Nonius Kappa CCD mit Drehanodengenerator und einem Oxford Diffraction XCalibur mit Sapphire CCD-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0.71073$  Å. Die Kristalle wurden polarisationsoptisch geprüft und für Tieftemperaturmessungen (T = –73 ° C, Kühlung im Stickstoffstrom) mit LITHELEN®-Schliffett oder bei luftempfindlichen Proben mit Perfluorpolyetheröl an einem Glasstab fixiert. Die Bestimmung der Raumgruppe und die Strukturlösung mittels direkter Methoden erfolgte mit den Programmen BRUKER XPREP V5.1/NT © und SHELXS-97.<sup>[289]</sup> Durch Differenz-Fourier Rechnung wurden die Strukturen mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_o^2 - F_c^2$  verfeinert (SHELXL-97).<sup>[289]</sup> Sphärische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm STOE X-RED 1.09 © durchgeführt. Eine Überprüfung der gewählten Raumgruppe erfolgte mit dem Programm PLATON.<sup>[290]</sup> Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und mittels eines *riding*-Modells isotrop verfeinert. Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit den Programmen ORTEP-3 Version 2 und Schwingungsellipsoiden von 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bzw. CAMBRIDGESOFT CHEM3D PRO 10.0 ©.<sup>[291]</sup> Die Abstände und Winkel wurden mit den Programmen ORTEP-3 Version 2 oder MERCURY 1.4.2 aus den entsprechenden CIF-Dateien berechnet.<sup>[291,292]</sup> Die ergänzenden kristallographischen Daten einiger Verbindungen (siehe CCDC Nummern - Anhang Röntgenstrukturanalysen) sind in der *Cambridge Crystallographic Data Centre* Datenbank hinterlegt und kostenfrei unter

[http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Auf die Angabe von vollständigen Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern wurde an dieser Stelle verzichtet.

#### 4.1.1.6. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Heraeus Elementar Vario EI im mikroanalytischen Labor des Departments Chemie und Biochemie der LMU München durchgeführt. Bestimmt wurde der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt. Die Bestimmung des Quecksilbergehalts erfolgte mittels ICP-OES-Spektroskopie auf einem Varian Vista RL Gerät.

#### 4.1.1.7. Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden auf einem Bruker IFS 66v/S (KBr), Jasco FT/IR-460 Plus (Diamant-ATR) sowie auf einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR-Spektrometer (KBr, Film) im Bereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Flüssige Proben wurden zwischen zwei NaCl-Platten, feste Proben als KBr-Presslinge oder direkt auf einer Diamant-ATR-Zelle vermessen. KBr-Presslinge luftempfindlicher Proben wurden in einer argonbefüllten Glove-Box hergestellt und im komplett evakuierten FT-IR-Gerät gemessen (Bruker IFS 66v/S). Zur Herstellung der Presslinge wurde ausgeheiztes KBr ( $330\text{ °C}$ ,  $10^{-3}\text{ mbar}$ ) mit der Probe vermischt und in einem Achat-Mörser verrieben. Anschließend wurde das Gemenge in einer Pressvorrichtung mit  $10\text{ kN}$  zu einem Pressling verdichtet. Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der Absorptionsbanden werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensität der Transmission der Banden ist durch die Abkürzungen vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) angegeben. Breite Banden sind durch die Abkürzung br (breit) gekennzeichnet.

#### 4.1.1.8. Kernresonanzspektroskopie

Alle kernresonanzspektroskopischen Experimente wurden auf den Geräten Jeol eclipse 270, Jeol eclipse 400 und Jeol EX400 aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Standardglasröhrchen ( $\varnothing\ 5\text{mm}$ ). Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm. Die chemischen Verschiebungen der NMR-spektroskopisch untersuchten Kerne beziehen sich auf folgende externe Standards ( $\delta = 0$ ); deren Resonanzfrequenzen auf den jeweiligen NMR-Spektrometern sind anschließend aufgelistet.

- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  –  $^1\text{H}$  NMR,  $399.78\text{ MHz}$  (eclipse 400) /  $400.18\text{ MHz}$  (EX400) /  $270.17\text{ MHz}$  (eclipse 270);
- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  –  $^{13}\text{C}$  NMR,  $100.53\text{ MHz}$  (eclipse 400) /  $100.63\text{ MHz}$  (EX400) /  $67.94\text{ MHz}$  (eclipse 270);
- $\text{CFCl}_3$  –  $^{19}\text{F}$  NMR,  $376.17\text{ MHz}$  (eclipse 400) /  $376.55\text{ MHz}$  (EX400) /  $254.19\text{ MHz}$  (eclipse 270);
- 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  –  $^{31}\text{P}$  NMR,  $161.83\text{ MHz}$  (eclipse 400) /  $162.00\text{ MHz}$  (EX400) /  $109.37\text{ MHz}$  (eclipse 270).



Im experimentellen Teil dieser Arbeit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die auf ganze Zahlen gerundete Messfrequenz der untersuchten Kerne angegeben. Als interner Standard für die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie wird auf den Literaturwert des Signals der vollständig nicht deuterierten Verunreinigung des deuterierten Lösungsmittels ( $^1\text{H}$ ) bzw. des Kohlenstoffatoms des verwendeten deuterierten Lösungsmittels ( $^{13}\text{C}$ ) referenziert (siehe Tabelle 4.1).<sup>[293]</sup> Kopplungskonstanten  $^nJ$  über  $n$  Bindungen werden als Absolutwerte in Hertz [Hz] angegeben. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde in keinem NMR-Experiment bestimmt. Die NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur gemessen. Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multipllett) oder deren Kombinationen beschrieben. Die Abkürzung br (*broad* bzw. breit) beschreibt verbreiterte Signale. Die Auswertung der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm Jeol DELTA. Folgende deuterierte Lösungsmittel mit den entsprechenden Referenzverschiebungen wurden für die NMR-Spektroskopie verwendet:

**Tabelle 4.1:** Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.

	$d$ -Chloroform	$d_2$ -Dichlormethan	$d_6$ -DMSO	$d_7$ -DMF
$^1\text{H}$ NMR [ppm]	7.26	5.32	2.50	8.03, 2.92, 2.75
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR [ppm]	77.16	53.50	39.70	163.2, 34.9, 29.8

#### 4.1.1.9. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einer Jeol MStation JMS 700 sowie einem Thermo Finnigan LTQ-FT aufgenommen. Die Fragmentmassen beziehen sich auf die Isotope mit der größten Häufigkeit. Die niederaufgelösten Massenspektren wurden in folgenden Ionisationsverfahren aufgenommen: Direkte chemische Ionisation (DCI) (JMS 700), direkte Elektronenstoß-Ionisation (DEI) (JMS 700), *fast atom bombardment* (FAB+) (JMS 700), *electron spray ionisation* (ESI+) (Finnigan LTQ-FT). Die Aufnahme der Proben erfolgte mittels Direktinsertion (DEI, DCI) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Die Messung der FAB+-Spektren zur Detektion positiv geladener oder stark polarer Ionen bzw. Verbindungen erfolgte aus einer *m*-Nitrobenzylalkohol- (NBA) oder Glycerin-Matrix. Die Messung der ESI+-Spektren erfolgte durch Lösung der Verbindungen in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch.

#### 4.1.1.10. UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden auf einem Varian Cary 500 Spektrometer im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und der UV *cut off*-Wellenlänge des entsprechenden Lösungsmittels aufgenommen. Die Messung erfolgte in 10 mm Standardquarzglasküvetten bei Raumtemperatur. Angegeben werden das Lösungsmittel, die Wellenlänge  $\lambda$  der Absorptionsmaxima [nm] sowie der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  [ $\text{cm}^2/\text{mmol}$ ].

#### 4.1.1.11. Vakuum

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

#### 4.1.1.12. Verwendete Lösungsmittel

Alle für die Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen Substanzen benötigten trockenen Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardverfahren in einer Umlaufapparatur absolutiert und unter Argon aufbewahrt bzw. frisch abdestilliert und sofort eingesetzt.<sup>[294]</sup> Die Lösungsmittel wurden vor dem Befüllen einer Umlaufdestille über wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> destilliert bzw. über 3 Å oder 4 Å Molekularsieben vorgetrocknet. Chloroform, DMF und DMSO wurden von kommerziellen Anbietern käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 4.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 4.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

NiX<sub>2</sub> (X = OAc (**43**), Cl (**45**)) bzw. RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (**41**) wird in 20 mL trockenem Methanol (zur Darstellung von Verbindung **44**) bzw. Acetonitril (zur Darstellung von Verbindung **42** und **47**) suspendiert bzw. gelöst, mit zwei (**f**) bzw. fünf Äquivalenten Aziridin (**a**, **e**) versetzt und die angegebene Reaktionszeit bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im ÖPV entfernt und der Feststoff zur Reinigung 12 h in 20 mL *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

### 4.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (**54**) wird in 20 mL MeOH (zur Darstellung von Verbindung **55**), Pd(OAc)<sub>2</sub> (**48**) oder [PdCl<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-COD)] (**53**) in 20 mL Dichlormethan (zur Darstellung von Verbindung **49**, **50** und **55**) gelöst, PdCl<sub>2</sub> (**51**) in 20 mL CH<sub>3</sub>CN suspendiert und 2 h bis zur vollständigen Lösung refluxiert (zur Darstellung von Verbindung **52**); wenn nötig werden unlösliche Bestandteile abfiltriert. Anschließend wird die Lösung mit einem (**f**), zwei (**d**) oder fünf Äquivalenten (**e**) Aziridin versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die ausgefallenen Palladium(II)-Komplexe werden abfiltriert, zweimal mit je 15 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Darstellung von Verbindung **52** wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Feststoffe werden zur Reinigung 12 h in 20 mL *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

### 4.2.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

CuX (X = Br (**58**), I (**59**)) wird in 20 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und mit einem Äquivalent *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt. Es entsteht sofort eine farblose klare Lösung. Man lässt 3 h bei RT rühren und entfernt das Lösungsmittel im ÖPV. Der Rückstand wird zur Reinigung 3 h in 20 mL trockenem *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet. Beide Produkte **60** und **61** sind oxidations- und hydrolyseempfindlich.

### 4.2.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift 4

Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**62**) wird in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit fünf Äquivalenten **a** – **c**, **e** oder zwei Äquivalenten **d** bzw. einem Äquivalent **f** versetzt. Die entstandene tiefblaue Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 12 h in 20 mL *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

#### 4.2.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift 5

ZnX<sub>2</sub> (X = OAc · H<sub>2</sub>O (**69**), Cl (**70**), Br (**71**), I (**72**)), CdI<sub>2</sub> (**77**) oder HgI<sub>2</sub> (**79**) wird in 20 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Anschließend wird die Lösung mit fünf Äquivalenten **a – c**, **e** bzw. zwei Äquivalenten **d** oder einem Äquivalent **f** des entsprechenden Aziridins versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 12 h in 20 mL *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet. Für die Darstellung von Verbindung **80** wird die Reaktionslösung unter Lichtausschluss 2 h bei RT gerührt und der Ansatz anschließend wie zuvor beschrieben ebenfalls unter Lichtausschluss aufgearbeitet.

#### 4.2.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift 6

[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)]<sub>2</sub> (**81**), [Rh(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**108**) oder [IrCl(2-PyrPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**86**) wird in 20 mL trockenem Dichlormethan oder THF gelöst. Zur Darstellung der 2*H*-Azirin-Komplexe wird die Lösung bei RT mit den entsprechenden Äquivalenten 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) versetzt und die angegebene Zeit gerührt. Bei Aziridinliganden oder dem *P*-Mesitylphosphiran-Liganden (**a**, **b**, **e**, **k**) wird die Lösung ebenfalls bei RT mit den entsprechenden Äquivalenten des Liganden versetzt und 12 h gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 12 h in 20 mL trockenem *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

Zur Darstellung von **112** wird [IrCl(2-PyrPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**86**) in Dichlormethan gelöst, mit zwei Äquivalenten Silbertriflat (**84**) mindestens 1 h gerührt und das ausgefallene Silberchlorid abzentrifugiert. Die Reaktionslösung wird umpipettiert und im Anschluss die Lösung bei RT mit zwei Äquivalenten des Liganden **g** versetzt. Man lässt 0.75 h rühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird zur Reinigung 12 h in 20 mL trockenem *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

#### 4.2.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift 7

ZnX<sub>2</sub> (Cl (**70**), I (**72**)) wird in 20 mL trockenem Acetonitril oder THF unter Rückfluss erhitzt und gelöst. Die entstandene Lösung wird mit zwei Äquivalenten 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**) versetzt und 1.5 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 3 h in 20 mL trockenem *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet. Die Alkoholyseprodukte werden nach AAV 8 dargestellt.

#### 4.2.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift 8

Verbindungen **104** und **106** werden in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 3 mL über Molekularsieben vorgetrocknetem Methanol oder Ethanol versetzt. Der Palladium(II)-Komplex **116g** wird in einem Gemisch aus 10 mL Dichlormethan und 10 mL Methanol oder Ethanol gelöst. Die Lösung wird 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 12 h in 20 mL trockenem *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.

#### 4.2.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift 9

[ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**) wird in 20 mL trockenem THF 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Umsetzung wird IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz hin untersucht, anschließend auf

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit zwei Äquivalenten 2*H*-3-Aryl-azirin **g** – **j** versetzt und 0.75 h gerührt. Man lässt die Reaktionslösung auf RT erwärmen und weitere 0.5 h rühren. Die THF-Substitutionsreaktion wird IR-spektroskopisch auf vollständigen Umsatz hin untersucht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf die Hälfte reduziert und 40 – 50 mL trockenes *n*-Heptan zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit 7 mL trockenem *n*-Heptan gewaschen. Das Pulver wird im ÖPV getrocknet.

#### 4.2.10. Allgemeine Arbeitsvorschrift 10

PdCl<sub>2</sub> (**51**) wird in 20 mL trockenem Acetonitril unter Rückfluss erhitzt und gelöst. Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der orangefarbene Feststoff in einem Gemisch aus 30 mL Dichlormethan und 10 mL Acetonitril gelöst. Die entstandene Lösung wird mit zwei Äquivalenten 2*H*-3-Aryl-azirin **g**, **i**, **j** versetzt und 0.5 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung 12 h in 20 mL trockenem *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver im ÖPV getrocknet.



### 4.3. Experimente mit Aziridinen

#### 4.3.1. 2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin (36)

**Durchführung:** gemäß Literaturvorschrift.<sup>[108]</sup>

**Aufarbeitung:** gemäß Literaturvorschrift.<sup>[108]</sup>

**Ansatz:**

5.407 g (30 mmol) *trans*-Stilben (**22**)

6.829 g (30 mmol) Chloramin-T (**20**)

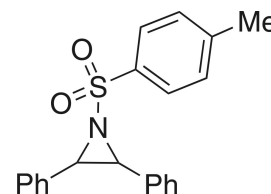
1.068 g (6 mmol) *N*-Bromosuccinimid (**23**)

150 mL CH<sub>3</sub>CN.

**Reaktionszeit:** 24 h.

**M** (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S) = 349.45 g/mol.

**Ausbeute:** 7.338 g (70 % (*cis*-, *trans*-Gemisch, gelbliches Pulver).



#### *trans*-2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.44 – 7.34 (m, 10H, CH), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH), 4.27 (s, 2H, CH), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.1, 137.2, 133.2, 129.5, 128.8, 128.5, 128.4, 127.7, 50.5, 21.7.

#### *cis*-2,3-Diphenyl-1-tosylaziridin

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.35 (m, 2H, CH), 7.13 – 7.03 (m, 10H, CH), 4.23 (s, 2H, CH), 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.8, 135.1, 132.1, 130.0, 128.1, 127.9, 127.9, 127.8, 47.6, 21.8.

**IR** (Diamant-ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3271 (w), 3061 (w), 3032 (w), 2360 (m), 2338 (w), 1731 (w), 1596 (w), 1496 (w), 1453 (w), 1402 (w), 1339 (s), 1321 (m), 1295 (m), 1244 (w), 1182 (m), 1152 (vs), 1108 (w), 1087 (m), 1027 (m), 899 (vs), 866 (m), 853 (w), 808 (s), 784 (m), 763 (s), 724 (m), 691 (vs), 670 (s), 657 (s), 608 (m), 587 (s), 556 (m).

**MS** (DEI): *m/z* (%) = 349 (7) [M<sup>+</sup>], 259 (15) [M<sup>+</sup> + H – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>], 194 (100) [M<sup>+</sup> – Tos].

#### Elementaranalyse [C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S]

**Ber.** (%): C 72.18 H 5.48 N 4.01 S 9.18.

**Gef.** (%): C 70.78 H 5.30 N 3.83 S 9.30.

4.3.2. *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-aluminium(III)] (38)

**Durchführung und Aufarbeitung:** 275 mg (2.062 mmol)  $\text{AlCl}_3$  (**37**) werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 931  $\mu\text{L}$  (733 mg, 10.307 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**) versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 12 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird zur Reinigung 12 h in 20 mL *n*-Hexan oder *n*-Heptan digeriert. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das farblose Pulver vorsichtig im Vakuum getrocknet.

**Ansatz:**

275 mg (2.062 mmol)  $\text{AlCl}_3$  (**37**)

931  $\mu\text{L}$  (733 mg, 10.307 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

$M$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlCl}_3\text{N}_3$ ) = 346.70 g/mol.

**Ausbeute:** 613 mg (86 %, farbloses Pulver).

$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.91 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.79 (s, br, 3H, NH).

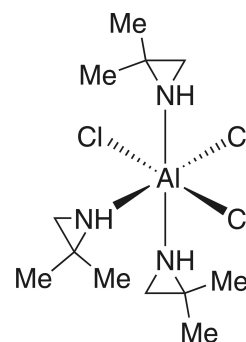
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 35.8 ( $\text{C}_q$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3422 (vs), 2977 (vs), 2593 (m), 2063 (w), 1609 (m), 1510 (m), 1477 (m), 1399 (m), 1381 (m), 1323 (w), 1273 (w), 1165 (m), 1108 (w), 1012 (w), 955 (w), 824 (m), 664 (m), 576 (m), 454 (w).

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlCl}_3\text{N}_3$ ]

**Ber.** (%): C 41.57 H 7.85 N 12.12.

**Gef.** (%): C 42.66 H 8.53 N 12.15.



**4.3.3. Bis[Trichlorido-(1-(2-chloroethyl)-ethan-diamin- $\kappa^2 N, N'$ )-tetrakis-( $\mu_2$ -methanolato)-(methanol)( $\mu_4$ -oxido)-triseisen(III)] (40)**

**Durchführung und Aufarbeitung:** 143 mg (1.128 mmol)  $\text{FeCl}_2$  (**39**) werden in 20 mL Acetonitril suspendiert und mit 304  $\mu\text{L}$  (243 mg, 5.641 mmol) Aziridin (**a**) versetzt. Die Suspension wird 12 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird der braune Feststoff in 15 mL nicht entgastem Methanol 48 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man einen braunen Feststoff.

**Ansatz:**

143 mg (1.128 mmol)  $\text{FeCl}_2$  (**39**)  
 304  $\mu\text{L}$  (243 mg, 5.641 mmol) Aziridin (**a**)  
 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**M** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Cl}_8\text{Fe}_6\text{N}_4\text{O}_{12}$ ) = 1137.35 g/mol.

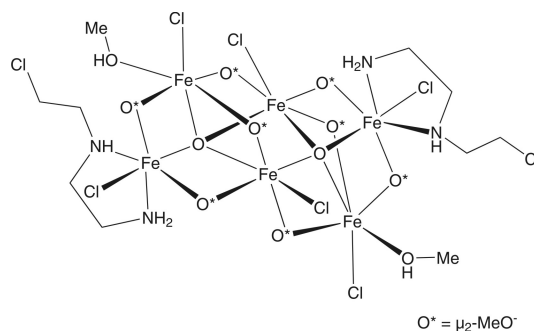
**Ausbeute:** nicht bestimmt (braunes Pulver).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3750$  (m), 3516 (w), 3388 (w), 2963 (s), 2824 (w), 2730 (w), 1610 (s), 1572 (s), 1449 (s), 1367 (m), 1298 (w), 1261 (s), 1154 (w), 1094 (s), 1026 (vs), 864 (w), 804 (s), 692 (w), 678 (w), 475 (w).

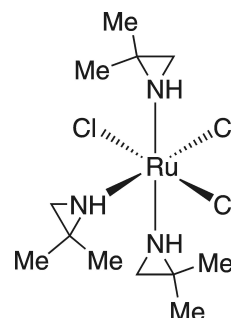
**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Cl}_8\text{Fe}_6\text{N}_4\text{O}_{12}$ ]

**Ber.** (%): C 19.01 H 4.79 N 4.93.

**Gef.** (%): C 22.56 H 4.93 N 5.07.





4.3.4. *mer*-[Trichlorido-*tris*(2,2-dimethylaziridin)-ruthenium(III)] (42)**Durchführung:** gemäß AAV 1.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 1.**Ansatz:**112 mg (0.428 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (41)193  $\mu\text{L}$  (152 mg, 2.142 mmol) 2,2-Dimethyl-aziridin (e)20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ .**Reaktionszeit:** 12 h. $M (\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ru}) = 420.79 \text{ g/mol}$ .**Ausbeute:** 154 mg (86 %, braunes Pulver).

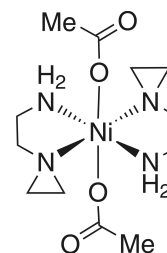
**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3346$  (w), 3190 (w), 2970 (m), 2907 (w), 2875 (w), 2830 (w), 1520 (w), 1449 (s), 1388 (s), 1330 (s), 1251 (w), 1232 (w), 1113 (vs), 1058 (m), 1033 (m), 957 (m), 920 (s), 808 (s), 776 (m), 731 (m), 674 (w), 540 (m), 450 (m).

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ru}$ ]**Ber.** (%): C 34.25 H 6.47 N 9.99.**Gef.** (%): C 36.49 H 6.58 N 9.48.

## 4.3.5. Aziridin-Nickel(II)-Komplexe

4.3.5.1. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa^2 O$ )-bis(*N*-(2-aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-nickel(II)] (44)**Durchführung:** gemäß AAV 1.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 1.**Ansatz:**277 mg (1.567 mmol)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  (43)506  $\mu\text{L}$  (405 mg, 9.402 mmol) Aziridin (a)

20 mL MeOH.

**Reaktionszeit:** 12 h. $M (\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_4) = 349.05 \text{ g/mol}$ .**Ausbeute:** 491 mg (90 %, hellblaues Pulver).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3294$  (s), 3251 (s), 3146 (s), 3071 (m), 3005 (m), 2971 (s), 2933 (s), 2883 (s), 1565 (vs), 1485 (m), 1460 (m), 1430 (s), 1392 (vs), 1351 (m), 1333 (s), 1309 (m), 1271 (s), 1220 (w), 1183 (w), 1166 (w), 1109 (s), 1100 (m), 1089 (m), 1062 (s), 1043 (s), 1005 (vs), 936 (vs), 913 (m), 852 (w), 822 (w), 805 (w), 755 (m), 678 (m), 648 (vs), 616 (m), 555 (w), 541 (m), 487 (w), 452 (w), 418 (w).

**MS** (DCI):  $m/z$  (%) = 289 (16) [ $M^+ - OAc$ ], 246 (39) [ $M^+ - az - OAc$ ], 203 (100) [ $M^+ - aeaz - OAc$ ].

**UV/Vis** (MeOH) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 363 (34), 578 (15).

**Elementaranalyse** [ $C_{12}H_{26}N_4NiO_4$ ]

**Ber.** (%): C 41.29 H 7.51 N 16.05.

**Gef.** (%): C 41.88 H 7.89 N 16.19.

#### 4.3.5.2. *trans*-[*Bis*(*N*-(2-Aminoethyl)-aziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-*bis*(aziridin)-nickel(II)] dichlorid (**46a**)

**Durchführung und Aufarbeitung:** 187 mg (1.443 mmol)  $NiCl_2$  (**45**) werden in 1 mL Aziridin (**a**) bei RT suspendiert. Die violette Suspension wird 12 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 mL *n*-Hexan aufgenommen und 12 h bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das zurückbleibende Pulver vorsichtig im ÖPV getrocknet.

**Ansatz:**

187 mg (1.443 mmol)  $NiCl_2$  (**45**)

1 mL Aziridin (**a**).

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** ( $C_{12}H_{30}N_6Cl_2Ni$ ) = 388.01 g/mol.

**Ausbeute:** 498 mg (89 %, schwach violettes Pulver).

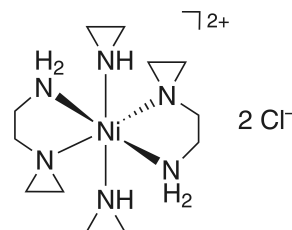
**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3276 (s), 3223 (s), 3153 (vs), 3079 (m), 2998 (m), 2967 (w), 2931 (w), 2879 (w), 1614 (w), 1465 (w), 1443 (w), 1425 (w), 1356 (m), 1340 (w), 1294 (m), 1257 (m), 1228 (s), 1145 (m), 1097 (m), 1072 (m), 1062 (m), 1042 (m), 1010 (m), 940 (w), 930 (w), 876 (vs), 803 (w), 795 (w), 752 (w).

**UV/Vis** (MeOH) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 385 (18), 669 (16).

**Elementaranalyse** [ $C_{12}H_{30}Cl_2N_6Ni$ ]

**Ber.** (%): C 37.15 H 7.79 N 21.66.

**Gef.** (%): C 36.36 H 7.69 N 21.13.



### 4.3.5.3. [Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-chlorido-nickel(II)]chlorid (47)

**Durchführung:** gemäß AAV 1.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 1.

**Ansatz:**

101 mg (0.779 mmol) NiCl<sub>2</sub> (45)

222 mg (1.560 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-

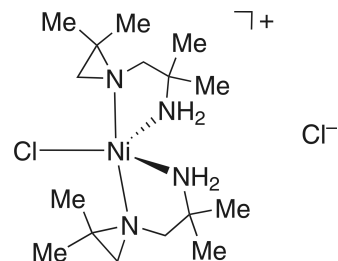
2,2-dimethylaziridin (f)

5 mL CH<sub>3</sub>CN.

**Reaktionszeit:** 48 h.

**M** (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ni) = 414.08 g/mol.

**Ausbeute:** 209 mg (65 %, grünes Pulver).



**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3404 (m), 3238 (vs), 3209 (s), 3128 (vs), 2990 (m), 2969 (s), 2932 (m), 2879 (m), 2733 (w), 1603 (m), 1476 (w), 1461 (m), 1392 (m), 1380 (m), 1341 (m), 1280 (w), 1244 (m), 1199 (w), 1143 (s), 1117 (m), 1070 (w), 1024 (w), 1001 (w), 949 (w), 921 (w), 866 (w), 812 (s), 770 (w), 689 (w), 638 (w), 571 (w), 529 (w), 495 (w), 434 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 377 (100) [M<sup>+</sup> - Cl], 235 (53) [M<sup>+</sup> - aiaz - Cl].

**UV/Vis** (MeOH) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 406 (64), 683 (25).

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ni]

**Ber.** (%): C 46.41 H 8.76 N 13.53.

**Gef.** (%): C 44.81 H 8.41 N 13.06.

## 4.3.6. Aziridin-Palladium(II)- und -Platin(II)-Komplexe

4.3.6.1. *trans*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-palladium(II)] (49)

**Durchführung:** gemäß AAV 2.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 2.

**Ansatz:**

212 mg (0.944 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> (48)

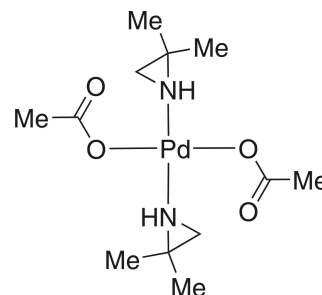
432  $\mu$ L (340 mg, 4.781 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (e)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd) = 366.75 g/mol.

**Ausbeute:** 422 mg (87 %, gelbes Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.64 (s, 1H, NH), 3.45 (s, 1H, NH), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 178.9 (C<sub>q</sub>), 178.8 (C<sub>q</sub>), 37.9 (C<sub>q</sub>), 37.7 (C<sub>q</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 24.3 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3384 (m), 3082 (s), 2967 (s), 2747 (m), 2597 (w), 2508 (w), 2383 (w), 1581 (vs), 1449 (s), 1391 (vs), 1330 (s), 1235 (w), 1184 (w), 1118 (m), 1050 (w), 1001 (w), 963 (w), 926 (m), 816 (m), 696 (w), 644 (w), 617 (w), 564 (w), 459 (w), 407 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 735 (1) [M<sup>+</sup> + H]<sub>2</sub>, 675 (13) [M<sup>+</sup> - OAc]<sub>2</sub>, 604 (6) [M<sup>+</sup> - az - OAc]<sub>2</sub>, 533 (13) [M<sup>+</sup> - 2az - OAc]<sub>2</sub>, 474 (6) [M<sup>+</sup> - 2az - 2OAc]<sub>2</sub>, 367 (16) [M<sup>+</sup> + H], 307 (77) [M<sup>+</sup> - OAc], 247 (72) [M<sup>+</sup> - H - 2OAc], 176 (100) [M<sup>+</sup> - H - az - 2OAc].

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 39.30 H 6.60 N 7.64.

**Gef.** (%): C 38.81 H 6.46 N 7.46.

#### 4.3.6.2. *cis*-[*Bis*(Acetato- $\kappa$ O)-(N-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ N,N')-palladium(II)] (50)

**Durchführung:** gemäß AAV 2.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 2.

**Ansatz:**

154 mg (0.686 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> (**48**)

117 mg (0.823 mmol) N-(2-Aminoisobutyl)-

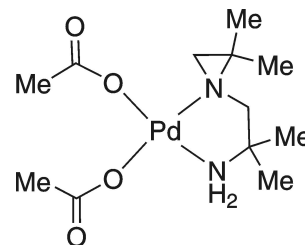
2,2-dimethylaziridin (**f**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

M (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd) = 366.75 g/mol.

**Ausbeute:** 206 mg (82 %, oranges Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.88 (d, <sup>2</sup>J = 9.5 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 4.79 (d, <sup>2</sup>J = 9.7 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.37 (d, <sup>2</sup>J = 12.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.31 (d, <sup>2</sup>J = 12.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.21 (d, <sup>2</sup>J = 2.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (d, <sup>2</sup>J = 2.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 179.6 (C<sub>q</sub>), 177.3 (C<sub>q</sub>), 67.0 (CH<sub>2</sub>), 57.1 (C<sub>q</sub>), 46.2 (C<sub>q</sub>), 43.8 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3411 (m), 3198 (m), 3113 (m), 2975 (s), 1741 (m), 1629 (vs), 1594 (vs), 1477 (m), 1377 (vs), 1315 (vs), 1301 (vs), 1233 (m), 1190 (m), 1159 (m), 1102 (m), 1069 (w), 1009 (m), 984 (m), 919 (m), 888 (w), 769 (m), 685 (m), 640 (w), 614 (w), 549 (w), 490 (w), 448 (w), 424 (w).

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 307 (100) [M<sup>+</sup> - OAc], 248 (42) [M<sup>+</sup> - 2OAc].

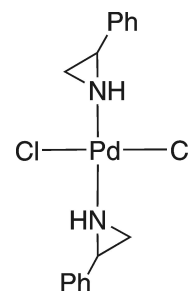
**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 39.30 H 6.60 N 7.64.

**Gef.** (%): C 40.63 H 7.08 N 8.29.

4.3.6.3. *trans*-[Dichlorido-*bis*(2-phenylaziridin)-palladium(II)] (52)**Durchführung:** gemäß AAV 2.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 2.**Ansatz:**134 mg (0.754 mmol) PdCl<sub>2</sub> (51)

184 mg (1.546 mmol) 2-Phenylaziridin (d)

20 mL CH<sub>3</sub>CN.**Reaktionszeit:** 12 h.M (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd) = 415.65 g/mol.**Ausbeute:** 169 mg (54 %, gelbes Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*<sub>7</sub>-DMF): δ = 7.52 – 7.48 (m, 4H, CH), 7.42 – 7.35 (m, 6H, CH), 3.42 (dd, <sup>3</sup>J = 6.1, 6.1 Hz, 2H, CH), 3.18 (s, br, 2H, NH), 2.55 (ddd, <sup>2</sup>J = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J = 5.9, 1.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (ddd, <sup>2</sup>J = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.5, 1.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, *d*<sub>7</sub>-DMF): δ = 136.5 (C<sub>q</sub>), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 40.2 (CH), 40.2 (CH), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3357 (w), 3270 (w), 3158 (s), 3097 (w), 2973 (vs), 2934 (m), 2886 (m), 1501 (w), 1463 (m), 1441 (w), 1381 (s), 1341 (w), 1311 (m), 1239 (w), 1191 (w), 1162 (s), 1131 (s), 1030 (w), 1013 (w), 997 (w), 953 (vs), 918 (w), 896 (m), 817 (m), 767 (m), 745 (w), 696 (m), 589 (w), 554 (w), 471 (w), 426 (w).

MS (DEI): *m/z* (%) = 416 (27) [M<sup>+</sup>], 380 (27) [M<sup>+</sup> – H – Cl], 342 (53) [M<sup>+</sup> – 2H – 2Cl], 225 (100) [M<sup>+</sup> – az – 2Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd]**Ber.** (%): C 46.23 H 4.36 N 6.74.**Gef.** (%): C 45.92 H 4.20 N 6.70.

#### 4.3.6.4. *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichlorido-palladium(II)] (55)

**Durchführung:** gemäß AAV 2.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 2.

**Ansatz:**

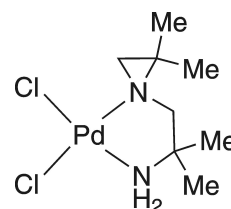
173 mg (0.606 mmol) [PdCl<sub>2</sub>( $\eta^4$ -COD)] (53)

(siehe AAV 2 für eine alternative Synthese)

110 mg (0.770 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd) = 319.57 g/mol.

**Ausbeute:** 185 mg (96 %, oranges Pulver).

**<sup>1</sup>H NMR** (270 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  = 5.12 (d, <sup>2</sup>*J* = 10.5 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 4.63 (d, <sup>2</sup>*J* = 11.0 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.01 (d, <sup>2</sup>*J* = 13.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (d, <sup>2</sup>*J* = 13.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (68 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  = 67.5 (CH<sub>2</sub>), 56.7 (C<sub>q</sub>), 46.2 (C<sub>q</sub>), 40.1 (CH<sub>2</sub>), 24.2 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3227 (vs), 3187 (s), 3117 (s), 2973 (m), 2924 (m), 2883 (w), 1589 (m), 1478 (m), 1445 (m), 1386 (s), 1344 (m), 1282 (w), 1258 (w), 1236 (w), 1187 (m), 1160 (m), 1132 (m), 1103 (m), 1067 (w), 1027 (w), 985 (w), 947 (w), 919 (w), 886 (w), 769 (m), 739 (w), 653 (w), 629 (w), 542 (w), 484 (w), 448 (w), 418 (w).

**MS** (ESI<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 603 [M<sup>+</sup> - Cl]<sub>2</sub>, 326 [M<sup>+</sup> - Cl + CH<sub>3</sub>CN].

**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 30.07 H 5.68 N 8.77.

**Gef.** (%): C 29.87 H 5.56 N 8.58.

#### 4.3.6.5. *cis*-[(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-dichlorido-platin(II)] (57)

**Durchführung und Aufarbeitung:** 147 mg (0.348 mmol) [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (56) werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 59 mg *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (f) versetzt. Die Suspension des ausgefallenen gelben Feststoffs wird 12 h bei RT gerührt, abfiltriert und dreimal mit je 10 mL MTBE gewaschen. Anschließend wird der Feststoff 12 h in 15 mL *n*-Hexan digeriert. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ansatz:**

147 mg (0.348 mmol) [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (56)

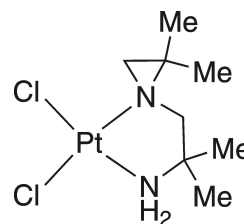
59 mg (0.418 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pt) = 408.23 g/mol.

**Ausbeute:** 50 mg (35 %, gelbes Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ = 6.81 (d, <sup>2</sup>J = 9.7 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 5.58 (d, <sup>2</sup>J = 9.9 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.16 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.94 (d, <sup>2</sup>J = 1.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (d, <sup>2</sup>J = 13.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (d, <sup>2</sup>J = 2.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ = 67.7 (CH<sub>2</sub>), 57.5 (C<sub>q</sub>), 49.7 (C<sub>q</sub>), 40.1 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3303 (w), 3221 (vs), 3189 (s), 3115 (s), 2973 (s), 2955 (m), 2925 (m), 2882 (w), 2774 (w), 1590 (m), 1478 (m), 1443 (m), 1385 (vs), 1339 (m), 1283 (w), 1261 (w), 1246 (m), 1189 (m), 1163 (vs), 1129 (m), 1100 (s), 1067 (w), 1029 (w), 984 (w), 947 (w), 917 (w), 887 (w), 803 (w), 774 (s), 648 (m), 554 (w), 489 (w), 450 (w), 420 (w).

**MS** (ESI<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 835 [M<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>, 408 [M<sup>+</sup> + H].

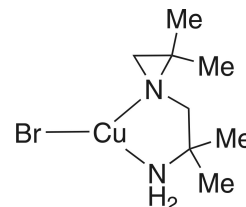
**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pt]

**Ber.** (%): C 23.54 H 4.44 N 6.86.

**Gef.** (%): C 23.39 H 4.34 N 6.79.



## 4.3.7. Aziridin-Kupfer(I/II)-Komplexe

4.3.7.1. [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-bromidokupfer(I)] (60)**Durchführung:** gemäß AAV 3.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 3.**Ansatz:**125 mg (0.871 mmol) CuBr (**58**)132 mg (0.928 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-  
2,2-dimethylaziridin (**f**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BrCuN<sub>2</sub>) = 285.69 g/mol.**Ausbeute:** 233 mg (94 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.57 (d, <sup>2</sup>J = 12.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, br, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.17 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (d, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 62.3 (CH<sub>2</sub>), 44.3 (CH<sub>2</sub>), 38.5 (C<sub>q</sub>), 28.5 (CH<sub>3</sub>), 27.8 (C<sub>q</sub>), 27.5 (CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3271 (vs), 3228 (vs), 3149 (s), 3040 (w), 2970 (vs), 2951 (s), 2926 (s), 2874 (m), 2745 (w), 1585 (m), 1545 (w), 1467 (m), 1453 (m), 1384 (s), 1371 (s), 1337 (m), 1277 (m), 1224 (m), 1186 (w), 1153 (s), 1114 (m), 1089 (m), 1058 (m), 1015 (w), 995 (m), 916 (m), 859 (w), 808 (s), 766 (w), 687 (w), 641 (w), 572 (w), 526 (w), 503 (w), 427 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 572 (8) [M<sup>+</sup>]<sub>2</sub>, 491 (25) [M<sup>+</sup> - Br]<sub>2</sub>, 286 (48) [M<sup>+</sup>], 205 (100) [M<sup>+</sup> - Br].

**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BrCuN<sub>2</sub>]**Ber.** (%): C 33.63 H 6.35 N 9.81.**Gef.** (%): C 33.52 H 6.62 N 9.88.

**4.3.7.2. [Tetrakis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-tetra( $\mu_3$ -hydroxido)-tetrakupfer(II)]tetrabromid (**60**<sub>OH</sub>)**

**Durchführung:** 51 mg (0.179 mmol) **60** werden in 20 mL nicht entgastem, aber über 3 Å Molsieb vorgetrocknetem Dichlormethan gelöst und 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird zur Hälfte im Vakuum entfernt. Anschließend wird Verbindung **60**<sub>OH</sub> durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert.

**Ansatz:**

51 mg (0.179 mmol) C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BrCuN<sub>2</sub> (**60**)  
20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**M** (C<sub>32</sub>H<sub>76</sub>Br<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 1380.66 g/mol.

**Ausbeute:** 56 mg (23 %, blaue Kristalle).

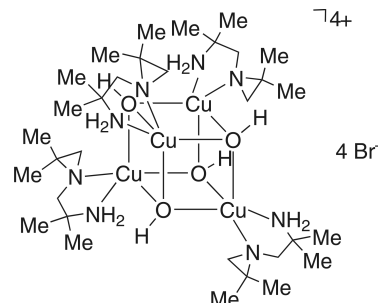
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3393 (vs), 3202 (vs), 3095 (vs), 2966 (vs), 2932 (s), 2877 (m), 2751 (w), 2282 (w), 1616 (m), 1586 (m), 1474 (s), 1389 (s), 1343 (m), 1285 (w), 1263 (w), 1235 (m), 1191 (m), 1164 (m), 1106 (s), 1071 (m), 1023 (w), 999 (w), 985 (m), 955 (w), 922 (m), 883 (w), 863 (w), 812 (w), 784 (w), 766 (m), 707 (m), 662 (w), 595 (w), 525 (m), 493 (m), 439 (w), 413 (w).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 713 (368).

**Elementaranalyse** [C<sub>32</sub>H<sub>76</sub>Br<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

**Ber.** (%): C 29.58 H 5.84 N 8.12.

**Gef.** (%): C 28.97 H 5.41 N 7.94.



### 4.3.7.3. [Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-di( $\mu_2$ -iodido)-dikupfer(I)] (61)

**Durchführung:** gemäß AAV 3.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 3.

**Ansatz:**

176 mg (0.924 mmol) CuI (**59**)

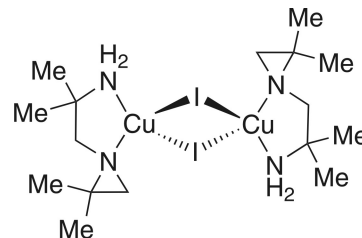
138 mg (0.970 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) = 665.38 g/mol.

**Ausbeute:** 182 mg (59 %, farbloses Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.69 (d, <sup>2</sup>J = 10.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (s, br, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.94 (d, <sup>2</sup>J = 10.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 63.1 (CH<sub>2</sub>), 44.6 (CH<sub>2</sub>), 38.3 (C<sub>q</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 27.6 (CH<sub>3</sub>), 27.4 (C<sub>q</sub>), 26.9 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3365 (m), 3295 (w), 3205 (w), 3121 (w), 3039 (w), 2962 (vs), 2919 (vs), 2869 (s), 2740 (w), 1584 (s), 1463 (s), 1446 (s), 1389 (s), 1382 (s), 1372 (s), 1341 (s), 1272 (m), 1214 (m), 1189 (s), 1159 (vs), 1115 (s), 1070 (m), 1033 (m), 1013 (w), 1001 (m), 979 (m), 951 (vs), 910 (vs), 862 (m), 811 (vs), 767 (m), 690 (w), 619 (w), 559 (w), 521 (m), 500 (m), 412 (w), 403 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 664 (1) [M<sup>+</sup>]<sub>2</sub>, 537 (20) [M<sup>+</sup> - I]<sub>2</sub>, 395 (32) [M<sup>+</sup> - aiaz - I]<sub>2</sub>, 205 (100) [M<sup>+</sup> - I].

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>]

**Ber.** (%): C 28.88 H 5.45 N 8.42.

**Gef.** (%): C 28.94 H 5.24 N 8.23.

4.3.7.4. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(aziridin)-kupfer(II)] (63)

**Durchführung:** gemäß AAV 4.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.

**Ansatz:**

190 mg (0.952 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (62)

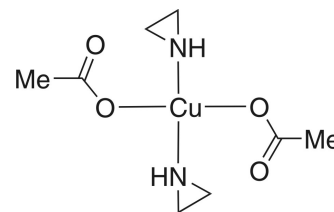
256  $\mu\text{L}$  (205 mg, 4.760 mmol) Aziridin (a)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ) = 267.77 g/mol.

**Ausbeute:** 248 mg (97 %, dunkelblaues Pulver).



**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (w), 3193 (s), 3106 (m), 3023 (m), 2931 (w), 2702 (w), 2495 (w), 2439 (w), 2391 (w), 2311 (w), 2194 (w), 2100 (w), 1584 (vs), 1474 (m), 1445 (s), 1417 (s), 1393 (vs), 1330 (s), 1251 (m), 1231 (m), 1128 (w), 1110 (m), 1083 (w), 1044 (m), 1009 (m), 947 (w), 928 (w), 890 (s), 816 (w), 801 (w), 675 (s), 619 (m), 495 (w), 443 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 208 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 149 (57) [ $\text{M}^+ - 2\text{OAc}$ ], 106 (33) [ $\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{OAc}$ ].

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 683 (44).

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ]

**Ber.** (%): C 35.88 H 6.02 N 10.46.

**Gef.** (%): C 35.57 H 5.97 N 10.43.

4.3.7.5. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2-methylaziridin)-kupfer(II)] (64)

**Durchführung:** gemäß AAV 4.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.

**Ansatz:**

202 mg (1.012 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**62**)

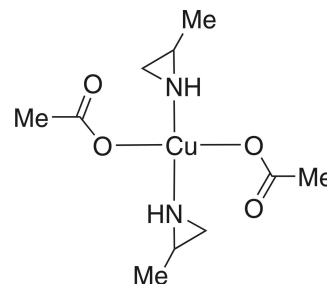
361  $\mu\text{L}$  (289 mg, 5.059 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

$M$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ) = 295.82 g/mol.

**Ausbeute:** 246 mg (82 %, dunkelblaues Pulver).



**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3391 (w), 3133 (s), 3017 (m), 2964 (m), 2934 (m), 2875 (w), 1578 (vs), 1397 (vs), 1334 (m), 1249 (m), 1230 (m), 1152 (w), 1127 (w), 1069 (m), 1049 (w), 1016 (m), 985 (w), 967 (m), 930 (w), 897 (w), 847 (m), 769 (w), 679 (s), 622 (w), 514 (w), 403 (w).

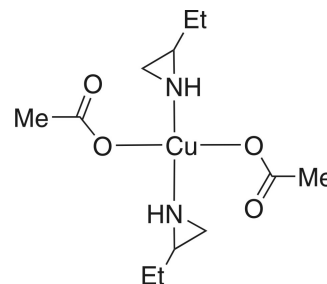
**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 236 (60) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 177 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{OAc}$ ], 120 (77) [ $\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{OAc}$ ].

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 702 (44).

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ]

**Ber.** (%): C 40.60 H 6.81 N 9.47.

**Gef.** (%): C 40.48 H 6.75 N 9.44.

4.3.7.6. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2-ethylaziridin)-kupfer(II)] (65)**Durchführung:** gemäß AAV 4.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.**Ansatz:**199 mg (0.997 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**62**)435  $\mu$ L (354 mg, 4.984 mmol) 2-Ethylaziridin (**c**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 323.88 g/mol.**Ausbeute:** 245 mg (76 %, dunkelblaues Pulver).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3415 (w), 3187 (s), 3036 (w), 3010 (w), 2972 (m), 2943 (w), 2882 (w), 1606 (vs), 1588 (vs), 1458 (m), 1393 (vs), 1332 (s), 1308 (m), 1282 (w), 1236 (w), 1217 (w), 1156 (w), 1124 (w), 1102 (w), 1074 (w), 1046 (w), 1021 (m), 993 (w), 939 (w), 913 (m), 843 (m), 801 (w), 762 (w), 679 (m), 619 (w), 533 (w), 505 (w), 412 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 264 (61) [M<sup>+</sup> - OAc], 205 (100) [M<sup>+</sup> - 2OAc], 134 (69) [M<sup>+</sup> - az - 2OAc].

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 700 (74).

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]

**Ber.** (%): C 44.50 H 7.47 N 8.65.

**Gef.** (%): C 44.35 H 7.42 N 8.57.

4.3.7.7. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2-phenylaziridin)-kupfer(II)] (66)

**Durchführung:** gemäß AAV 4.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.

**Ansatz:**

153 mg (0.766 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**62**)

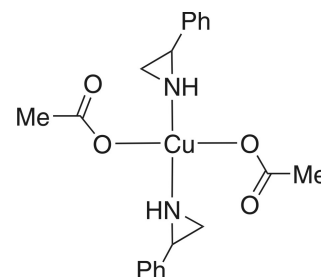
188  $\mu\text{L}$  (192 mg, 1.609 mmol) 2-Phenylaziridin (**d**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ) = 419.96 g/mol.

**Ausbeute:** 246 mg (76 %, dunkelblaues Pulver).



**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3238 (m), 3095 (w), 3067 (m), 3038 (w), 3010 (w), 2972 (w), 2928 (w), 1585 (vs), 1506 (m), 1461 (m), 1398 (vs), 1337 (m), 1313 (m), 1245 (m), 1199 (w), 1188 (w), 1165 (m), 1145 (w), 1095 (w), 1077 (w), 1053 (w), 1010 (w), 958 (w), 934 (w), 920 (w), 885 (m), 818 (w), 761 (s), 700 (s), 682 (m), 622 (w), 575 (w), 548 (w), 502 (w), 457 (w), 409 (w).

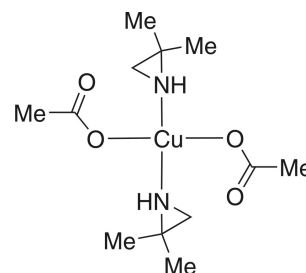
**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 360 (58) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 301 (87) [ $\text{M}^+ - 2\text{OAc}$ ], 241 (15) [ $\text{M}^+ - \text{az} - \text{OAc}$ ], 182 (100) [ $\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{OAc}$ ].

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [nm]:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 714 (134).

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_4$ ]

**Ber.** (%): C 57.20 H 5.76 N 6.67.

**Gef.** (%): C 56.59 H 5.61 N 6.53.

4.3.7.8. *trans*-[Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2,2-dimethylaziridin)-kupfer(II)] (67)**Durchführung:** gemäß AAV 4.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.**Ansatz:**182 mg (0.912 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**62**)412  $\mu$ L (324 mg, 4.558 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 323.88 g/mol.**Ausbeute:** 247 mg (84 %, dunkelblaues Pulver).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3428 (w), 3038 (s), 2993 (w), 2972 (m), 2931 (w), 2882 (w), 1590 (vs), 1552 (s), 1441 (s), 1388 (vs), 1361 (m), 1335 (s), 1313 (m), 1237 (w), 1189 (w), 1168 (w), 1127 (m), 1106 (w), 1051 (w), 1018 (m), 983 (w), 919 (w), 816 (w), 768 (w), 679 (s), 620 (w), 528 (w), 472 (w), 450 (w), 414 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 264 (100) [M<sup>+</sup> - OAc], 205 (66) [M<sup>+</sup> - 2OAc], 134 (30) [M<sup>+</sup> - az - 2OAc].

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 701 (67).

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]

**Ber.** (%): C 44.50 H 7.47 N 8.65.

**Gef.** (%): C 43.94 H 7.34 N 8.50.



4.3.7.9. *cis*-[*Bis*(Acetato- $\kappa O$ )-(N-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-kupfer(II)] (68)

**Durchführung:** gemäß AAV 4.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 4.

**Ansatz:**

222 mg (1.112 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (62)

166 mg (1.168 mmol) N-(2-Ainoisobutyl)-

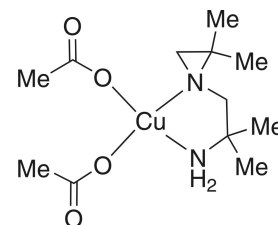
2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

M (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 323.88 g/mol.

**Ausbeute:** 253 mg (86 %, violettes Pulver).



**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3541 (m), 3436 (m), 3292 (m), 3240 (m), 3148 (m), 3049 (w), 2970 (m), 2932 (m), 2879 (w), 1612 (vs), 1582 (vs), 1474 (m), 1389 (vs), 1331 (s), 1288 (w), 1270 (w), 1241 (w), 1195 (w), 1165 (m), 1133 (m), 1076 (w), 1046 (w), 1006 (m), 927 (w), 887 (w), 863 (w), 814 (w), 772 (w), 720 (m), 674 (m), 619 (w), 592 (w), 523 (w), 485 (w), 410 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 264 (100) [M<sup>+</sup> - OAc], 205 (31) [M<sup>+</sup> - 2OAc].

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [nm]:  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 723 (110).

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

**Ber.** (%): C 40.98 H 6.88 N 7.65.

**Gef.** (%): C 40.83 H 6.88 N 7.60.

## 4.3.8. Aziridin-Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Komplexe

4.3.8.1. [Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(aziridin)-zink(II)] (73a)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

183 mg (0.834 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**69**)

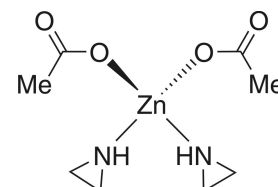
225  $\mu\text{L}$  (180 mg, 4.168 mmol) Aziridin (**a**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

$M$  ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ) = 269.63 g/mol.

**Ausbeute:** 171 mg (76 %, farbloses Pulver).



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.38 (s, 2H, NH), 2.03 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 180.0 ( $\text{C}_q$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3427 (m), 3249 (m), 3018 (m), 2931 (w), 1619 (vs), 1595 (vs), 1398 (vs), 1337 (s), 1258 (w), 1234 (m), 1146 (w), 1109 (w), 1070 (w), 1051 (w), 1021 (m), 932 (w), 885 (s), 804 (w), 743 (w), 678 (s), 619 (m), 566 (w), 502 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 209 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 166 (33) [ $\text{M}^+ - \text{az} - \text{OAc}$ ].

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ]

**Ber.** (%): C 35.64 H 5.98 N 10.39.

**Gef.** (%): C 33.55 H 5.74 N 9.78.

4.3.8.2. [Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2-methylaziridin)-zink(II)] (73b)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

238 mg (1.084 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**69**)

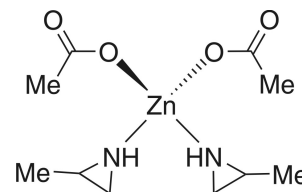
387  $\mu$ L (309 mg, 5.421 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

M (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn) = 297.69 g/mol.

**Ausbeute:** 250 mg (77 %, farbloser wachsartiger Feststoff).



<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.37 (ddq, <sup>3</sup>J = 5.9, 5.6, 4.7 Hz, 2H, CH), 2.10 (d, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 179.6 (C<sub>q</sub>), 29.1 (CH), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3251 (s), 3149 (m), 3007 (m), 2973 (m), 2934 (m), 2875 (m), 1593 (vs), 1397 (vs), 1336 (s), 1252 (m), 1203 (w), 1118 (m), 1057 (m), 1019 (m), 958 (m), 928 (w), 889 (w), 846 (m), 820 (w), 764 (w), 678 (s), 620 (m), 564 (w), 504 (w), 469 (w), 438 (w).

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 294 (27) [M<sup>+</sup> - 2H], 237 (100) [M<sup>+</sup> - OAc], 180 (5) [M<sup>+</sup> - az - OAc].

**Elementaranalyse** [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 40.35 H 6.77 N 9.41.

**Gef.** (%): C 40.67 H 6.98 N 9.60.

4.3.8.3. [Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2-phenylaziridin)-zink(II)] (73d)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

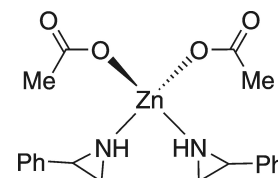
**Ansatz:**

179 mg (0.815 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**69**)

209  $\mu\text{L}$  (214 mg, 1.794 mmol) 2-Phenylaziridin (**d**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.



$M$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ) = 421.83 g/mol.

**Ausbeute:** 281 mg (82 %, farbloses Pulver).

$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 – 7.19 (m, 10H, CH), 3.34 (dd,  $^3J$  = 5.2, 5.2 Hz, 2H, CH), 2.43 (s, 1H, NH), 2.41 (s, 1H, NH), 2.29 (d,  $^3J$  = 4.2 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 180.1 ( $\text{C}_q$ ), 136.7 ( $\text{C}_q$ ), 129.0 (CH), 128.4 (CH), 126.5 (CH), 35.2 (CH), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3131 (s), 3093 (m), 3031 (m), 3007 (m), 2927 (w), 1612 (vs), 1575 (vs), 1503 (m), 1431 (s), 1392 (vs), 1337 (s), 1319 (s), 1247 (m), 1200 (s), 1175 (s), 1141 (w), 1101 (w), 1078 (w), 1016 (m), 962 (m), 927 (w), 879 (m), 844 (w), 822 (w), 772 (s), 759 (m), 742 (m), 700 (s), 678 (s), 620 (w), 578 (m), 543 (w), 499 (w), 449 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 361 (61) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ], 242 (100) [ $\text{M}^+ - \text{az} - \text{OAc}$ ].

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ]

**Ber.** (%): C 56.95 H 5.73 N 6.64.

**Gef.** (%): C 57.00 H 5.56 N 6.47.

4.3.8.4. [Bis(Acetato- $\kappa$ O)-bis(2,2-dimethylaziridin)-zink(II)] (73e)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

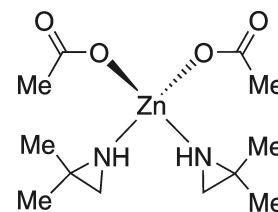
**Ansatz:**

235 mg (1.070 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (69)

483  $\mu\text{L}$  (381 mg, 5.352 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (e)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.



$M$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ) = 325.74 g/mol.

**Ausbeute:** 203 mg (58 %, farbloses Pulver).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (s, br, 2H, NH), 2.03 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.98 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 179.5 ( $\text{C}_q$ ), 36.6 ( $\text{C}_q$ ), 35.3 ( $\text{CH}_3$ ), 24.0 ( $\text{CH}_3$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3408 (m), 3266 (m), 3154 (m), 2974 (m), 2931 (m), 2877 (w), 1613 (vs), 1595 (vs), 1394 (vs), 1334 (s), 1282 (w), 1241 (w), 1200 (w), 1157 (w), 1121 (m), 1054 (m), 1021 (m), 923 (w), 867 (w), 825 (w), 767 (w), 678 (s), 618 (m), 526 (w), 492 (w), 431 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 265 (100) [ $\text{M}^+ - \text{OAc}$ ].

**Elementaranalyse** [ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ]

**Ber.** (%): C 44.25 H 7.43 N 8.60.

**Gef.** (%): C 42.62 H 7.28 N 8.03.

4.3.8.5. [Bis(Acetato- $\kappa O$ )-(N-(2-aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-zink(II)] (73f)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

99 mg (0.451 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**69**)

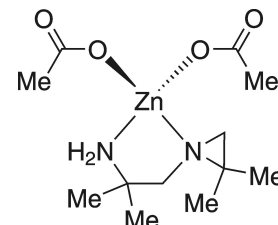
67 mg (0.474 mmol) N-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn) = 325.74 g/mol.

**Ausbeute:** 108 mg (74 %, farbloses Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.46 (s, br, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.23 (d, <sup>2</sup>J = 12.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (s, br, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.95 (d, <sup>2</sup>J = 12.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 179.7 (C<sub>q</sub>), 61.5 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (C<sub>q</sub>), 45.0 (CH<sub>2</sub>), 39.4 (C<sub>q</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3261 (w), 3155 (w), 2968 (w), 2938 (w), 1615 (vs), 1596 (vs), 1386 (vs), 1333 (s), 1282 (w), 1242 (w), 1205 (w), 1157 (w), 1120 (m), 1075 (w), 1016 (w), 1002 (w), 931 (w), 923 (w), 867 (w), 828 (w), 769 (w), 680 (m), 618 (w), 526 (w), 497 (w), 438 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 256 (100) [M<sup>+</sup> - OAc].

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 44.25 H 7.43 N 8.60.

**Gef.** (%): C 44.20 H 7.38 N 8.63.

## 4.3.8.6. [Bis(Aziridin)-dichlorido-zink(II)] (74a)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

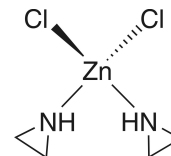
**Ansatz:**

366 mg (2.68 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (**70**)

434 µL (347 mg, 8.057 mmol) Aziridin (**a**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 222.45 g/mol.

**Ausbeute:** 509 mg (85 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.12 (s, 8H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21.1 (CH<sub>2</sub>).

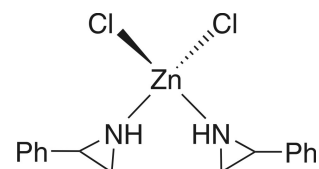
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3294 (s), 3249 (s), 3105 (w), 3017 (w), 1588 (w), 1440 (m), 1292 (m), 1231 (s), 1141 (w), 1127 (w), 1103 (m), 1056 (m), 1005 (w), 929 (m), 879 (vs), 809 (w), 795 (m), 535 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 185 (100) [M<sup>+</sup> - Cl], 142 (50) [M<sup>+</sup> - az - Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 21.60 H 4.53 N 12.59.

**Gef.** (%): C 21.90 H 4.54 N 12.54.

4.3.8.7. [Dichlorido-*bis*(2-phenylaziridin)-zink(II)] (74d)**Durchführung:** gemäß AAV 5.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.**Ansatz:**141 mg (1.034 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (**70**)265 µL (271 mg, 2.275 mmol) 2-Phenylaziridin (**d**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 374.64 g/mol.**Ausbeute:** 328 mg (85 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.45 – 7.19 (m, 10H, CH), 3.60 (s, br, 1H, NH), 3.40 (s, br, 2H, CH), 2.42 (s, br, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (s, br, 1H, NH).

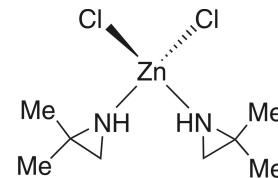
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 134.8 (C<sub>q</sub>), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 126.5 (CH), 36.7 (CH), 29.8 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (Diamant-ATR, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3222 (m), 3012 (w), 1499 (w), 1468 (m), 1453 (w), 1394 (w), 1335 (w), 1303 (m), 1248 (w), 1183 (w), 1165 (m), 1138 (w), 1101 (w), 1079 (w), 1028 (w), 1008 (w), 963 (w), 916 (w), 880 (s), 802 (m), 765 (vs), 741 (m), 695 (vs), 674 (w), 664 (w), 621 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 337 (100) [M<sup>+</sup> – Cl], 218 (80) [M<sup>+</sup> – az – Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]**Ber.** (%): C 51.29 H 4.84 N 7.48.**Gef.** (%): C 51.38 H 4.81 N 7.47.



4.3.8.8. [Dichlorido-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-zink(II)] (74e)**Durchführung:** gemäß AAV 5.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.**Ansatz:**490 mg (3.59 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (**70**)974 µL (767 mg, 10.78 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 278.56 g/mol.**Ausbeute:** 754 mg (77 %, farbloses Pulver).<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.59 (s, 2H, NH), 2.09 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 38.3 (C<sub>q</sub>), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3259 (vs), 3012 (w), 2983 (m), 2964 (m), 2934 (w), 2764 (w), 1451 (m), 1391 (m), 1383 (m), 1355 (m), 1338 (m), 1268 (w), 1140 (m), 1126 (m), 1104 (m), 1055 (w), 1032 (w), 969 (m), 905 (m), 863 (w), 809 (s), 675 (w), 502 (w), 434 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 241 (100) [M<sup>+</sup> - Cl], 170 (52) [M<sup>+</sup> - az - Cl].**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]**Ber.** (%): C 34.49 H 6.51 N 10.06.**Gef.** (%): C 34.34 H 6.45 N 9.86.

4.3.8.9. [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dichloridozink(II)] (74f)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

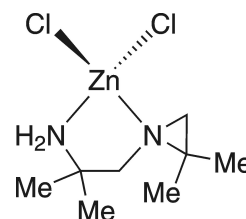
210 mg (1.540 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (70)

230 mg (1.618 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-

2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 278.56 g/mol.

**Ausbeute:** 284 mg (66 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.24 (s, br, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.02 (d, <sup>2</sup>J = 12.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 62.0 (CH<sub>2</sub>), 53.6 (C<sub>q</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 36.0 (C<sub>q</sub>), 28.9 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3239 (vs), 3157 (s), 2971 (vs), 1594 (s), 1455 (s), 1388 (vs), 1377 (s), 1348 (m), 1277 (m), 1232 (s), 1199 (m), 1154 (vs), 1113 (vs), 1068 (s), 1000 (s), 913 (m), 863 (w), 820 (vs), 764 (w), 689 (w), 524 (w), 430 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 241 (100) [M<sup>+</sup> - Cl].

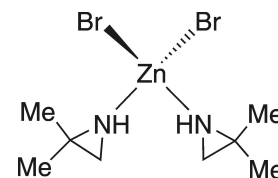
**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 34.49 H 6.51 N 10.06.

**Gef.** (%): C 34.51 H 6.65 N 9.95.

4.3.8.10. [Dibromido-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-zink(II)] (75e)**Durchführung:** gemäß AAV 5.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.**Ansatz:**199 mg (0.884 mmol) ZnBr<sub>2</sub> (71)

168 µL (132 mg, 1.856 mmol) 2,2-Dimethyl-aziridin (e)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h. $M$  (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 367.46 g/mol.**Ausbeute:** 97 mg (30 %, farbloses Pulver).<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.42 (s, br, 1H, NH), 2.30 (s, br, 1H, NH), 2.12 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.0 (C<sub>q</sub>), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>).**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3424 (w), 3258 (vs), 3120 (w), 3009 (w), 2972 (m), 2931 (w), 2868 (w), 1589 (w), 1450 (m), 1389 (m), 1352 (m), 1335 (m), 1265 (w), 1137 (m), 1124 (m), 1102 (s), 1053 (w), 1029 (w), 962 (m), 903 (s), 862 (w), 807 (s), 673 (w), 500 (w), 432 (w).**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 655 (5) [M<sup>+</sup> - Br]<sub>2</sub>, 584 (14) [M<sup>+</sup> - az - Br]<sub>2</sub>, 287 (100) [M<sup>+</sup> - Br], 216 (31) [M<sup>+</sup> - az - Br].**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]**Ber.** (%): C 26.15 H 4.94 N 7.62.**Gef.** (%): C 26.88 H 4.96 N 7.82.

4.3.8.11. [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-dibromidozink(II)] (75f)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

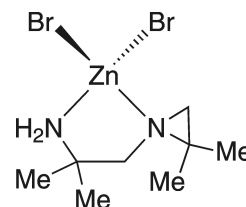
214 mg (0.950 mmol) ZnBr<sub>2</sub> (71)

149 mg (1.045 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-

2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 367.46 g/mol.

**Ausbeute:** 248 mg (71 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.11 (d, br, <sup>2</sup>J = 10.4 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.06 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.68 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (d, br, <sup>2</sup>J = 10.4 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.07 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 61.8 (CH<sub>2</sub>), 53.9 (C<sub>q</sub>), 45.3 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (C<sub>q</sub>), 29.3 (CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3279 (vs), 3236 (vs), 3154 (s), 3069 (w), 2972 (vs), 2932 (m), 2881 (m), 1589 (s), 1452 (s), 1390 (s), 1377 (s), 1349 (m), 1341 (m), 1279 (m), 1232 (s), 1198 (m), 1151 (vs), 1121 (s), 1100 (vs), 1067 (s), 1021 (m), 1000 (s), 947 (w), 930 (w), 911 (m), 863 (w), 821 (vs), 780 (w), 763 (w), 690 (w), 655 (w), 631 (w), 574 (w), 526 (w), 452 (w), 426 (w).

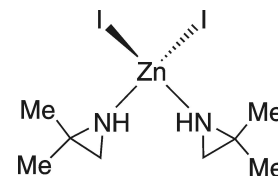
**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 655 (22) [M<sup>+</sup> - Br]<sub>2</sub>, 287 (100) [M<sup>+</sup> - Br].

**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 26.15 H 4.94 N 7.62.

**Gef.** (%): C 26.48 H 4.97 N 7.61.

## 4.3.8.12. [Bis(2,2-Dimethylaziridin)-diiodido-zink(II)] (76e)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.**Ansatz:**179 mg (0.561 mmol) ZnI<sub>2</sub> (**72**)107 µL (84 mg, 1.178 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 461.46 g/mol.**Ausbeute:** 202 mg (78 %, farbloses Pulver).<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.16 (s, br, 2H, NH), 2.17 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 40.0 (C<sub>q</sub>), 36.4 (CH<sub>2</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>3</sub>).**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3236 (vs), 3006 (w), 2968 (s), 2929 (m), 2872 (m), 2762 (w), 1447 (s), 1387 (s), 1351 (s), 1337 (s), 1262 (m), 1192 (w), 1121 (vs), 1095 (vs), 1054 (m), 1031 (m), 950 (s), 907 (vs), 862 (w), 805 (vs), 673 (w), 496 (m), 429 (w).**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 724 (10) [M<sup>+</sup> - az - I]<sub>2</sub>, 333 (100) [M<sup>+</sup> - I], 262 (67) [M<sup>+</sup> - az - I].**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]**Ber.** (%): C 20.82 H 3.93 N 6.07.**Gef.** (%): C 20.52 H 3.81 N 5.94.

4.3.8.13. [(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2$ *N,N'*)-diiodidozink(II)] (76f)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

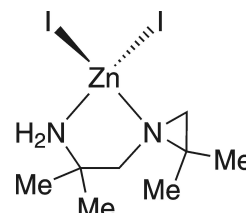
**Ansatz:**

157 mg (0.492 mmol) ZnI<sub>2</sub> (72)

73 mg (0.516 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (f)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 461.46 g/mol.

**Ausbeute:** 138 mg (61 %, farbloses Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.16 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (d, br, <sup>2</sup>J = 10.4 Hz, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.73 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.61 (s, br, 1H, NH<sub>2</sub>), 2.04 (d, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 61.7 (CH<sub>2</sub>), 54.8 (C<sub>q</sub>), 45.7 (CH<sub>2</sub>), 41.5 (C<sub>q</sub>), 29.9 (CH<sub>3</sub>), 27.1 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 19.0 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3290 (m), 3237 (s), 3134 (w), 3066 (w), 2989 (m), 2964 (s), 2932 (m), 2877 (w), 1579 (vs), 1464 (s), 1453 (s), 1390 (s), 1376 (s), 1347 (m), 1278 (m), 1233 (m), 1196 (m), 1152 (vs), 1120 (s), 1094 (vs), 1064 (s), 1021 (w), 1000 (s), 983 (m), 946 (w), 928 (m), 912 (s), 862 (m), 819 (s), 763 (w), 688 (w), 611 (m), 571 (w), 525 (w), 500 (w), 468 (w), 451 (w), 421 (w), 407 (w).

**MS** (FAB+): *m/z* (%) = 333 (100) [M<sup>+</sup> - I].

**Elementaranalyse** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 20.82 H 3.93 N 6.07.

**Gef.** (%): C 21.60 H 4.08 N 6.10.

4.3.8.14. Di[Bis(*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ )-iodido-cadmium(II)][tetraiodidocadmat(II)] (78)

**Durchführung:** gemäß AAV 5.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.

**Ansatz:**

405 mg (1.106 mmol) CdI<sub>2</sub> (77)

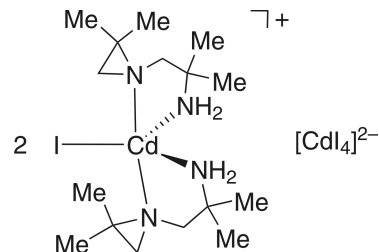
499  $\mu$ L (393 mg, 5.529 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (e)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>Cd<sub>3</sub>I<sub>6</sub>N<sub>8</sub>) = 1667.63 g/mol.

**Ausbeute:** 1439 mg (78 %, farbloses Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.48 (d, <sup>2</sup>*J* = 12.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.09 (s, br, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.66 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (d, <sup>2</sup>*J* = 12.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 62.1 (CH<sub>2</sub>), 53.3 (C<sub>q</sub>), 44.7 (CH<sub>2</sub>), 38.7 (C<sub>q</sub>), 30.4 (CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH<sub>3</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>).

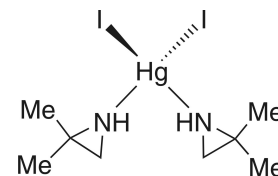
**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3187 (s), 3121 (vs), 2961 (vs), 2929 (s), 2874 (m), 1584 (m), 1456 (m), 1396 (m), 1384 (s), 1374 (s), 1340 (m), 1289 (m), 1226 (m), 1194 (m), 1153 (s), 1114 (m), 1084 (s), 1057 (s), 1017 (m), 998 (s), 950 (w), 918 (m), 861 (w), 808 (vs), 767 (w), 687 (w), 631 (w), 599 (w), 561 (w), 509 (w), 476 (w), 424 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 525 (20) [M<sup>+</sup>], 383 (100) [M<sup>+</sup> - aiaz].

**Elementaranalyse** [C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>Cd<sub>3</sub>I<sub>6</sub>N<sub>8</sub>]

**Ber.** (%): C 23.05 H 4.35 N 6.72.

**Gef.** (%): C 25.47 H 4.84 N 7.51.

4.3.8.15. [*Bis*(2,2-Dimethylaziridin)-diiodido-quecksilber(II)] (80)**Durchführung:** gemäß AAV 5.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 5.**Ansatz:**161 mg (0.354 mmol) HgI<sub>2</sub> (**79**)160 µL (126 mg, 1.772 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h. $M$  (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>HgI<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) = 596.64 g/mol.**Ausbeute:** 128 mg (61 %, farbloses Pulver).<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, br, 2H, NH).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.1(C<sub>q</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3302 (m), 3225 (m), 3132 (w), 3048 (w), 2962 (s), 2923 (s), 2871 (m), 2734 (w), 1570 (s), 1444 (s), 1383 (s), 1372 (s), 1339 (s), 1273 (m), 1215 (w), 1190 (m), 1155 (vs), 1111 (s), 1075 (m), 1043 (m), 1010 (m), 992 (s), 913 (s), 861 (w), 808 (vs), 762 (m), 688 (w), 565 (w), 506 (w), 442 (w), 414 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 471 (100) [M<sup>+</sup> - I].**Elementaranalyse\*** [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>HgI<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]**Ber.** (%): Hg 33.62.**Gef.** (%): Hg 33.33.

\*Gerätebedingt wird auf die Bestimmung des C-, H-, N-Gehalts bei quecksilberhaltigen Proben verzichtet.



## 4.3.9. Metallorganische Aziridin-Komplexe

4.3.9.1. [Aziridin-dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-ruthenium(II)] (82)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

141 mg (0.23 mmol)  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}i\text{-p-Cymol})_2]$  (81)

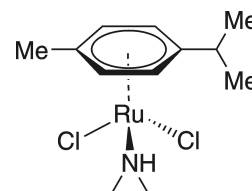
25  $\mu\text{L}$  (20 mg, 0.46 mmol) Aziridin (a)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

$M(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NRu}) = 349.26 \text{ g/mol}$ .

**Ausbeute:** 73 mg (91 %, oranges Pulver).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.32$  (d,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH), 5.16 (d,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH), 2.95 (sept,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, CH), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.99 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, br, 1H, NH), 1.29 (d,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 102.4$  ( $\text{C}_q$ ), 96.6 ( $\text{C}_q$ ), 81.3 (CH), 80.7 (CH), 30.8 (CH), 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3190$  (vs), 3065 (m), 3039 (m), 3011 (m), 2994 (m), 2962 (s), 2919 (m), 2870 (m), 1530 (w), 1496 (w), 1459 (w), 1441 (w), 1431 (w), 1408 (w), 1384 (m), 1376 (m), 1360 (w), 1322 (w), 1277 (w), 1230 (m), 1199 (w), 1156 (w), 1140 (w), 1115 (w), 1090 (m), 1057 (w), 1032 (w), 1005 (w), 944 (w), 934 (w), 888 (vs), 803 (w), 761 (w), 694 (w), 667 (w), 638 (w), 602 (w), 572 (w), 512 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 306 (50)  $[\text{M}^+ - \text{az}]$ , 271 (72)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{Cl}]$ , 236 (100)  $[\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{Cl}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NRu}]$

**Ber.** (%): C 41.27 H 5.48 N 4.01.

**Gef.** (%): C 38.62 H 4.96 N 3.64.

#### 4.3.9.2. [Bis(Aziridin)-chlorido-( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)] trifluormethansulfonat (**85**)

**Durchführung:** 71 mg (0.106 mmol)  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$  (**83**) werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 60 mg AgOTf (**84**) versetzt. Die Suspension wird 2 h bei RT gerührt, anschließend das ausgefallene AgCl abzentrifugiert, die überstehende Lösung umpipettiert und mit 23  $\mu\text{L}$  Aziridin (**a**) versetzt. Die Lösung wird 12 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der gelbe Feststoff in 15 mL *n*-Hexan 12 h bei RT gerührt. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ansatz:**

71 mg (0.106 mmol)  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$  (**83**)

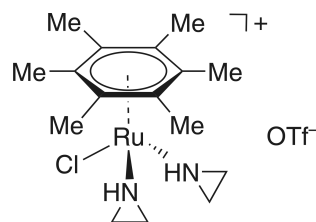
60 mg (0.234 mmol) AgOTf (**84**)

23  $\mu\text{L}$  (18.3 mg, 0.424 mmol) Aziridin (**a**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**M** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}$ ) = 534.00 g/mol.

**Ausbeute:** 79 mg (70 %, gelbes Pulver).



$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.39 – 3.29 (m, 2H, NH), 2.38 (ddd,  $^3J$  = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 5.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.16 – 2.10 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (ddd,  $^3J$  = 7.1 Hz, 7.1 Hz, 5.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (ddd,  $^3J$  = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 5.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (ddd,  $^3J$  = 6.8 Hz, 6.8 Hz, 5.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.9 (q,  $^1J_{\text{C-F}}$  = 319 Hz,  $\text{CF}_3$ ), 94.5 ( $\text{C}_q$ ), 92.2 ( $\text{C}_q$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3251 (m), 3021 (w), 1437 (w), 1394 (w), 1290 (vs), 1259 (s), 1225 (s), 1157 (s), 1092 (w), 1071 (w), 1032 (vs), 935 (w), 891 (m), 885 (m), 805 (w), 757 (w), 638 (vs), 575 (w), 518 (w), 426 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 385 (30)  $[\text{M}^+ - \text{OTf}]$ , 342 (100)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{OTf}]$ , 299 (34)  $[\text{M}^+ - 2\text{az} - \text{OTf}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}]$

**Ber.** (%): C 38.24 H 5.29 N 5.25.

**Gef.** (%): C 39.25 H 5.84 N 4.89.

### 4.3.9.3. [Chlorido-(2-methylaziridin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (87)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

138 mg (0.129 mmol)  $[\text{IrCl}(\text{2-PyrPh})_2]$  (**86**)

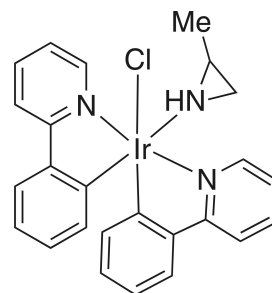
29  $\mu\text{L}$  (23 mg, 0.387 mmol) 2-Methylaziridin (**b**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClIrN}_3$ ) = 593.14 g/mol.

**Ausbeute:** 75 mg (98 %, gelbes Pulver).



$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.89 (ddd,  $^3J$  = 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $^5J$  = 0.9 Hz, 1H, CH), 8.80 (dddd,  $^3J$  = 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz,  $^5J$  = 0.8, 0.8 Hz, 1H, CH), 7.93 – 7.74 (m, 4H, CH), 7.57 – 7.50 (m, 2H, CH), 7.31 – 7.21 (m, 2H, CH), 6.87 – 6.67 (m, 4H, CH), 6.28 – 6.21 (m, 2H, CH), 1.67 (m, 1H, CH), 1.56 (dd,  $^3J$  = 5.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (d, 3H,  $^3J$  = 5.7 Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 168.0 ( $\text{C}_q$ ), 151.5 (CH), 149.7 ( $\text{C}_q$ ), 148.5 (CH), 148.2 (CH), 136.9 (CH), 136.6 (CH), 132.4 (CH), 131.6 (CH), 129.8 (CH), 129.4 (CH), 123.9 (CH), 122.1 (CH), 122.0 (CH), 121.5 (CH), 120.8 (CH), 118.9 (CH), 118.1 (CH), 30.4 (CH), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3353 (w), 3277 (w), 3194 (w), 3097 (w), 3035 (m), 2971 (m), 2889 (w), 2837 (w), 1604 (s), 1581 (s), 1558 (m), 1476 (vs), 1436 (m), 1416 (s), 1373 (m), 1304 (m), 1266 (m), 1241 (m), 1224 (m), 1159 (m), 1125 (w), 1102 (w), 1059 (m), 1030 (m), 1009 (w), 953 (m), 887 (w), 841 (m), 795 (w), 758 (vs), 732 (vs), 668 (w), 628 (w), 559 (w), 493 (w), 469 (w), 417 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 593 (5)  $[\text{M}^+]$ , 558 (23)  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , 536 (56)  $[\text{M}^+ - \text{az}]$ , 501 (100)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{Cl}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClIrN}_3]$

**Ber.** (%): C 50.62 H 3.91 N 7.08.

**Gef.** (%): C 48.74 H 3.94 N 6.86.

#### 4.3.9.4. [Chlorido-(2,2-dimethylaziridin)-bis(2-(2-pyridyl)phenyl)ido- $\kappa^2$ C,N]-iridium(III)] (88)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

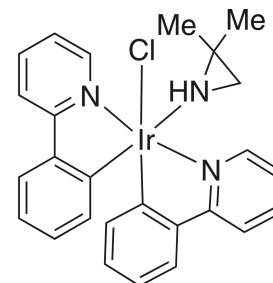
**Ansatz:**

205 mg (0.191 mmol) [IrCl(2-PyrPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**86**)

52  $\mu$ L (41 mg, 0.573 mmol) 2,2-Dimethylaziridin (**e**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.



**M** (C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>ClIrN<sub>3</sub>) = 607.17 g/mol.

**Ausbeute:** 111 mg (96 %, gelbes Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.81 (ddd, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, 1H, CH), 8.85 (ddd, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, 1H, CH), 7.89 – 7.77 (m, 4H, CH), 7.57 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.4 Hz, 1H, CH), 7.53 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.4 Hz, 1H, CH), 7.32 – 7.25 (m, 2H, CH), 6.83 – 6.76 (m, 2H, CH), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, CH), 6.59 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, CH), 6.20 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, 1H, CH), 6.18 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.5 Hz, 1H, CH), 1.61 (d, <sup>2</sup>J = 8.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 1H, NH), 0.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (d, <sup>2</sup>J = 7.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 169.0 (C<sub>q</sub>), 168.7 (C<sub>q</sub>), 168.4 (C<sub>q</sub>), 167.9 (C<sub>q</sub>), 151.7 (CH), 151.4 (CH), 150.2 (CH), 148.4 (CH), 144.8 (C<sub>q</sub>), 143.6 (C<sub>q</sub>), 137.2 (CH), 136.8 (CH), 132.6 (CH), 132.4 (CH), 129.2 (CH), 124.0 (CH), 122.3 (CH), 121.9 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 119.0 (CH), 118.3 (CH), 38.9 (C<sub>q</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3432 (w), 3260 (w), 3230 (w), 3100 (w), 3039 (m), 2993 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2872 (w), 1605 (s), 1581 (s), 1560 (w), 1477 (vs), 1437 (m), 1417 (s), 1387 (m), 1332 (w), 1306 (w), 1266 (m), 1225 (w), 1159 (m), 1117 (m), 1060 (m), 1030 (m), 1008 (w), 968 (w), 911 (w), 805 (w), 758 (vs), 732 (vs), 669 (w), 629 (w), 559 (w), 514 (w), 493 (w), 436 (w), 418 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 607 (5) [M<sup>+</sup>], 572 (29) [M<sup>+</sup> – Cl], 536 (78) [M<sup>+</sup> – az], 501 (100) [M<sup>+</sup> – az – Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>ClIrN<sub>3</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

**Ber.** (%): C 46.86 H 3.93 N 6.07.

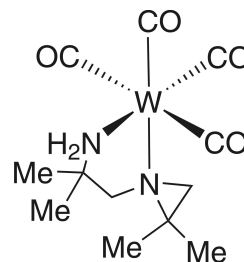
**Gef.** (%): C 48.72 H 3.83 N 6.53.

#### 4.3.9.5. *cis*-[*N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin- $\kappa^2 N, N'$ ]-tetra-carbonyl-wolfram(0) (**91**)

**Durchführung:** 92 mg (0.197 mmol) *cis*-[W(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] (**90**) werden in 20 mL THF gelöst und mit 29 mg (0.201 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**) versetzt. Die Lösung wird 12 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen. Anschließend wird der gelbe Feststoff 12 h in 15 mL *n*-Heptan digeriert. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ansatz:**

92 mg (0.197 mmol) *cis*-[W(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] (**90**)  
 29 mg (0.201 mmol) *N*-(2-Aminoisobutyl)-2,2-dimethylaziridin (**f**)  
 20 mL THF.



$M$  (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>W) = 438.12 g/mol.

**Ausbeute:** 69 mg (80 %, gelbes Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.75 (m, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.11 (d, <sup>2</sup>J = 11.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.84 (d, <sup>2</sup>J = 11.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.94 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 1H, NH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 212.2 (C<sub>q</sub>-CO), 212.0 (C<sub>q</sub>-CO), 204.2 (C<sub>q</sub>-CO), 203.4 (C<sub>q</sub>-CO), 66.8 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (C<sub>q</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub>), 46.1 (C<sub>q</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>), 27.6 (CH<sub>3</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3421 (w), 3331 (w), 3307 (w), 3174 (w), 2975 (w), 2874 (w), 2001 (m), 1864 (vs), 1841 (vs), 1792 (vs), 1712 (m), 1624 (m), 1463 (w), 1386 (w), 1371 (w), 1282 (w), 1229 (w), 1182 (w), 1151 (w), 1126 (w), 1106 (w), 1085 (w), 1059 (w), 977 (w), 913 (w), 882 (w), 830 (w), 765 (w), 634 (w), 592 (w), 577 (w), 528 (w), 408 (w).

**IR** (THF, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2001 (w), 1921 (w), 1862 (vs), 1821 (vs).

**MS** (DEI):  $m/z$  (%) = 438 (57) [M<sup>+</sup>], 410 (7) [M<sup>+</sup> - CO], 380 (34) [M<sup>+</sup> - 2H - 2CO], 352 (36) [M<sup>+</sup> - 2H - 3CO], 326 (100) [M<sup>+</sup> - 4CO], 296 (12) [M<sup>+</sup> - aiaz], 268 (45) [M<sup>+</sup> - aiaz - CO], 240 (23) [M<sup>+</sup> - aiaz - 2CO], 212 (9) [M<sup>+</sup> - aiaz - 3CO].

**Elementaranalyse** [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>W]

**Ber.** (%): C 32.90 H 4.14 N 6.39.

**Gef.** (%): C 35.85 H 4.64 N 6.04.

## 4.4. Experimente mit 2H-Azirinen

## 4.4.1. 2H-Azirin-Zink(II)-Komplexe

## 4.4.1.1. [Dichlorido-bis(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)] (104)

**Durchführung:** gemäß AAV 7.

**Solvolyse** gemäß AAV 8.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 7 und 8.

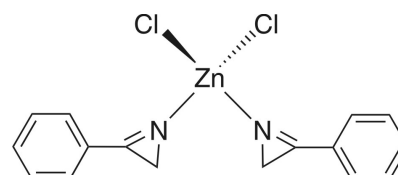
**Ansatz:**

356 mg (2.612 mmol) ZnCl<sub>2</sub> (**70**)

612 mg (5.223 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL CH<sub>3</sub>CN.

**Reaktionszeit:** 1.5 h.



**M** (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 370.61 g/mol.

**Ausbeute:** 696 mg (72 %, gelbliches Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.21 – 8.18 (m, 4H, CH), 7.76 – 7.72 (m, 4H, CH), 7.64 – 7.60 (m, 2H, CH), 2.35 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8 (C<sub>q</sub>), 135.9 (CH), 132.5 (CH), 132.3 (CH), 129.5 (CH), 122.0 (C<sub>q</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3256 (w), 3056 (m), 2977 (w), 1818 (w), 1764 (vs), 1665 (m), 1597 (s), 1579 (m), 1491 (m), 1451 (m), 1417 (w), 1328 (m), 1306 (w), 1283 (m), 1249 (w), 1182 (w), 1160 (w), 1132 (w), 1056 (w), 1034 (m), 1021 (m), 999 (w), 936 (w), 847 (w), 829 (m), 770 (vs), 687 (vs), 616 (w), 602 (w), 540 (m), 527 (m).

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]

**Ber.** (%): C 51.85 H 3.81 N 7.56.

**Gef.** (%): C 48.77 H 3.58 N 7.04.

4.4.1.2. [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-dimethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2 N, N'$ )-dichlorido-zink(II)] (105)

**Durchführung:** gemäß AAV 7.

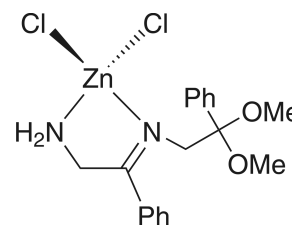
**Solvolyse:** gemäß AAV 8.

**Ansatz:** **104** gelöst in 3 mL MeOH, 20mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn) = 434.70 g/mol.

**Ausbeute:** 647 mg (79 % bezogen auf **104**, braunes Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.50 – 7.33 (m, 10H, CH), 6.87 (s, 1H, NH<sub>2</sub>), 6.85 (s, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.99 (t, br, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.51 (t, br, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.47 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

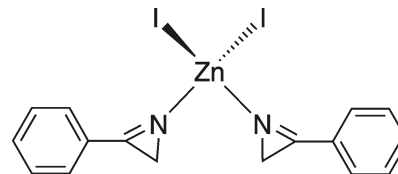
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 179.1 (C<sub>q</sub>), 138.6 (CH), 132.5 (C<sub>q</sub>), 130.9 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.0 (CH), 101.6 (C<sub>q</sub>), 57.8 (CH<sub>2</sub>), 50.6 (CH<sub>3</sub>), 47.6 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3250 (m), 3175 (m), 3061 (w), 3035 (w), 2965 (w), 2942 (w), 2907 (w), 2834 (w), 1663 (vs), 1619 (vs), 1492 (m), 1470 (w), 1447 (s), 1422 (m), 1372 (w), 1308 (m), 1259 (m), 1189 (m), 1137 (s), 1087 (m), 1073 (m), 1038 (vs), 990 (s), 921 (w), 866 (w), 847 (w), 760 (vs), 700 (vs), 623 (m), 602 (w), 566 (m), 527 (m), 502 (w), 461 (w).

MS (FAB+):  $m/z$  (%) = 397 (100) [M<sup>+</sup> – Cl], 365 (44) [M<sup>+</sup> – MeOH – Cl].

4.4.1.3. [Diodido-*bis*(2H-3-phenyl-azirin)-zink(II)] (106)**Durchführung:** gemäß AAV 7.**Solvolyse** gemäß AAV 8.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 7 und 8.**Ansatz:**187 mg (0.586 mmol) ZnI<sub>2</sub> (**72**)137 mg (1.171 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1.5 h.**M** (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn) = 553.51 g/mol.**Ausbeute:** 179 mg (55 %, gelbliches Pulver).<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.25 – 8.22 (m, 4H, CH), 7.79 – 7.74 (m, 2H, CH), 7.67 – 7.62 (m, 4H, CH), 2.33 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.8 (C<sub>q</sub>), 136.0 (CH), 132.7 (CH), 129.6 (CH), 122.0 (C<sub>q</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>).**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3239 (w), 3058 (w), 1811 (w), 1767 (vs), 1669 (w), 1597 (m), 1579 (w), 1489 (w), 1450 (m), 1323 (w), 1286 (w), 1160 (w), 1134 (w), 1073 (w), 1030 (m), 1021 (w), 998 (w), 931 (w), 827 (m), 768 (s), 685 (s), 616 (w), 538 (m), 525 (m).**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Zn]**Ber.** (%): C 34.72 H 2.55 N 5.06.**Gef.** (%): C 33.98 H 2.65 N 4.77.



4.4.1.4. [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-diethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2 N, N'$ )-diiodido-zink(II)] (107)

**Durchführung:** gemäß AAV 7.

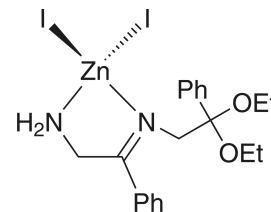
**Solvolyse:** gemäß AAV 8.

**Ansatz:** **106** gelöst in 3 mL EtOH, 20mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn) = 645.65 g/mol.

**Ausbeute:** 200 mg (96 % bezogen auf **106**, braunes Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63 – 7.28 (m, 10H, CH), 6.55 (s, 1H, NH<sub>2</sub>), 4.01 (t, br, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.85 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.85 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.31 (t, br, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 178.4 (C<sub>q</sub>), 131.8 (C<sub>q</sub>), 130.8 (CH), 130.1 (CH), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (C<sub>q</sub>), 126.8 (CH), 126.0 (CH), 102.2 (C<sub>q</sub>), 59.7 (CH<sub>2</sub>), 58.8 (CH<sub>2</sub>), 58.2 (CH<sub>2</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3266 (m), 3250 (m), 3175 (m), 3062 (w), 3031 (w), 2997 (w), 2962 (w), 2942 (w), 2910 (w), 2835 (w), 1664 (s), 1617 (s), 1492 (w), 1472 (w), 1448 (m), 1421 (m), 1368 (w), 1308 (w), 1260 (w), 1237 (w), 1190 (m), 1178 (w), 1137 (s), 1108 (w), 1088 (m), 1073 (m), 1038 (s), 991 (m), 921 (w), 867 (w), 845 (w), 760 (vs), 721 (m), 701 (vs), 659 (m), 632 (m), 600 (w), 583 (w), 567 (m), 527 (m), 502 (w), 461 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 517 (77) [M<sup>+</sup> – I], 471 (100) [M<sup>+</sup> – EtOH – I].

## 4.4.2. 2H-Azirin-Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe

4.4.2.1. [Dichlorido-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(2H-3-phenyl-azirin)-rhodium(III)] (109)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

129 mg (0.194 mmol)  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  (108)

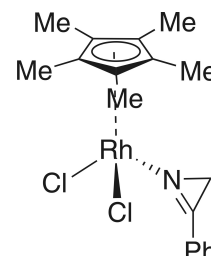
114 mg (0.971 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (g)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 0.75 h.

$M$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NRh}$ ) = 426.19 g/mol.

**Ausbeute:** 31 mg (37 %, rote Kristalle).



$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.01 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2H, CH), 7.63 – 7.51 (m, 3H, CH), 1.88 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (s, br, 15H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (68 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.7 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 (CH), 130.6 ( $\text{C}_q$ ), 129.2 (CH), 94.3 ( $\text{C}_q$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 9.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3086 (w), 3042 (w), 2970 (w), 2907 (w), 1769 (vs), 1598 (w), 1579 (w), 1464 (m), 1451 (s), 1376 (m), 1360 (w), 1341 (w), 1327 (m), 1307 (w), 1275 (m), 1184 (w), 1161 (w), 1129 (w), 1084 (w), 1021 (s), 927 (w), 837 (w), 796 (w), 765 (vs), 733 (w), 693 (m), 686 (vs), 617 (w), 546 (w), 532 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 425 (8)  $[\text{M}^+]$ , 390 (100)  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , 273 (92)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{Cl}]$ , 238 (66)  $[\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{Cl}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NRh}]$

**Ber.** (%): C 50.73 H 5.20 N 3.29.

**Gef.** (%): C 51.28 H 5.05 N 3.67.

#### 4.4.2.2. $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{-tris}(2H\text{-3-phenyl-azirin})\text{-rhodium(III)}]\text{bis}(\text{trifluormethansulfonat})$ (110)

**Durchführung:** 131 mg (0.212 mmol)  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  (**108**) werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 223 mg AgOTf (**84**) versetzt. Die Suspension wird 3 h bei RT gerührt, anschließend das ausgefallene AgCl abzentrifugiert, die überstehende Lösung abpipettiert und mit 150 mg 2H-3-Phenyl-azirin (**g**) versetzt. Die Lösung wird 0.25 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der ockerfarbene Feststoff in 15 mL *n*-Hexan 12 h bei RT digeriert. Die unpolare Phase wird abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ansatz:**

131 mg (0.212 mmol)  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  (**108**)

223 mg (0.868 mmol) AgOTf (**84**)

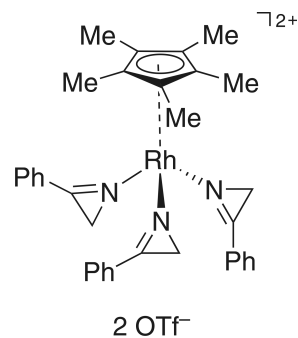
150 mg (1.280 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Reaktionszeit:** 0.25 h.

**M** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{RhS}_2$ ) = 887.71 g/mol.

**Ausbeute:** 158 mg (84 %, ockerfarbener Feststoff).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.83$  (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H, CH), 7.74 – 7.45 (m, 13H, CH), 2.68 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (s, 7H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 8H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 171.1$  ( $\text{C}_q$ ), 169.4 ( $\text{C}_q$ ), 136.8 (CH), 136.3 (CH), 131.6 (CH), 130.6 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 122.2 (q,  $^1J_{\text{C},\text{F}} = 320$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 121.3 ( $\text{C}_q$ ), 120.8 ( $\text{C}_q$ ), 101.2 ( $\text{C}_q$ ), 99.1 ( $\text{C}_q$ ), 21.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_2$ ), 9.5 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -79.3$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3067$  (w), 1765 (m), 1596 (w), 1491 (w), 1452 (w), 1378 (w), 1266 (vs), 1224 (m), 1161 (m), 1132 (w), 1074 (w), 1031 (s), 1000 (w), 833 (w), 769 (m), 689 (m), 637 (s), 573 (w), 548 (w), 518 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 621 (18)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{OTf}]$ , 504 (100)  $[\text{M}^+ - 2\text{az} - \text{OTf}]$ , 472 (34)  $[\text{M}^+ - \text{az} - 2\text{OTf}]$ , 387 (89)  $[\text{M}^+ - 3\text{az} - \text{OTf}]$ , 355 (73)  $[\text{M}^+ - 2\text{az} - 2\text{OTf}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{RhS}_2]$

**Ber.** (%): C 48.71 H 4.09 N 4.73.

**Gef.** (%): C 48.80 H 3.95 N 4.69.

#### 4.4.2.3. [Chlorido-(2H-3-phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)] (111)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

145 mg (0.135 mmol)  $[\text{IrCl}(\text{2-PyrPh})_2]$  (**86**)

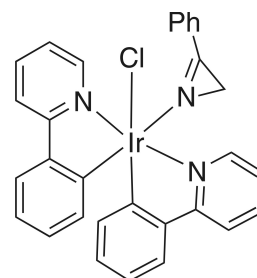
70 mg (0.598 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1 h.

$M$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClIrN}_3$ ) = 653.19 g/mol.

**Ausbeute:** 136 mg (77 %, gelbes Pulver).



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.96 (ddd,  $^3J$  = 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $^5J$  = 0.8 Hz, 1H, CH), 8.35 (ddd,  $^3J$  = 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz,  $^5J$  = 0.7 Hz, 1H, CH), 7.90 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, CH), 7.78 – 7.68 (m, 3H, CH), 7.60 – 7.52 (m, 5H, CH), 7.39 – 7.35 (m, 2H, CH), 7.15 (ddd,  $^3J$  = 7.3 Hz, 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, CH), 7.00 (ddd,  $^3J$  = 7.4 Hz, 5.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, CH), 6.90 (ddd,  $^3J$  = 7.5 Hz, 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, CH), 6.84 – 6.72 (m, 3H, CH), 6.39 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, CH), 6.23 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, CH), 1.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 168.4 ( $\text{C}_q$ ), 168.1 ( $\text{C}_q$ ), 165.4 ( $\text{C}_q$ ), 162.6 ( $\text{C}_q$ ), 151.7 (CH), 150.0 (CH), 144.4 ( $\text{C}_q$ ), 143.6 ( $\text{C}_q$ ), 137.0 (CH), 136.6 (CH), 136.0 (CH), 133.7 (CH), 132.0 (CH), 131.5 (CH), 131.3 (CH), 130.5 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 124.0 (CH), 123.6 ( $\text{C}_q$ ), 121.9 (CH), 121.8 (CH), 121.3 (CH), 121.2 (CH), 119.0 (CH), 118.0 (CH), 19.4 ( $\text{CH}_2$ ).

**IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3215 (m), 3044 (w), 2974 (w), 2868 (w), 1760 (m), 1605 (s), 1582 (s), 1562 (w), 1549 (w), 1478 (vs), 1449 (w), 1438 (w), 1417 (s), 1306 (w), 1268 (m), 1226 (w), 1161 (w), 1062 (m), 1031 (m), 1008 (w), 909 (w), 794 (w), 761 (vs), 740 (m), 730 (m), 688 (w), 630 (w), 541 (w), 422 (w).

**MS** (FAB+):  $m/z$  (%) = 653 (5)  $[\text{M}^+]$ , 618 (30)  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , 536 (77)  $[\text{M}^+ - \text{az}]$ , 501 (100)  $[\text{M}^+ - \text{az} - \text{Cl}]$ .

**Elementaranalyse**  $[\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClIrN}_3]$

**Ber.** (%): C 55.16 H 3.55 N 6.43.

**Gef.** (%): C 55.82 H 4.20 N 5.67.

#### 4.4.2.4. [Bis(2*H*-3-Phenyl-azirin)-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2$ C,N)-iridium(III)]trifluormethansulfonat (112)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

125 mg (0.117 mmol) [IrCl(2-PyrPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**86**)

69 mg (0.268 mmol) AgOTf (**84**)

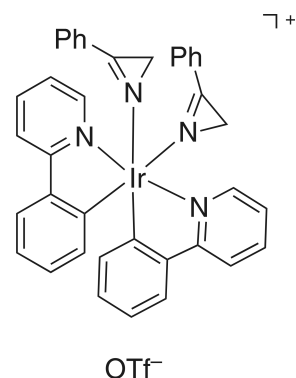
64 mg (0.548 mmol) 2*H*-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 1 h.

**M** (C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S) = 883.96 g/mol.

**Ausbeute:** 143 mg (69 %, gelbes Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.43 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.8 Hz, 2H, *CH*), 7.85 – 7.77 (m, 4H, *CH*), 7.61 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 2H, *CH*), 7.52 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 2H, *CH*), 7.30 – 7.26 (m, 4H, *CH*), 7.23 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.2, 5.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 2H, *CH*), 7.10 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 4H, *CH*), 7.04 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 2H, *CH*), 6.93 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 2H, *CH*), 6.35 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 2H, *CH*), 2.76 (d, <sup>2</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (d, <sup>2</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.2 (C<sub>q</sub>), 164.5 (C<sub>q</sub>), 150.8 (CH), 146.4 (C<sub>q</sub>), 144.3 (C<sub>q</sub>), 138.2 (CH), 134.3 (CH), 132.2 (CH), 131.4 (CH), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 124.6 (CH), 123.7 (CH), 122.7 (CH), 122.4 (C<sub>q</sub>), 119.4 (CH), 20.5 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w), 1759 (m), 1608 (m), 1584 (w), 1563 (w), 1479 (s), 1451 (w), 1440 (w), 1422 (w), 1264 (vs), 1225 (m), 1153 (m), 1097 (w), 1065 (w), 1032 (vs), 801 (m), 763 (s), 686(m), 638 (s), 572 (w), 543 (w), 518 (w), 468 (w), 451 (w), 431 (w), 417 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 753 (22) [M<sup>+</sup> – OTf], 618 (42) [M<sup>+</sup> – az – OTf], 501 (100) [M<sup>+</sup> – 2az – OTf].

**Elementaranalyse** [C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S]

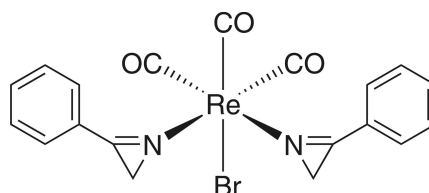
**Ber.** (%): C 52.99 H 3.42 N 6.34.

**Gef.** (%): C 52.87 H 3.33 N 6.22.

## 4.4.3. 2H-Azirin-Rhenium(I)-Komplexe

4.4.3.1. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-bis(2H-3-phenyl-azirin)-rhenium(I)] (115g)**Durchführung:** gemäß AAV 9.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 9.**Ansatz:**253 mg (0.62 mmol) [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**)146 mg (1.25 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.**M** (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re) = 584.44 g/mol.**Ausbeute:** 262 mg (72 %, gelbliches Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.16 – 8.12 (m, 4H, CH), 7.78 – 7.62 (m, 6H, CH), 2.31 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (d, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.12 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (d, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.0 (C<sub>q</sub>), 135.2 (CH), 130.9 (CH), 129.6 (CH), 122.5 (C<sub>q</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 3048 (w), 2990 (w), 2979 (w), 2864 (w), 2020 (vs), 1910 (vs), 1891 (vs), 1769 (s), 1615 (w), 1596 (w), 1488 (w), 1449 (m), 1404 (w), 1339 (w), 1321 (w), 1305 (w), 1282 (w), 1175 (w), 1157 (w), 1131 (w), 1072 (w), 1019 (m), 977 (w), 929 (w), 840 (w), 831 (w), 804 (w), 767 (s), 686 (s), 647 (m), 630 (w), 545 (w), 521 (m), 481 (w), 405 (w).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2024 (vs), 1928 (s), 1898 (s).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 584 (24) [M<sup>+</sup>], 556 (47) [M<sup>+</sup> – CO], 528 (10) [M<sup>+</sup> – 2CO], 505 (98) [M<sup>+</sup> – Br], 500 (100) [M<sup>+</sup> – 3CO], 477 (62) [M<sup>+</sup> – Br – CO], 421 (30) [M<sup>+</sup> – Br – 3CO].

**Elementaranalyse** [C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re]**Ber.** (%): C 39.05 H 2.41 N 4.79.**Gef.** (%): C 38.41 H 2.47 N 4.59.

#### 4.4.3.2. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-*bis*(2*H*-3-(4-methyl-phenyl)-azirin)-rhenium(I)] (115h)

**Durchführung:** gemäß AAV 9.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 9.

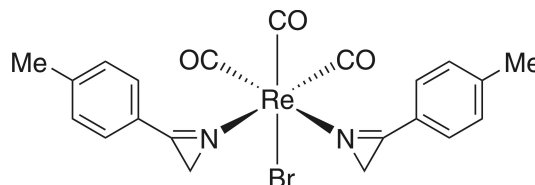
**Ansatz:**

170 mg (0.419 mmol) [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**)

110 mg (0.839 mmol) 2*H*-3-(4-Methyl-phenyl)-azirin (**h**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.



**M** (C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re) = 612.49 g/mol.

**Ausbeute:** 199 mg (78 %, schwach gelbliches Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 – 7.99 (m, 4H, CH), 7.44 – 7.42 (m, 4H, CH), 2.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.26 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.21 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.7 (C<sub>q</sub>-CO), 189.7 (C<sub>q</sub>-CO), 164.6 (C<sub>q</sub>), 146.9 (C<sub>q</sub>), 131.2 (CH), 131.1 (CH), 130.5 (CH), 120.0 (C<sub>q</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2982 (w), 2919 (w), 2023 (s), 1917 (vs), 1862 (m), 1760 (m), 1658 (w), 1604 (m), 1507 (w), 1450 (w), 1413 (w), 1380 (w), 1319 (w), 1304 (w), 1284 (w), 1211 (w), 1181 (w), 1125 (w), 1024 (m), 989 (w), 973 (w), 843 (w), 814 (m), 780 (w), 708 (w), 640 (w), 622 (w), 550 (w), 540 (w), 523 (w), 519 (w), 503 (w), 488 (w), 477 (w), 436 (w).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2025 (vs), 1928 (s), 1898 (s).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 612 (14) [M<sup>+</sup>], 584 (30) [M<sup>+</sup> – CO], 556 (6) [M<sup>+</sup> – 2CO], 533 (100) [M<sup>+</sup> – Br], 528 (84) [M<sup>+</sup> – 3CO], 505 (44) [M<sup>+</sup> – Br – CO], 449 (33) [M<sup>+</sup> – Br – 3CO].

**Elementaranalyse** [C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re]

**Ber.** (%): C 41.18 H 2.96 N 4.57.

**Gef.** (%): C 41.86 H 2.82 N 4.59.

#### 4.4.3.3. *fac*-[Bromido-tricarbonyl-bis(2H-3-(4-chloro-phenyl)-azirin)-rhenium(I)] (115i)

**Durchführung:** gemäß AAV 9.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 9.

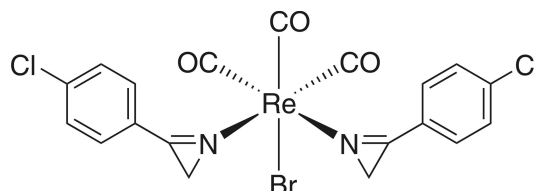
**Ansatz:**

137 mg (0.337 mmol) [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**)

105 mg (0.691 mmol) 2H-3-(4-Chloro-phenyl)-azirin (**i**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.



**M** (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>BrCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re) = 653.33 g/mol.

**Ausbeute:** 172 mg (78 %, gelbes Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.13 – 8.09 (m, 4H, CH), 7.64 – 7.61 (m, 4H, CH), 2.30 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (d, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.3 (C<sub>q</sub>-CO), 164.4 (C<sub>q</sub>), 142.3 (C<sub>q</sub>), 132.4 (CH), 132.3 (CH), 130.4 (CH), 121.1 (C<sub>q</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w), 3051 (w), 3031 (w), 2982 (w), 2016 (vs), 1915 (vs), 1882 (vs), 1766 (m), 1590 (m), 1567 (w), 1486 (m), 1457 (w), 1405 (w), 1314 (w), 1292 (w), 1281 (w), 1176 (w), 1128 (w), 1091 (m), 1019 (m), 977 (w), 877 (w), 834 (s), 730 (w), 709 (w), 646 (w), 625 (w), 575 (w), 542 (w), 519 (s), 489 (w), 477 (w), 438 (w).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2027 (vs), 1932 (s), 1901 (s).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 654 (21) [M<sup>+</sup>], 624 (30) [M<sup>+</sup> – CO], 573 (100) [M<sup>+</sup> – Br], 568 (62) [M<sup>+</sup> – 3CO], 545 (57) [M<sup>+</sup> – Br – CO], 524 (38) [M<sup>+</sup> – Br – 3CO + Cl], 489 (22) [M<sup>+</sup> – Br – 3CO].

**Elementaranalyse** [C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>BrCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re]

**Ber.** (%): C 34.93 H 1.85 N 4.29.

**Gef.** (%): C 35.39 H 1.92 N 4.34.



#### 4.4.3.4. *fac*-[Bromido-bis(2*H*-3-(4-bromo-phenyl)-azirin)-tricarboxyl-rhenium(I)] (115j)

**Durchführung:** gemäß AAV 9.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 9.

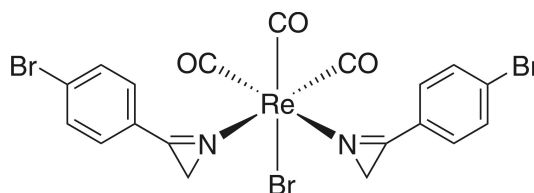
**Ansatz:**

171 mg (0.421 mmol) [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**)

166 mg (0.846 mmol) 2*H*-3-(4-Bromo-phenyl)-azirin (**j**)

20 mL THF.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.



**M** (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re) = 742.23 g/mol.

**Ausbeute:** 212 mg (68 %, gelbes Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.05 – 8.01 (m, 4H, CH), 7.81 – 7.78 (m, 4H, CH), 2.30 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (d, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (d, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 194.3 (C<sub>q</sub>-CO), 189.3 (C<sub>q</sub>-CO), 164.7 (C<sub>q</sub>), 133.4 (CH), 132.3 (CH), 132.3 (CH), 131.1 (C<sub>q</sub>), 121.5 (C<sub>q</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3084 (w), 3065 (w), 3051 (w), 3019 (w), 2983 (w), 2016 (vs), 1920 (vs, br), 1868 (vs), 1777 (s), 1763 (s), 1583 (s), 1561 (w), 1479 (s), 1460 (m), 1402 (m), 1310 (m), 1288 (w), 1277 (w), 1257 (w), 1170 (w), 1125 (m), 1096 (w), 1064 (s), 1035 (m), 1024 (s), 1009 (s), 971 (m), 828 (s), 822 (s), 716 (w), 705 (w), 667 (w), 642 (m), 627 (m), 563 (m), 544 (w), 536 (w), 522 (s), 482 (m), 458 (w), 425 (w).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2027 (vs), 1931 (s), 1901 (s).

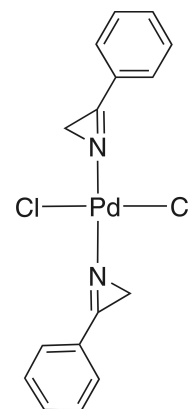
**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 742 (28) [M<sup>+</sup>], 714 (35) [M<sup>+</sup> – CO], 663 (100) [M<sup>+</sup> – Br], 658 (70) [M<sup>+</sup> – 3CO], 635 (56) [M<sup>+</sup> – Br – CO], 579 (21) [M<sup>+</sup> – Br – 3CO].

**Elementaranalyse** [C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re]

**Ber.** (%): C 30.75 H 1.63 N 3.77.

**Gef.** (%): C 31.34 H 1.67 N 3.93.

## 4.4.4. 2H-Azirin-Palladium(II)-Komplexe

4.4.4.1. *trans*-[Dichlorido-bis(2H-3-phenyl-azirin)-palladium(II)] (116g)**Durchführung:** gemäß AAV 10.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 10.**Ansatz:**193 mg (0.744 mmol) PdCl<sub>2</sub> (**51**)174 mg (1.488 mmol) 2H-3-Phenyl-azirin (**g**)20 mL CH<sub>3</sub>CN;30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 mL CH<sub>3</sub>CN.**Reaktionszeit:** 1.25 h.**M** (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd) = 411.62 g/mol.**Ausbeute:** 200 mg (65 %, gelboranges Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.37 – 8.34 (m, 4H, CH), 7.75 – 7.71 (m, 2H, CH), 7.65 – 7.61 (m, 4H, CH), 2.23 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH), 132.4 (CH), 129.3 (CH), 121.6 (C<sub>q</sub>), 20.9 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3049 (w), 1777 (vs), 1597 (w), 1491 (w), 1450 (m), 1326 (w), 1308 (w), 1265 (w), 1185 (w), 1132 (w), 1020 (s), 874 (m), 767 (s), 699 (m), 682 (s), 543 (m).

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 377 (100) [M<sup>+</sup> – Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 46.69 H 3.43 N 6.81.

**Gef.** (%): C 46.22 H 3.26 N 6.70.

#### 4.4.4.2. *trans*-[Dichlorido-bis(2*H*-3-(4-chloro-phenyl)-azirin)-palladium(II)] (116i)

**Durchführung:** gemäß AAV 10.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 10.

**Ansatz:**

208 mg (0.802 mmol) PdCl<sub>2</sub> (51)

304 mg (2.004 mmol) 2*H*-3-(4-Chloro-phenyl)-  
azirin (i)

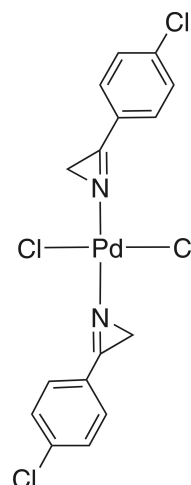
20 mL CH<sub>3</sub>CN;

30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 mL CH<sub>3</sub>CN.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.

M (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pd) = 480.51 g/mol.

**Ausbeute:** 335 mg (87 %, oranges Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.32 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 4H, CH), 7.61 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 4H, CH), 2.24 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.1 (C<sub>q</sub>), 142.5 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH), 129.9 (CH), 120.1 (C<sub>q</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3079 (w), 3061 (w), 3029 (w), 2981 (w), 2911 (w), 1759 (s), 1692 (w), 1620 (w), 1586 (vs), 1485 (s), 1468 (m), 1405 (m), 1311 (m), 1289 (w), 1261 (m), 1177 (w), 1128 (w), 1092 (vs), 1021 (vs), 870 (m), 826 (vs), 754 (w), 740 (w), 710 (w), 631 (w), 617 (w), 605 (w), 577 (m), 540 (s), 442 (w).

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 481 (100) [M<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 39.99 H 2.52 N 5.83.

**Gef.** (%): C 39.60 H 2.54 N 5.60.

4.4.4.3. *trans*-[Bis(2H-3-(4-Bromo-phenyl)-azirin)-dichlorido-palladium(II)]  
(116j)

**Durchführung:** gemäß AAV 10.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 10.

**Ansatz:**

296 mg (1.141 mmol) PdCl<sub>2</sub> (**51**)

447 mg (2.282 mmol) 2H-3-(4-Bromo-phenyl)-  
azirin (**j**)

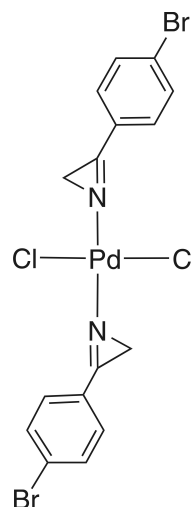
20 mL CH<sub>3</sub>CN;

30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 mL CH<sub>3</sub>CN.

**Reaktionszeit:** 1.25 h.

M (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd) = 569.41 g/mol.

**Ausbeute:** 423 mg (65 %, oranges Pulver).



<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.23 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 4H, CH), 7.78 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 4H, CH), 2.23 (s, 4H, CH<sub>2</sub>).

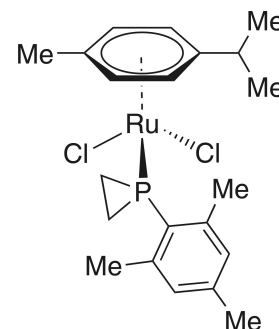
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.3 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH), 132.9 (CH), 131.4 (C<sub>q</sub>), 120.5 (C<sub>q</sub>), 21.1 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2986 (w), 1770 (vs), 1732 (w), 1583 (vs), 1481 (m), 1467 (m), 1403 (m), 1310 (m), 1293 (w), 1271 (w), 1179 (m), 1126 (w), 1066 (vs), 1022 (vs), 1012 (s), 871 (s), 840 (m), 825 (vs), 706 (w), 629 (w), 565 (m), 539 (s), 435 (w), 418 (w).

**Elementaranalyse** [C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd]

**Ber.** (%): C 33.75 H 2.12 N 4.92.

**Gef.** (%): C 33.25 H 2.13 N 4.95.

4.5. Experimente mit *P*-Mesitylphosphiran4.5.1. [Dichlorido-( $\eta^6$ -*p*-cymol)-(*P*-mesitylphosphiran- $\kappa P$ )-ruthenium(II)]  
(124)**Durchführung:** gemäß AAV 6.**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.**Ansatz:**124 mg (0.202 mmol) [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -*p*-Cymol)]<sub>2</sub> (**81**)76 mg (0.4242 mmol) *P*-Mesitylphosphiran (**k**)20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**Reaktionszeit:** 12 h.**M** (C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>PRu) = 484.40 g/mol.**Ausbeute:** 178 mg (91 %, oranges Pulver).

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.97 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-P</sub> = 1.2 Hz, 1H, CH), 6.95 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-P</sub> = 1.2 Hz, 1H, CH), 5.36 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>H-P</sub> = 1.2 Hz, 2H, CH), 5.09 (d, <sup>2</sup>*J* = 6.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H-P</sub> = 1.6 Hz, 2H, CH), 2.70 (sept, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 1H, CH), 2.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.92 – 1.86 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.25 – 1.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (68 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 142.1 (C<sub>q</sub>), 141.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 94.0 Hz, C<sub>q</sub>), 128.9 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 7.8 Hz, CH), 126.1 (C<sub>q</sub>), 106.6 (C<sub>q</sub>), 96.1 (C<sub>q</sub>), 89.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 6.2 Hz, CH), 84.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 6.8 Hz, CH), 30.4 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 17.6 (CH<sub>3</sub>), 8.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (109 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = - 152.4.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (w), 3045 (w), 2961 (m), 2871 (w), 1673 (w), 1602 (m), 1540 (w), 1498 (w), 1471 (m), 1408 (w), 1383 (m), 1377 (m), 1352 (w), 1292 (w), 1262 (w), 1201 (w), 1161 (w), 1118 (w), 1089 (w), 1060 (m), 1027 (m), 980 (m), 950 (w), 917 (vs), 899 (m), 857 (m), 799 (m), 769 (w), 691 (m), 658 (w), 609 (m), 564 (w), 554 (m), 508 (w), 462 (w), 452 (w), 429 (w), 410 (m), 403 (m).

MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 486 (12) [M<sup>+</sup>], 449 (100) [M<sup>+</sup> - Cl], 271 (14) [M<sup>+</sup> - L - Cl].

Elementaranalyse [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>PRu]

Ber. (%): C 52.07 H 6.03.

Gef. (%): C 51.16 H 5.90.

#### 4.5.2. [Chlorido-(*P*-mesitylphosphiran- $\kappa P$ )-bis(2-(2-pyridyl)phenylido- $\kappa^2 C,N$ )-iridium(III)] (125)

**Durchführung:** gemäß AAV 6.

**Aufarbeitung:** gemäß AAV 6.

**Ansatz:**

128 mg (0.119 mmol) [IrCl(2-PyrPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**86**)

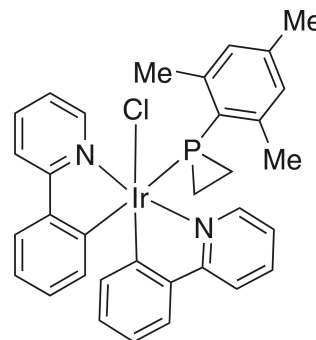
48 mg (0.268 mmol) *P*-Mesitylphosphiran (**k**)

20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Reaktionszeit:** 12 h.

**M** (C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>ClIrN<sub>2</sub>P) = 714.26 g/mol.

**Ausbeute:** 65 mg (77 %, gelbes Pulver).



**<sup>1</sup>H NMR** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.68 (dddd, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4, 0.8 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.8, 1H, *CH*), 9.17 – 9.14 (m, 1H, *CH*), 7.92 – 7.76 (m, 4H, *CH*), 7.62 – 7.58 (m, 1H, *CH*), 7.49 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *CH*), 7.27 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 6.6, 5.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.3 Hz, 1H, *CH*), 7.07 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.4, 5.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *CH*), 6.88 (dddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.3 Hz, 1H, *CH*), 6.81 – 6.73 (m, 2H, *CH*), 6.70 – 6.68 (m, 2H, *CH*), 6.63 (ddd, <sup>3</sup>*J* = 7.4, 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *CH*), 6.27 (dm, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 1H, *CH*), 5.96 (dddd, <sup>3</sup>*J* = 7.5, 6.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, <sup>5</sup>*J* = 0.5 Hz, 1H, *CH*), 2.20 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>), 1.24 – 1.14 (m, 2H, *CH*<sub>2</sub>), 1.13 – 1.04 (m, 2H, *CH*<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (68 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.8 (*C*<sub>q</sub>), 168.0 (*C*<sub>q</sub>), 162.2 (*C*<sub>q</sub>), 160.4 (*C*<sub>q</sub>), 152.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 10.4 Hz, *CH*), 151.4 (*CH*), 147.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 7.3 Hz, *C*<sub>q</sub>), 144.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 57.1 Hz, *C*<sub>q</sub>), 143.4 (*C*<sub>q</sub>), 143.2 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 15.6 Hz, *C*<sub>q</sub>), 142.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 8.3 Hz, *C*<sub>q</sub>), 139.8 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, *C*<sub>q</sub>), 137.4 (*CH*), 137.1 (*CH*), 131.2 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, *CH*), 130.5 (*CH*), 129.8 (*CH*), 129.7 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, *CH*), 129.6 (*CH*), 128.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 7.3 Hz, *CH*), 128.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 6.2 Hz, *CH*), 124.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 8.3 Hz, *CH*), 124.0 (*CH*), 122.7 (*CH*), 122.3 (*CH*), 121.0 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 2.1 Hz, *CH*), 119.6 (*CH*), 119.0 (*CH*), 22.6 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 6.2 Hz, *CH*<sub>3</sub>), 22.0 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 7.3 Hz, *CH*<sub>3</sub>), 20.9 (*CH*<sub>3</sub>), 9.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 14.5 Hz, *CH*<sub>2</sub>), 8.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 15.6 Hz, *CH*<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (109 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = – 190.3.

**IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3037 (w), 2960 (w), 2918 (w), 1606 (s), 1582 (m), 1563 (w), 1550 (w), 1478 (vs), 1438 (m), 1417 (m), 1389 (w), 1316 (w), 1306 (w), 1269 (m), 1227 (w), 1161 (w), 1095 (w), 1063 (m), 1029 (m), 909 (m), 850 (w), 795 (m), 766 (s), 757 (vs), 734 (vs), 700 (w), 673 (w), 630 (w), 608 (w), 551 (w), 409 (w).

**MS** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 714 (4) [M<sup>+</sup>], 679 (21) [M<sup>+</sup> – Cl], 536 (83) [M<sup>+</sup> – L], 501 (100) [M<sup>+</sup> – L – Cl].

**Elementaranalyse** [C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>ClIrN<sub>2</sub>P · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

**Ber.** (%):        C 51.10    H 4.16    N 3.51.

**Gef.** (%):        C 51.87    H 4.37    N 3.56.

---

## KAPITEL 5

---

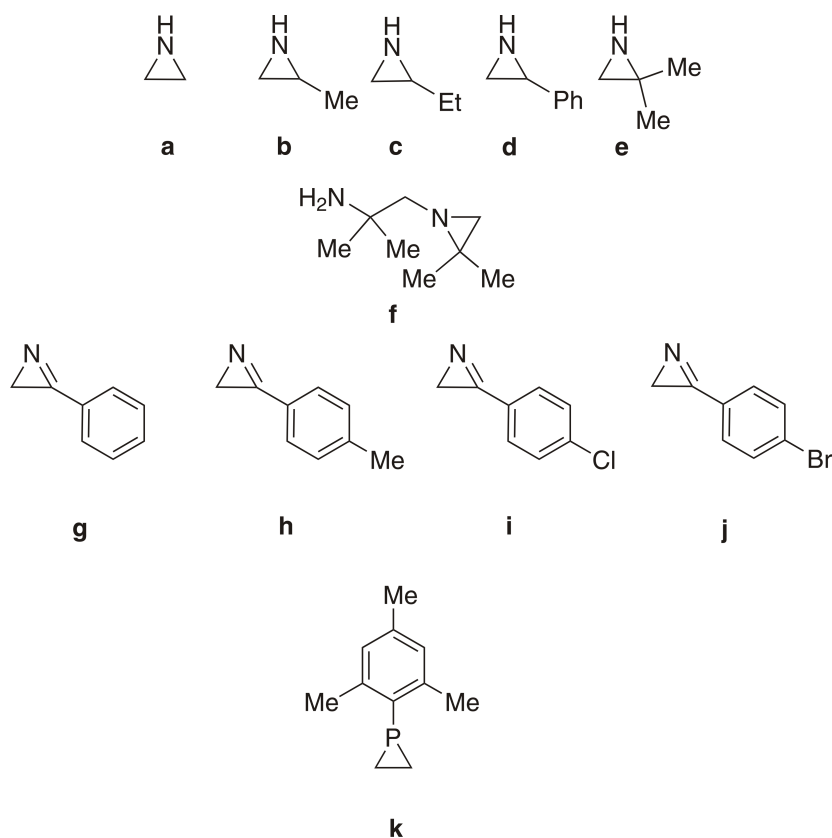
# Zusammenfassung





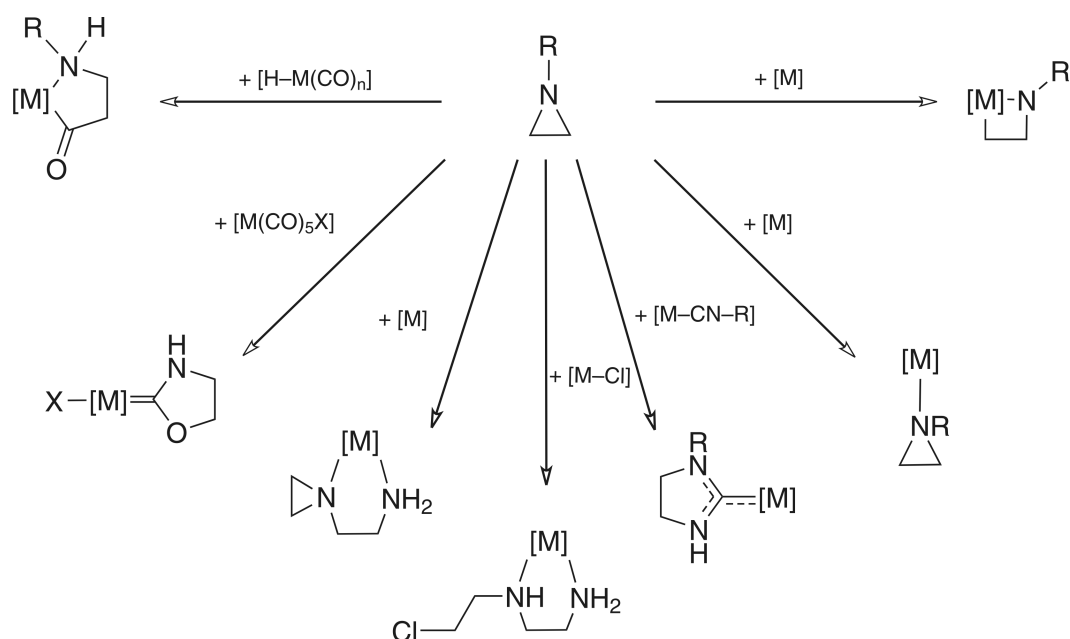
## 5.1. Ergebnisse

Diese Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung verschiedener metallorganischer und anorganischer Komplexverbindungen der Dreiringe Aziridin, 2*H*-Aryl-azirin und *P*-Mesitylphosphiran **a** – **k** (siehe Abbildung 5.1). Als Edukte dienten einerseits Metallhalogenide wie PdCl<sub>2</sub> (**51**) oder verschiedene Zink(II)-Salze, wie z. B. Zn(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (**69**) oder ZnCl<sub>2</sub> (**70**), andererseits monomere und dimere metallorganische Komplexe, wie z. B. [Rh( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**108**) und [ReBr(CO)<sub>5</sub>] (**113**). Sofern nicht anders angegeben, wurden alle hier diskutierten Produkte unter Verwendung der analytischen Routine-Methoden (NMR, IR, UV/Vis, MS, Elementaranalyse) und meistens auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Im Falle der Aziridine, 2*H*-Azirine und Phosphirane erfolgt die Koordination erwartungsgemäß für  $\sigma$ -Donoren über das freie Elektronenpaar am Stickstoff bzw. Phosphor an die Lewis-sauren Metall-Zentren.



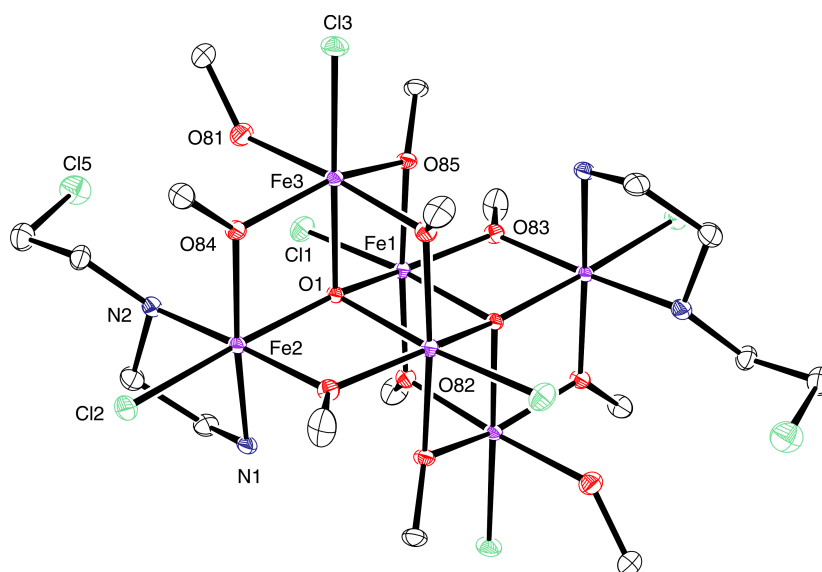
**Abbildung 5.1:** Zur Komplexierung eingesetzte Dreiringliganden **a** – **k**.

Alle Dreiringliganden besitzen zusätzlich die Möglichkeit,  $\pi$ -Bindungen zu den Metallorbitalen einzugehen. Die Aziridine können über ein Walsh-Orbital mit einem Metall-*d*-Orbital als  $\pi$ -Donor in Wechselwirkung treten. Gleiches gilt für die 2*H*-Azirine, die vermutlich über das  $\pi$ -System eine schwache  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung mit einem Metall-*d*-Orbital eingehen können. Phosphirane könnten als cyclische Phosphane über energetisch tiefliegende unbesetzte *d*-Orbitale eine  $\pi$ -Akzeptor-Bindung zu elektronenreichen Übergangsmetallzentren eingehen. Die nach unserem Wissen bisher bekannten metallvermittelten Reaktionswege der Aziridin-Liganden sind in den Schemata 1.5 und 5.1 gezeigt.



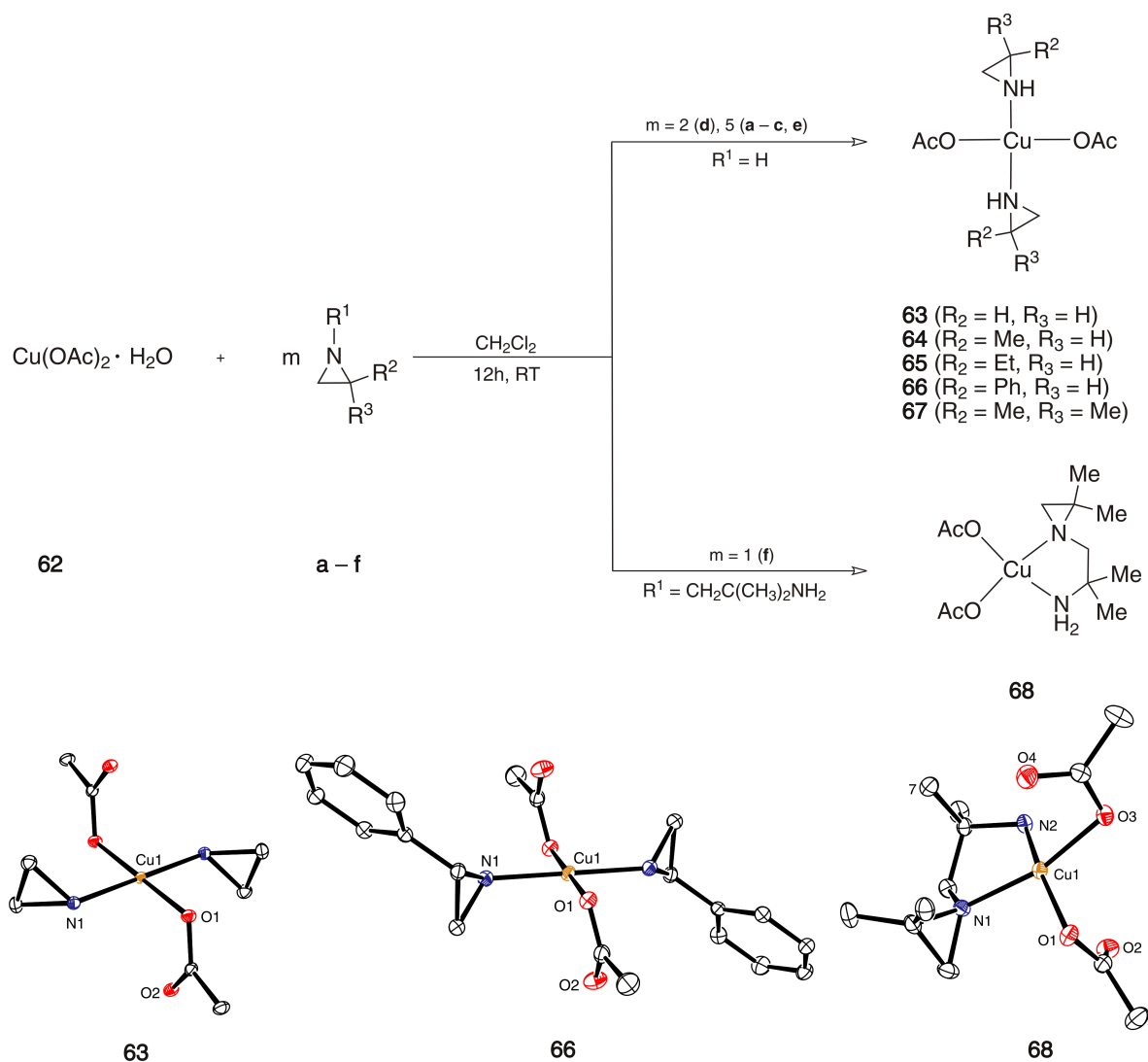
**Schema 5.1:** Literaturbekannte Reaktionen der Aziridine mit Übergangsmetall-Komplexen.

In dieser Arbeit konnten Koordinations-, Dimerisierungs- und Ringöffnungsreaktionen von Aziridinen beobachtet und deren Produkte charakterisiert werden (siehe Schema 5.1). Die zweifache Ringöffnung durch ein Chlorid-Gegenion bzw. einen Chlorido-Liganden konnte bei der Synthese des Aziridin-Eisen(III)-Komplexes **40**, dessen Molekülstruktur in Abbildung 5.2 gezeigt ist, beobachtet werden. Vorschläge zum Mechanismus dieser Templatreaktion sind in den Schemata 1.8 und 1.9 gezeigt. Der Mechanismus der einfachen Templatdimerisierung erfolgt mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit über den von BECK *et al.* vorgeschlagenen *intermolekularen* Angriff des im Überschuss eingesetzten Aziridin-Liganden. In den Schemata 1.6 und 1.7 sind sowohl der *intramolekulare* als auch der *intermolekulare* Mechanismus der Aziridindimerisierung dargestellt. Die Mehrzahl der isolierten Aziridin-Komplexe konnte in einkristalliner Form erhalten und Röntgenstrukturanalysen unterzogen werden.

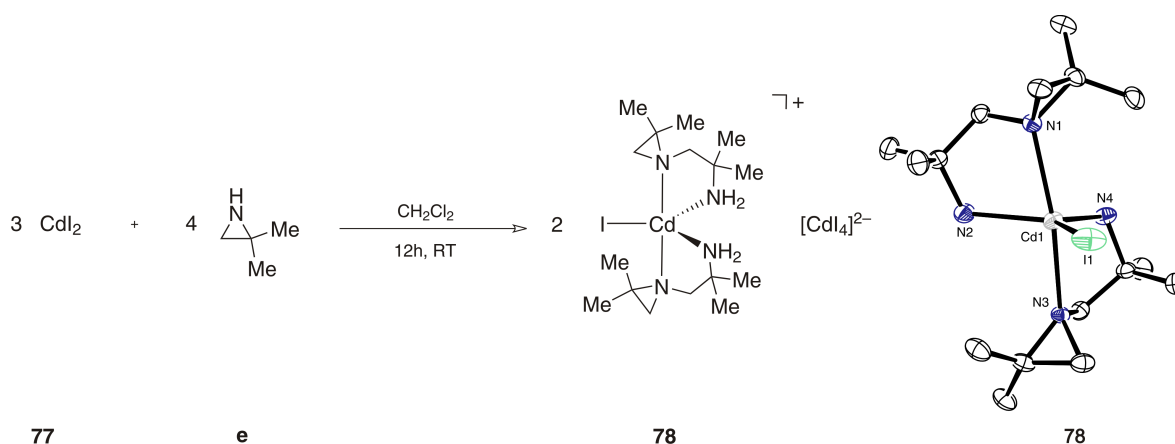


**Abbildung 5.2:** Darstellung der Molekülstruktur des sechskernigen Eisen(III)-Komplexes **40** im Kristall.

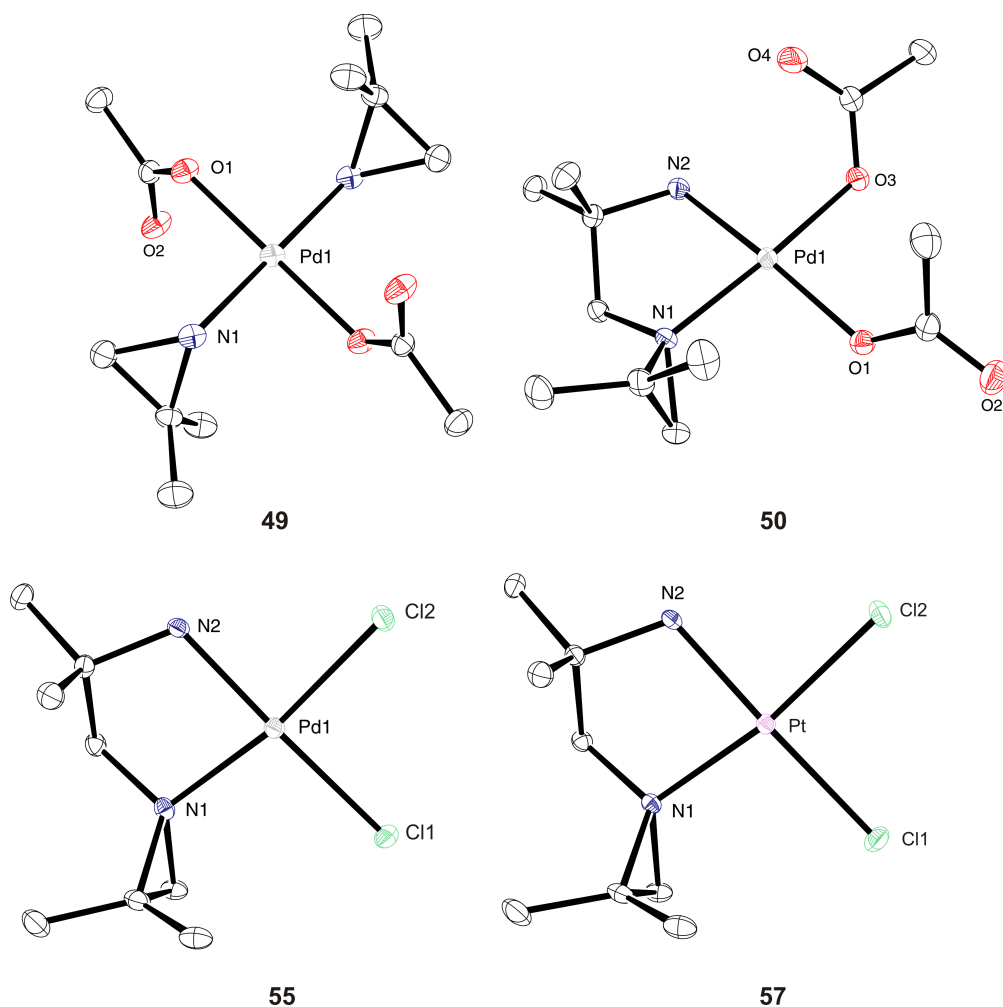
Die Molekülstrukturen der Produkte werden mit den Synthesen in den folgenden Abbildungen an Hand ausgewählter Beispielreaktionen vorgestellt. So gelang es, eine Reihe verschiedener Metallsalze in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan, mit den in Abbildung 5.1 gezeigten Aziridinen umzusetzen und eindeutig charakterisierte Komplexe zu isolieren. Beispielhaft für die Komplexierungs- bzw. Dimerisierungsreaktionen der Aluminium(III), Ruthenium(III), Nickel(II), Palladium(II), Platin(II), Kupfer(I/II), Zink(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)-Übergangsmetallsalze ist in den Schemata 5.2 und 5.3 die Reaktion von Kupfer(II)acetat mit den Aziridin-Liganden **a** – **f** und die Dimerisierungsreaktion von 2,2-Dimethylaziridin (**e**) mit Cadmium(II)iodid dargestellt. Im Zuge der Untersuchungen wurden auch die Cisplatin-analogen Komplexe **50**, **55** und **57** bzw. die *trans*-koordinierte Verbindung **49** isoliert und charakterisiert. In Abbildung 5.3 sind die Molekülstrukturen einiger dieser Verbindungen gezeigt. Es konnten ferner die einkernigen Komplexe **63**, **66**, **68** und **78** u. a. mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



**Schema 5.2:** Darstellung von **63** – **68**; Molekülstrukturen von **63**, **66** und **68** im Kristall.

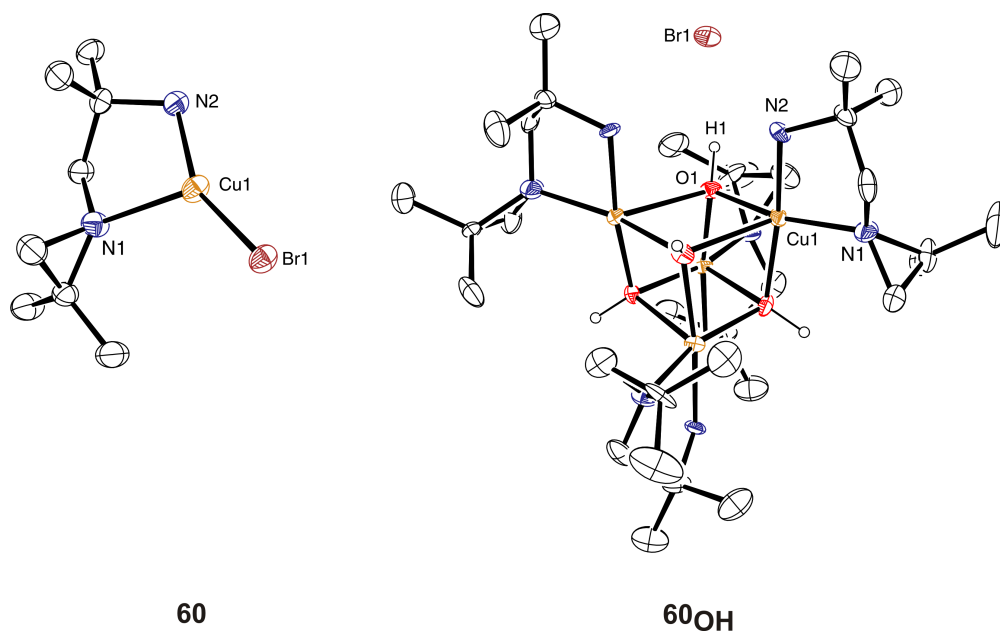


**Schema 5.3:** Darstellung von **78**; Molekülstruktur eines Kations von **78** im Kristall.



**Abbildung 5.3:** Darstellung der Molekülstrukturen von **49**, **50**, **55** und **57** im Kristall.

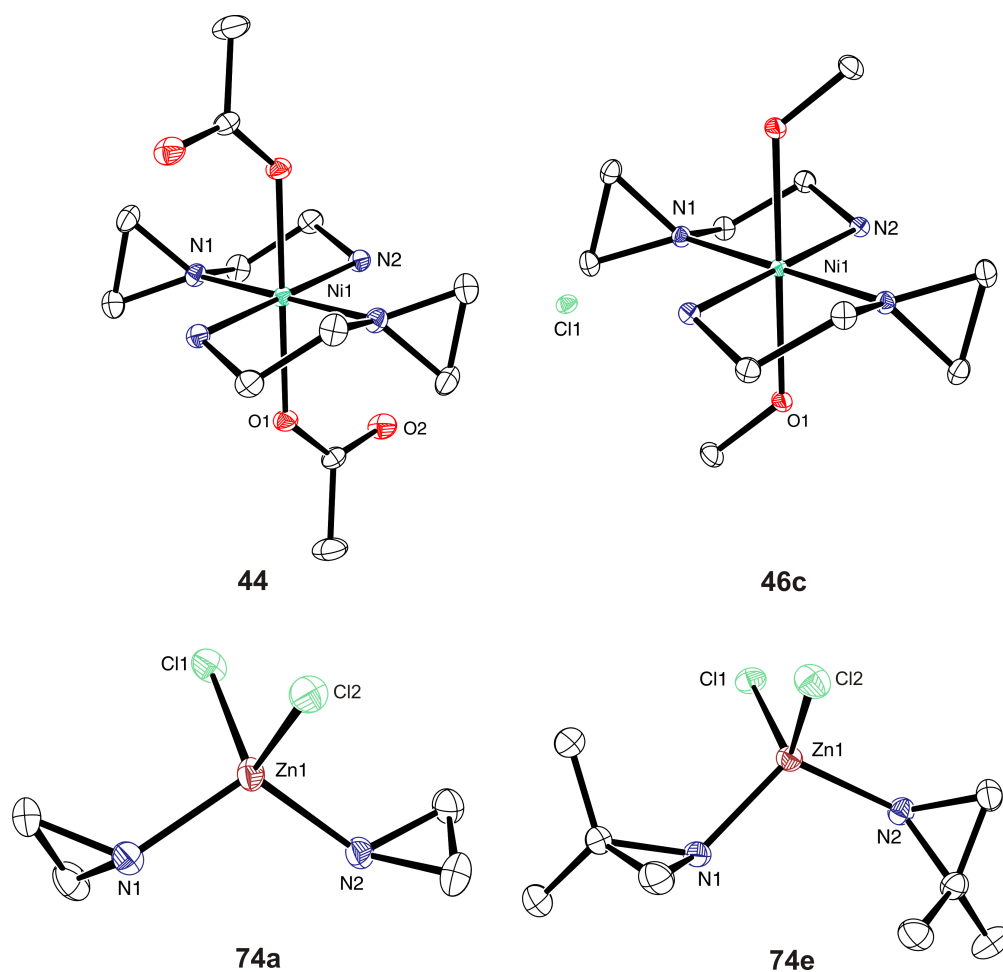
Darüber hinaus wurde die cytotoxische Aktivität einiger der hier gezeigten Verbindungen in Zusammenarbeit mit BUDZISZ *et al.* untersucht. Die  $\text{IC}_{50}$ -Werte sind in Tabelle 1.51 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen im Vergleich zu etablierten Cytostatika eine etwas geringere Aktivität, lassen aber das Potential dieser Verbindungsklasse erkennen. Weitere Untersuchungen hinsichtlich des Wirkungsmechanismus der Komplexe in den untersuchten Zelllinien



**Abbildung 5.4:** Darstellung der Molekülstrukturen von **60** und **60<sub>OH</sub>** im Kristall (drei Bromid-Anionen von Verbindung **60<sub>OH</sub>** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

sind in Planung. Einige ausgewählte, in dieser Arbeit vorgestellte und diskutierte einkernige Übergangsmetall-Komplexe mit tetraedrischer bzw. oktaedrischer Komplexgeometrie sind in Abbildung 5.5 aufgeführt. Auch diese Verbindungen wurden auf ähnliche Weise wie **63** – **68** gemäß Schema 5.2 dargestellt. Neben der Synthese verschiedener anorganischer Aziridin-Metall-Komplexe konnten auch metallorganische Komplexverbindungen der Übergangsmetalle Ruthenium und Iridium mit Aziridinen dargestellt und kristallisiert werden. Ihre Synthese erfolgt über die Spaltung dimerer metallorganischer Komplexe, wie z. B.  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$  (**81**) oder  $[\text{IrCl}(2\text{-PyrPh})_2]_2$  (**86**), nach nucleophilem Angriff eines Aziridin-Liganden. Als Alternative können entweder mittels Salzmetathesereaktionen durch Zugabe eines Silbersalzes schwach koordinierende Liganden unter Ausfällung von Silberchlorid eingeführt oder durch thermische Aktivierung in einem Donorsolvens ein schwach koordiniertes und daher leicht substituierbares Solvensmolekül an Stelle von CO eingeführt werden. Anschließend erfolgt die Substitution des Solvensliganden durch den Aziridin- oder Azirin-Liganden. Beispielfür sind die Molekülstrukturen von drei metallorganischen Aziridin-Komplexen in Abbildung 5.6 dargestellt.

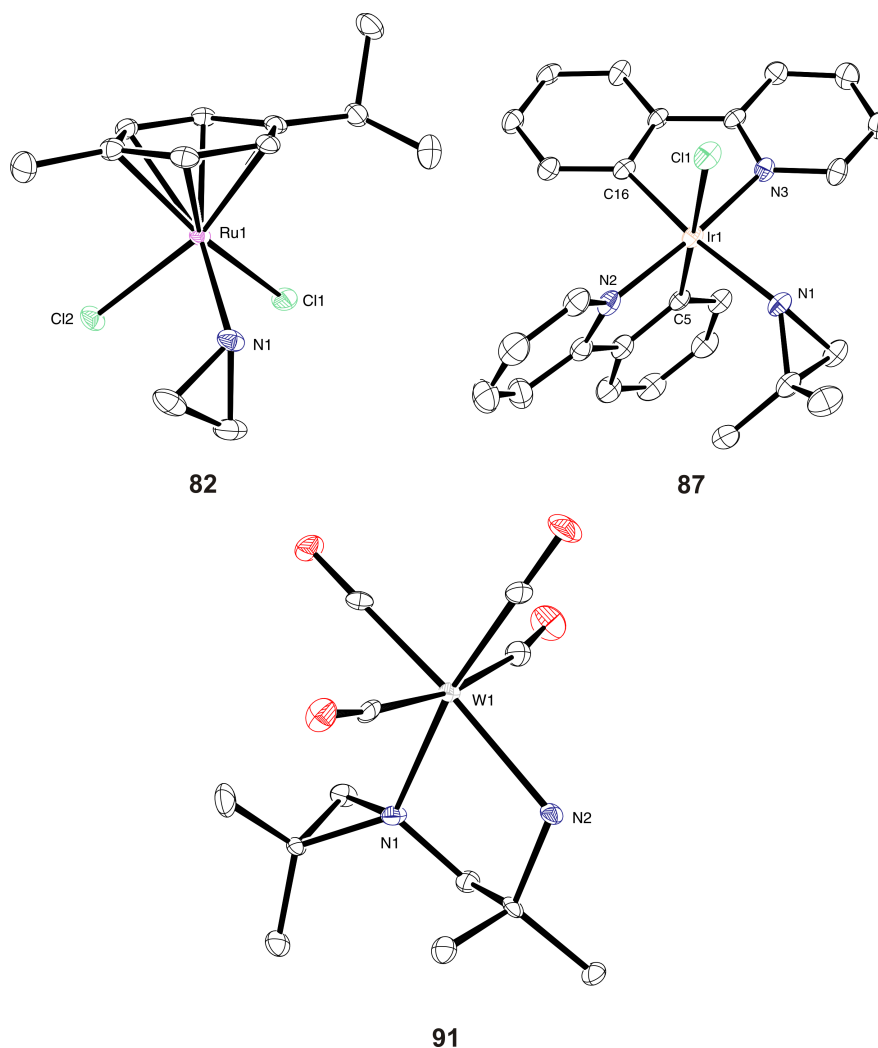
Wird an Stelle der zweiwertigen Übergangsmetalle z. B. CuBr mit dem Liganden **f** umgesetzt, entsteht der verzerrt trigonal-planare Komplex **60**. Durch Oxidation von **60** mit Luftsauerstoff konnte darüber hinaus der tetramere Kupfer(II)-Komplex **60<sub>OH</sub>** charakterisiert werden. Der vierfach positiv geladene Komplex weist eine verzerrte kubische Struktur mit vier über Wasserstoffbrücken an die primären Aminogruppen gebundenen Bromid-Anionen auf. Die Kupfer(II)-Zentren sind durch  $\mu_3$ -Hydroxido-Liganden verbrückt, während vier Chelatliganden **f** durch terminale Koordination die verzerrt tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre von Kupfer abschließen. In Abbildung 5.4 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **60** und **60<sub>OH</sub>** dargestellt. Grundsätzlich konnte durch die intensive Bearbeitung der Aziridin-Komplexchemie



**Abbildung 5.5:** Darstellung der Molekülstrukturen von **44**, **46c**, **74a** und **74e** im Kristall.

in dieser Arbeit sowie im eigenen Arbeitskreis durch die Arbeiten von BOBKA, KRINNINGER, WILLBERGER und VON BECKERATH, ein großer Teil der Komplexverbindungen mit elektro-nenreichen Übergangsmetallen strukturell aufgeklärt werden.<sup>[90,137,186,187,206,207]</sup> Erstmals gelang eine zweifache Übergangsmetall-vermittelte Ringöffnung mit einem Chlorido-Nucleophil und ihr Nachweis mittels Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 5.2). Auch die bisherigen Untersuchungen der biologischen Aktivität einiger Aziridin-Komplexe sind vielversprechend und bieten noch Optimierungspotential.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Koordinationschemie der *2H*-Aryl-azirin-Liganden **g** – **j** gelang die Synthese und röntgenographische Charakterisierung mehrerer bisher unbekannter metallorganischer *Mono*-, *Bis*- und *Tris*(Azirin)-Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium(III), Iridium(III) und Rhenium(I). Die Azirin-Liganden sind hoch reaktiv gegenüber einer Vielzahl von Elektrophilen, Nucleophilen oder Lewis-Säuren und daher nur unter sehr milden Reaktionsbedingungen handhabbar. Die in der hohen Ringspannung begründete Reaktivität zeigt sich auch in einigen Veröffentlichungen, die sich mit thermisch-, licht-, nucleophil- oder metallinduzierten Umlagerungs-, Ringöffnungs- oder Insertionsreaktionen beschäftigen.<sup>[231–234]</sup> So lässt sich aktuell bei einer Suche in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* nur eine Röntgenstrukturanalyse mit einem intak-



**Abbildung 5.6:** Darstellung der Molekülstrukturen von **82**, **87** und **91** im Kristall.

ten Azirindreiringssystem finden. Das Strukturmotiv des dort hinterlegten Palladium(II)-Komplexes konnte in der eigenen Arbeit durch Variation der Ligandensubstituenten bestätigt und in weiteren Komplexen dieses Typs nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten zwei *Bis*(Azirin)-Zink(II)-Komplexe isoliert und daraus in einer durch Alkohole induzierten C–N-Kupplungsreaktion die [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-dimethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2N,N'$ )-dichlorido-zink(II)]- (**105**) und [((*E*)-*N*-(2-Amino-1-phenylethyliden)-2,2-diethoxy-2-phenylethylamin- $\kappa^2N,N'$ )-diiodido-zink(II)]-Komplexe (**107**) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Dies ist unseres Wissens die erste Templatkupplungsreaktion eines 2*H*-Azirins durch den nucleophilen Angriff von Alkoholen. Ein postulierter Mechanismus für die Azirinsolvolysereaktionen wird in den Schemata 2.3 und 2.4 vorgestellt. In Abbildung 5.7 sind die Molekülstrukturen der beiden durch Kupplungsreaktion entstandenen Komplexe **105** und **107** dargestellt.

Von den Übergangsmetallen Ruthenium, Palladium, Rhodium, Iridium und Rhenium wurden weitere 2*H*-Azirin-, aber auch zwei Phosphiran-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Eine Auswahl der meist röntgenographisch charakterisierten Verbindungen ist in Abbildung 5.8 wiedergegeben. Vergleichbar mit den Synthesen der Aziridin-Komplexe erfolgt entweder die



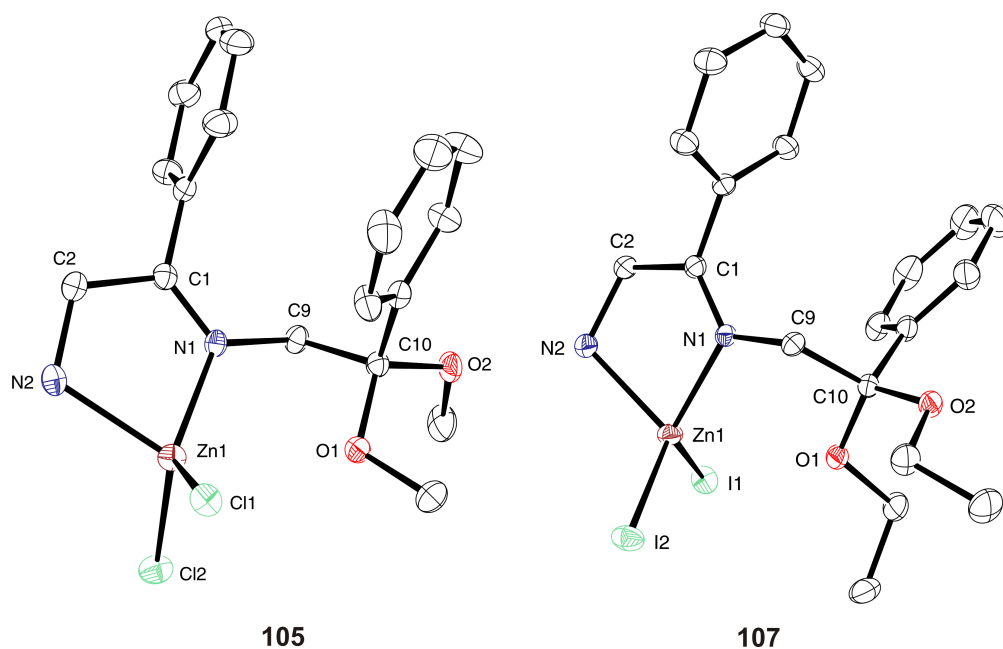
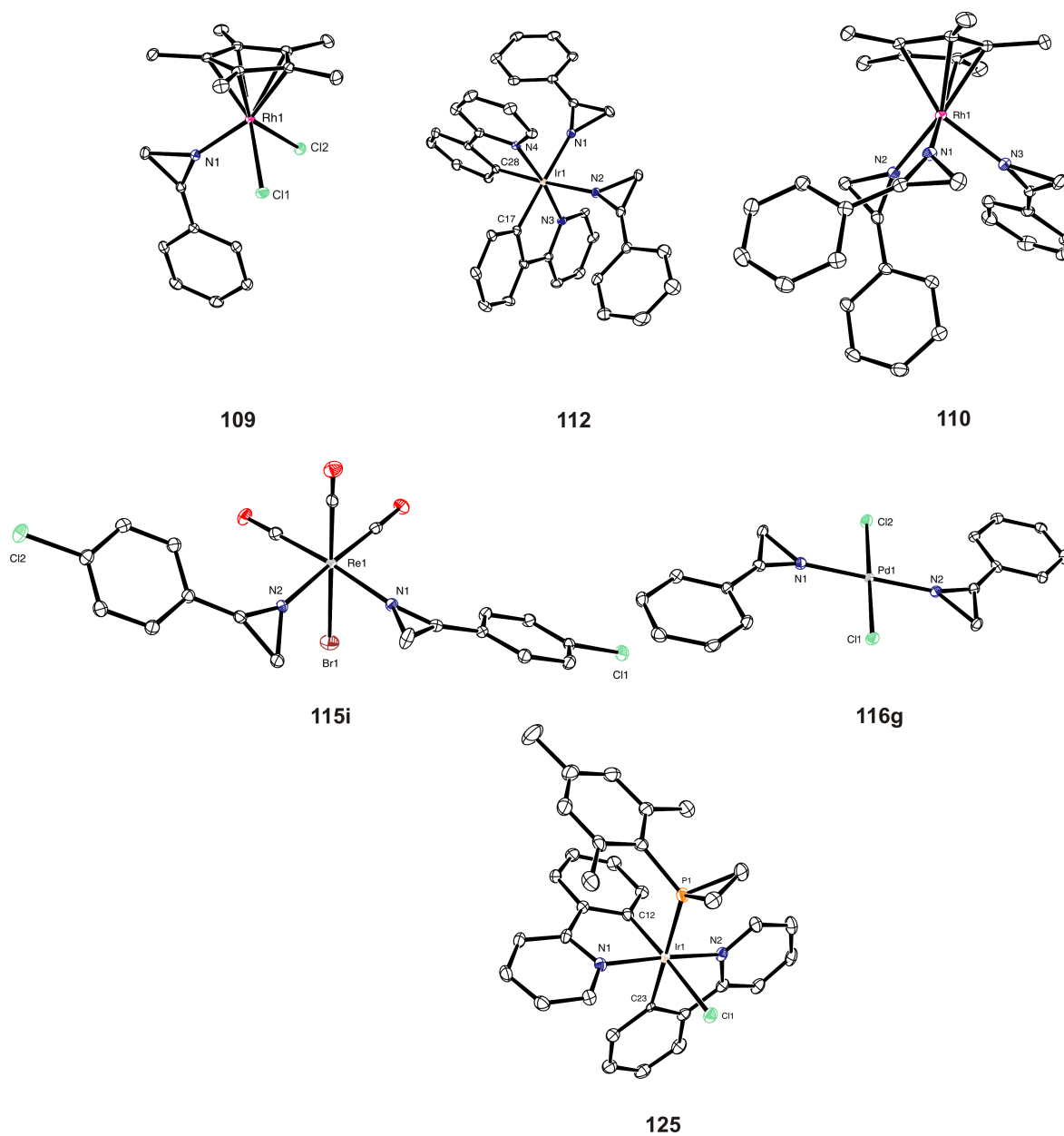


Abbildung 5.7: Darstellung der Molekülstrukturen von **105** und **107** im Kristall.

Spaltung dimerer, metallorganischer Komplexe durch den nucleophilen Liganden oder die Substitution schwach koordinierender Liganden aus geeigneten Edukten. Bemerkenswert ist die Neigung der aromatischen Substituenten einiger *2H*-3-Aryl-azirin-Komplexe, *plane-to-plane*  $\pi$ -*Stacking*-Wechselwirkungen einzugehen. So konnte beispielsweise bei der Untersuchung von Verbindung **110** mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopischen Experimenten ein *intramolekulares plane-to-plane*  $\pi$ -*Stacking* zweier benachbarter Liganden **g** nachgewiesen werden. Überdies resultiert eine merkliche Stabilisierung der in Substanz nur bei tiefer Temperatur über einen längeren Zeitraum beständigen *2H*-Aryl-azirine durch Metall-Koordination. Schließlich wurde die cytotoxische Aktivität des Palladium(II)-Komplexes **116g** in Zusammenarbeit mit BUDZISZ *et al.* untersucht. Die  $IC_{50}$ -Werte sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst. Die Ergebnisse der cytotoxischen Aktivität liegen im Bereich des etablierten und kommerziell erhältlichen Cytostatikums Carboplatin (**16**) bzw. etwas unterhalb von Cisplatin (**15**). Die gemessene Aktivität von **116g** sollte Anlass zur weiteren Untersuchung der biologischen Aktivität ähnlicher Komplexe liefern.

Zusammenfassend war es möglich, neben zahlreichen N-koordinierten Aziridin-Komplexen und metallvermittelten Kupplungsprodukten auch einige Komplexe mit den hoch reaktiven *2H*-Aryl-azirin-Liganden **g** – **j** sowie des *P*-Mesitylphosphiran-Liganden **k** darzustellen und zu charakterisieren. In den meisten Fällen konnten diese Verbindungen vollständig charakterisiert und deren Strukturen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.



**Abbildung 5.8:** Darstellung der Molekülstrukturen ausgewählter *Mono*-, *Bis*- und *Tris*(2*H*-Azirin)-Komplexe und des *P*-Mesitylphosphiran-Komplexes im Kristall.

## 5.2. Ausblick

Neben den hier zitierten Zuschriften hat die eigene Arbeitsgruppe bisher einige interessante Beiträge zur Koordinationschemie von Aziridinen, *2H*-Azirinen und Phosphiranen geliefert und publiziert.<sup>[186,189,193,208,295-297]</sup> Neben der Synthese und Charakterisierung homoleptischer Aziridin-Übergangsmetall-Komplexe mit sechs oder gar mehr Aziridin-Liganden pro Übergangsmetall-Zentrum sind im Rahmen der Übergangsmetallvermittelten Oligomerisierung von Aziridinen gezielte Untersuchungen über an Metallen fixierten Polymerisationsintermediaten interessant. Auch die Umsetzung von Aziridinen mit Isonitril-Übergangsmetall-Komplexen zu heterocyclischen Carben-Komplexen oder übergangsmetallvermittelte Insertions- bzw. Additionsreaktionen an funktionelle Coliganden sind von besonderem Interesse. Im Hinblick auf die Koordinationschemie sind Umsetzungen von Aziridinen mit Seltenerdelementen ebenfalls von Bedeutung und bisher nach unserem Wissen nicht untersucht worden. Auch weitere Untersuchungen zur biologischen Aktivität und zum Wirkungsmechanismus ausgewählter Aziridin-Komplexe sind mit Sicherheit lohnenswert.

Eine Vielzahl von Möglichkeiten eröffnet das Gebiet der Koordinationschemie von *2H*-Azirinen speziell in der metallorganischen Chemie. Nucleophile Ringöffnungs- und Kupplungsreaktionen koordinierter *2H*-Azirine sowie Insertionsreaktion mit CO bzw. Isonitrilen oder oxidative Additionsreaktionen sind lohnende und interessante Forschungsziele. Die Nutzung der Ringspannung kleiner organischer Ringe zur Darstellung cyclischer Verbindungen ist zwar bereits durch eine Vielzahl von Arbeiten aus dem Bereich der organischen Synthesechemie bekannt, allerdings bieten templatgesteuerte Umsetzungen völlig neue Möglichkeiten zur Darstellung nicht nur cyclischer, sondern auch offenkettiger Umlagerungsprodukte.<sup>[234,235]</sup> Die überaus große Zahl kommerziell verfügbarer nucleophiler Reagenzien, wie z.B. Alkohole, Thiole, Amine, Amidbasen, Grignard-Reagenzien, Organolithiumverbindungen, um nur eine Auswahl zu nennen, in Kombination mit den vergleichsweise kostengünstigen Zink(II)-Salzen lässt das Potential dieses Gebiets erahnen. Überdies zeigen die in Zusammenarbeit mit BUDZISZ *et al.* durchgeführten Cytotoxizitätsexperimente teilweise vielversprechende Resultate. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sowie zum Wirkungsmechanismus durch Umsetzung der untersuchten Komplexe mit Serumproteinen, DNA-Fragmenten und Aminosäuren sind aus heutiger Sicht von hoher Aktualität. Schließlich sei noch auf die potentiell katalytische Aktivität beispielsweise der hier vorgestellten Palladium(II)-Komplexe hingewiesen. Eine Überprüfung in palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen scheint ebenfalls lohnenswert. Zusammenfassend bieten alle hier bearbeiteten Gebiete der Koordinationschemie und metallorganischen Chemie ein großes Potential für zukünftige Arbeiten.

---

ANHANG A

---

Verzeichnisse



## A.1. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	36	38a
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> AlCl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
M [g/mol]	349.45	346.70
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18 × 0.08 × 0.05	0.25 × 0.11 × 0.10
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 4/ <i>n</i>
a [Å]	9.4568(19)	18.260(3)
b [Å]	6.0822(12)	18.260(3)
c [Å]	15.732(3)	12.911(3)
α [°]	90	90
β [°]	101.18(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -7 ≤ k ≤ 7, -20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 14
V [Å <sup>3</sup> ]	887.7(3)	4304.9(14)
Z	2	8
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.3074(4)	1.0483(3)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.196	0.459
F(000)	368	1416
θ-Bereich [°]	3.60 – 27.49	3.16 – 23.98
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	4037	24132
Unabhängige Reflexe	4037	3374
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.000	0.0393
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0397, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0846	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0948, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3102
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0532, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0908	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1086, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3254
Daten / Restraints / Parameter	4037 / 1 / 234	3374 / 0 / 168
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.096	1.355
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.188, -0.266	1.176, -0.455
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn498	mn021
CCDC	–	–

Verbindung	40	42
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> Fe <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Ru
M [g/mol]	1137.35	420.79
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15 × 0.09 × 0.07	0.12 × 0.09 × 0.03
Farbe, Habitus	oranger Block	oranges Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	10.900(2)	16.974(3)
b [Å]	9.787(2)	8.5385(17)
c [Å]	19.945(4)	12.326(3)
α [°]	90	90
β [°]	100.11(3)	93.17(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25	-22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 16
V [Å <sup>3</sup> ]	2094.5(7)	1783.7(6)
Z	2	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.8034(6)	1.5670(5)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.585	1.320
F(000)	1156	860
θ-Bereich [°]	3.30 – 27.53	3.18 – 27.50
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9285	7725
Unabhängige Reflexe	4804	4067
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0242	0.0206
<i>R</i> Indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0399, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1070	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0298, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0731
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0567, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1154	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0392, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0773
Daten / Restraints / Parameter	4804 / 0 / 225	4067 / 0 / 203
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.066	1.072
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.626, -0.809	0.674, -0.680
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn221	kn136
CCDC	–	–



Verbindung	44	46c
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub>
M [g/mol]	349.05	365.95
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 × 0.12 × 0.07	0.10 × 0.10 × 0.09
Farbe, Habitus	blaues Plättchen	violetter Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	10.262(2)	8.3492(17)
b [Å]	7.8080(16)	12.131(2)
c [Å]	11.472(2)	10.519(4)
α [°]	90	90
β [°]	107.00(3)	127.508(19)
γ [°]	90	90
Index Bereich	−13 ≤ h ≤ 13, −10 ≤ k ≤ 8, −14 ≤ l ≤ 14	−10 ≤ h ≤ 10, −15 ≤ k ≤ 15, −13 ≤ l ≤ 13
V [Å <sup>3</sup> ]	879.0(3)	845.2(4)
Z	2	2
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.455(5)	1.4380(7)
μ [mm <sup>−1</sup> ]	1.134	1.468
F(000)	408	388
θ-Bereich [°]	3.16 – 27.45	3.36 – 27.54
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	3668	3764
Unabhängige Reflexe	2013	1941
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0144	0.0185
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0362, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1030	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0259, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0563
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0418, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1076	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0358, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0597
Daten / Restraints / Parameter	2013 / 3 / 115	1941 / 0 / 89
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.114	1.077
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.353, −0.711	0.452, −0.298
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln391	ln132
CCDC	–	–

Verbindung	47	49
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd
M [g/mol]	414.08	366.75
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.24 × 0.06 × 0.04	0.11 × 0.05 × 0.05
Farbe, Habitus	grünes Stäbchen	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	25.094(5)	8.7166(17)
b [Å]	8.9972(18)	7.4794(15)
c [Å]	18.945(4)	12.105(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	94.08(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-27 ≤ h ≤ 30, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -14 ≤ l ≤ 15
V [Å <sup>3</sup> ]	4277.3(15)	787.2(3)
Z	8	2
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.2861(5)	1.5473(6)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.162	1.190
F(000)	1776	376
θ-Bereich [°]	3.23 – 25.36	3.20 – 27.50
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	23124	5967
Unabhängige Reflexe	7655	1801
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0440	0.0232
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0548, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1386	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0286, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0663
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0801, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1561	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0410, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0714
Daten / Restraints / Parameter	7655 / 1 / 416	1801 / 0 / 94
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.047	1.097
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	1.809, -0.462	0.386, -0.593
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln630	ln507
CCDC	–	–

Verbindung	50	52
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
M [g/mol]	366.75	415.64
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.14 × 0.11 × 0.07	0.23 × 0.13 × 0.07
Farbe, Habitus	gelber Block	gelbes Stäbchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
a [Å]	8.7504(18)	19.768(4)
b [Å]	9.5691(19)	11.138(2)
c [Å]	10.127(2)	8.2487(16)
$\alpha$ [°]	71.90(3)	90
$\beta$ [°]	67.68(3)	114.35(3)
$\gamma$ [°]	79.05(3)	90
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	-24 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -10 ≤ l ≤ 9
V [Å <sup>3</sup> ]	743.1(3)	1654.6(7)
Z	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.639(6)	1.6686(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.256	1.439
F(000)	332	832
$\theta$ -Bereich [°]	3.24 – 27.44	3.82 – 26.43
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	6427	2128
Unabhängige Reflexe	3387	835
$R_{\text{int}}$	0.0138	0.0321
$R$ Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0239$ , $wR_2 = 0.0558$	$R_1 = 0.0676$ , $wR_2 = 0.1898$
$R$ Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0256$ , $wR_2 = 0.0569$	$R_1 = 0.0811$ , $wR_2 = 0.1931$
Daten / Restraints / Parameter	3387 / 0 / 174	835 / 0 / 98
$S$ an $F^2$	1.108	1.181
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1.182, -0.655	1.085, -0.558
Absorptionskorrektur	multi-scan	sphärisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		0.6701 / 1.0000
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur CCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln677	mo074
CCDC	–	–

Verbindung	55	57
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pt
M [g/mol]	319.56	408.23
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.14 × 0.08 × 0.03	0.13 × 0.08 × 0.02
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	gelbes Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	8.0228(16)	8.0715(3)
b [Å]	8.7610(18)	8.8185(3)
c [Å]	9.0170(18)	8.9601(3)
$\alpha$ [°]	83.05(3)	95.157(2)
$\beta$ [°]	83.75(3)	91.0787(19)
$\gamma$ [°]	68.98(3)	111.622(2)
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 11
V [Å <sup>3</sup> ]	585.8(2)	589.56(3)
Z	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.8118(6)	2.29963(12)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.000	12.314
F(000)	320	384
$\theta$ -Bereich [°]	3.23 – 27.45	3.56 – 27.55
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	5065	9298
Unabhängige Reflexe	2671	2079
$R_{\text{int}}$	0.0223	0.0318
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0720$	$R_1 = -, wR_2 = -$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0377, wR_2 = 0.0752$	$R(F_{\text{obs}}) = 0.0201, R_w(F^2) = 0.0421$
Daten / Restraints / Parameter	2671 / 0 / 118	2079 / 0 / 122
$S$ an $F^2$	1.119	1.108
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1.186, -0.738	1.250, -0.781
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln679	mn006
CCDC	-	-

(Verbindung 57, Datensatz mn006 - Röntgenstrukturlösung und -verfeinerung Dr. P. MAYER)

Verbindung	<b>60</b>	<b>60<sub>OH</sub></b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> BrCuN <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>80</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
M [g/mol]	285.69	1380.66
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.12 × 0.10 × 0.03	0.14 × 0.11 × 0.09
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	blauer Block
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>I4c2</i>
a [Å]	17.648(4)	20.000(3)
b [Å]	16.600(3)	20.000(3)
c [Å]	9.3899(19)	31.166(6)
α [°]	90	90
β [°]	120.92(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-21 ≤ h ≤ 21, -20 ≤ k ≤ 20, -11 ≤ l ≤ 11	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 20, -34 ≤ l ≤ 34
V [Å <sup>3</sup> ]	2359.9(8)	12466.0
Z	8	8
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.6082(5)	1.4760(4)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	5.194	4.117
F(000)	1152	5584
θ-Bereich [°]	3.52 – 25.99	3.73 – 23.38
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	7877	19090
Unabhängige Reflexe	2304	4188
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0495	0.0483
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0374, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0948	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0553, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1366
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0565, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1032	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0991, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1721
Daten / Restraints / Parameter	2304 / 0 / 110	4188 / 3 / 264
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.050
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.544, -0.486	0.838, -0.494
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur CCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln578	mo109a
CCDC	–	–

Verbindung	61	63
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
M [g/mol]	665.39	267.78
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.27 × 0.08 × 0.07	0.20 × 0.09 × 0.04
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	blaues Stäbchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a [Å]	14.664(3)	9.1530(18)
b [Å]	9.2525(19)	6.7001(13)
c [Å]	17.805(4)	9.5497(19)
α [°]	90	90
β [°]	90	108.84(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10, -8 ≤ k ≤ 7, -11 ≤ l ≤ 11
V [Å <sup>3</sup> ]	2415.8(9)	554.3(2)
Z	4	2
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.829(7)	1.6044(5)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.323	1.967
F(000)	1200	278
θ-Bereich [°]	3.73 – 22.62	3.75 – 25.30
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	11684	3416
Unabhängige Reflexe	1577	1007
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0483	0.0333
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1085, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2188	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0452, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1190
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1535, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2290	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0575, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1293
Daten / Restraints / Parameter	1577 / 0 / 113	1007 / 0 / 71
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.241	1.105
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	1.367, -0.954	2.257, -0.483
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Oxford XCalibur CCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mo046	ln695
CCDC	–	–

Verbindung	66	67a
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
M [g/mol]	419.96	772.09
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 × 0.14 × 0.05	0.15 × 0.03 × 0.02
Farbe, Habitus	blaues Plättchen	blaues Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	10.394(2)	17.507(4)
b [Å]	11.741(2)	12.544(3)
c [Å]	8.2627(17)	14.726(3)
α [°]	90	90
β [°]	99.03(3)	99.13(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -10 ≤ l ≤ 10	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
V [Å <sup>3</sup> ]	995.9(3)	3193.0(13)
Z	2	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4005(4)	1.6055(6)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.123	2.204
F(000)	438	1508
θ-Bereich [°]	3.41 – 27.48	3.21 – 25.34
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	8013	20762
Unabhängige Reflexe	2284	5823
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0309	0.0662
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0376, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0941	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0475, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1089
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0512, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1026	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0840, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1266
Daten / Restraints / Parameter	2284 / 0 / 125	5823 / 0 / 361
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.128	1.050
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.452, -0.564	0.569, -0.560
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mn007	ln671
CCDC	–	–

Verbindung	68	68a
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
M [g/mol]	408.81	1045.03
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.12 × 0.11 × 0.05	0.22 × 0.09 × 0.04
Farbe, Habitus	blaues Plättchen	blaues Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	18.596(4)	8.6870(17)
b [Å]	15.183(3)	10.157(2)
c [Å]	14.229(3)	14.126(3)
$\alpha$ [°]	90	89.55(3)
$\beta$ [°]	119.37(3)	72.27(3)
$\gamma$ [°]	90	76.28(3)
Index Bereich	-24 ≤ h ≤ 24, -19 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
V [Å <sup>3</sup> ]	3501.1(16)	1150.5(5)
Z	4	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.3900(5)	1.5088(5)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.414	1.894
F(000)	1536	543
$\theta$ -Bereich [°]	3.15 – 27.49	3.30 – 25.96
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	13393	8239
Unabhängige Reflexe	4017	4489
$R_{\text{int}}$	0.0322	0.0225
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0355$ , $wR_2 = 0.0905$	$R_1 = 0.0330$ , $wR_2 = 0.0886$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0488$ , $wR_2 = 0.0987$	$R_1 = 0.0423$ , $wR_2 = 0.0939$
Daten / Restraints / Parameter	4017 / 0 / 186	4489 / 3 / 270
$S$ an $F^2$	1.056	1.053
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.583, -0.556	0.452, -0.479
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln618	ln598
CCDC	–	–



Verbindung	73d	73f
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn
M [g/mol]	421.80	325.72
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18 × 0.07 × 0.06	0.25 × 0.19 × 0.13
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
a [Å]	23.334(5)	13.927(3)
b [Å]	5.7331(11)	14.341(3)
c [Å]	15.546(3)	17.159(3)
α [°]	90	90
β [°]	111.05(3)	108.16(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-19 ≤ h ≤ 28, -6 ≤ k ≤ 6, -18 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
V [Å <sup>3</sup> ]	1940.9(8)	3256.4(13)
Z	4	8
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4435(5)	1.3288(4)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.293	1.519
F(000)	880	1376
θ-Bereich [°]	3.81 – 25.31	3.31 – 27.51
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	5881	7225
Unabhängige Reflexe	1758	3717
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0478	0.0212
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0291, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0595	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0315, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0769
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0494, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0662	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0448, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0822
Daten / Restraints / Parameter	1758 / 0 / 123	3717 / 0 / 172
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024	1.062
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.450, -0.391	0.301, -0.382
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Oxford XCalibur CCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mo008	ln310
CCDC	–	–

Verbindung	73e <sub>Poly</sub>	74a
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub> Zn <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn
M [g/mol]	1059.73	222.43
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.09 × 0.07 × 0.05	0.13 × 0.10 × 0.08
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	12.990(3)	12.386(3)
b [Å]	18.544(4)	9.815(2)
c [Å]	8.7924(18)	14.086(3)
α [°]	90	90
β [°]	102.17(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-16 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 23, -11 ≤ l ≤ 11	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
V [Å <sup>3</sup> ]	2070.5(7)	1712.3(6)
Z	2	8
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.7010(6)	1.7257(6)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.931	3.414
F(000)	1081	896
θ-Bereich [°]	3.21 – 27.49	3.29 – 27.48
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9141	3660
Unabhängige Reflexe	4737	1969
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0176	0.0152
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0298, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0713	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0265, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0624
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0429, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0767	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0353, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0663
Daten / Restraints / Parameter	4737 / 0 / 250	1969 / 0 / 82
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.071	1.061
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.401, -0.433	0.382, -0.471
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln080	kn418
CCDC	–	638753

Verbindung	74d	74e
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn
M [g/mol]	374.61	278.54
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25 × 0.02 × 0.02	0.25 × 0.08 × 0.06
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å]	18.143(4)	10.136(2)
b [Å]	10.207(2)	6.1420(12)
c [Å]	10.303(2)	20.730(4)
α [°]	90	90
β [°]	115.50(3)	101.97(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-23 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 7, -26 ≤ l ≤ 26
V [Å <sup>3</sup> ]	1722.1(7)	1262.6(4)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4449(5)	1.4653(5)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.730	2.331
F(000)	768	576
θ-Bereich [°]	3.56 – 27.46	3.47 – 27.55
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	3761	5460
Unabhängige Reflexe	1959	2897
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0588	0.0186
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0458, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0971	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0305, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0750
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0864, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1098	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0374, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0783
Daten / Restraints / Parameter	1959 / 0 / 96	2897 / 0 / 126
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033	1.088
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.407, -0.370	0.451, -0.436
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln123	kn312
CCDC	–	638750

Verbindung	74f	75e
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn
M [g/mol]	278.53	367.43
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.23 × 0.20 × 0.10	0.15 × 0.05 × 0.02
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	9.3407(19)	10.397(2)
b [Å]	14.795(3)	6.2702(13)
c [Å]	10.091(2)	20.943(4)
α [°]	90	90
β [°]	103.68(3)	101.42(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12, -7 ≤ k ≤ 7, -24 ≤ l ≤ 25
V [Å <sup>3</sup> ]	1355.0(5)	1338.3(5)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.365(3)	1.824(9)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.172	7.772
F(000)	576	900
θ-Bereich [°]	3.45 – 27.49	3.40 – 25.37
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	6072	8346
Unabhängige Reflexe	3099	2456
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0177	0.0443
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0301, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0795	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0383, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0933
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0365, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0833	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0512, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1008
Daten / Restraints / Parameter	3099 / 0 / 118	2456 / 0 / 119
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.039	1.115
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.410, -0.358	0.920, -0.603
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln189	ln643
CCDC	–	695548

Verbindung	75f	76f
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Zn
M [g/mol]	367.43	461.43
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 × 0.09 × 0.08	0.15 × 0.13 × 0.10
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
a [Å]	9.5396(19)	8.2265(16)
b [Å]	14.979(3)	15.434(3)
c [Å]	10.265(2)	11.841(2)
α [°]	90	90
β [°]	101.08(3)	103.87(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 19, -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 19, -15 ≤ l ≤ 15
V [Å <sup>3</sup> ]	1439.4(5)	1459.6(5)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.6956(6)	2.0999(7)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	7.226	5.882
F(000)	720	864
θ-Bereich [°]	3.39 – 27.48	3.18 – 27.47
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	6392	6484
Unabhängige Reflexe	3297	3335
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0298	0.0201
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0343, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0791	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0287, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0662
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0553, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0871	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0381, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0706
Daten / Restraints / Parameter	3297 / 0 / 119	3335 / 0 / 118
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.039	1.058
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.512, -0.655	0.819, -1.243
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln445	ln397
CCDC	–	–

Verbindung	78	80a
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>76</sub> Cd <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> I <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> HgI <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
M [g/mol]	1837.46	596.63
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 × 0.15 × 0.09	0.12 × 0.12 × 0.03
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	11.248(2)	20.408(4)
b [Å]	16.192(3)	15.410(3)
c [Å]	17.580(3)	15.397(3)
$\alpha$ [°]	81.43(3)	90
$\beta$ [°]	75.21(3)	92.83(3)
$\gamma$ [°]	86.04(3)	90
Index Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22	-25 ≤ h ≤ 25, -18 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 18
V [Å <sup>3</sup> ]	3059.5(11)	4836.3(16)
Z	2	12
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.9946(6)	2.4583(8)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.264	13.350
F(000)	1732	3192
$\theta$ -Bereich [°]	3.21 – 27.46	3.14 – 26.04
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	26138	18335
Unabhängige Reflexe	13873	9486
$R_{\text{int}}$	0.0265	0.0370
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0351$ , $wR_2 = 0.0780$	$R_1 = 0.0457$ , $wR_2 = 0.1162$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0546$ , $wR_2 = 0.0868$	$R_1 = 0.0633$ , $wR_2 = 0.1248$
Daten / Restraints / Parameter	13873 / 0 / 496	9486 / 0 / 365
$S$ an $F^2$	1.023	1.050
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1.178, -1.288	1.552, -1.903
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn590	ln013
CCDC	695549	695550

Verbindung	82	85
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NRu	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RuS
M [g/mol]	349.26	534.00
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.10 × 0.09 × 0.05	0.19 × 0.10 × 0.02
Farbe, Habitus	oranges Plättchen	gelbes Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	10.338(2)	14.925(3)
b [Å]	14.830(3)	8.9792(18)
c [Å]	18.731(4)	19.626(7)
α [°]	90	90
β [°]	103.58(3)	126.602(19)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 24
V [Å <sup>3</sup> ]	2791.4(10)	2111.5(10)
Z	8	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.6622(6)	1.6798(8)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.480	1.014
F(000)	1408	1088
θ-Bereich [°]	3.41 – 27.08	3.40 – 27.48
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	11568	8823
Unabhängige Reflexe	6116	4828
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0325	0.0372
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0308, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0706	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0449, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1080
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0430, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0761	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0704, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1204
Daten / Restraints / Parameter	6116 / 0 / 297	4828 / 0 / 253
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046	1.033
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	0.684, -0.826	1.011, -0.864
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn427	ln230
CCDC	–	665152

Verbindung	87	88
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub>
M [g/mol]	678.06	692.10
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.23 × 0.10 × 0.04	0.13 × 0.05 × 0.04
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	gelbes Stäbchen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	9.6966(19)	10.203(2)
b [Å]	14.230(3)	13.651(3)
c [Å]	19.820(4)	20.230(4)
$\alpha$ [°]	76.64(3)	98.53(3)
$\beta$ [°]	80.20(3)	102.93(3)
$\gamma$ [°]	76.38(3)	97.65(3)
Index Bereich	-12 <= h <= 12, -18 <= k <= 18, -25 <= l <= 25	-13 <= h <= 13, -17 <= k <= 17, -26 <= l <= 26
V [Å <sup>3</sup> ]	2566.5(10)	2675.1(9)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.7549(6)	1.7185(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.534	5.311
F(000)	1320	1352
$\theta$ -Bereich [°]	3.19 – 27.47	3.15 – 27.49
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	21961	22962
Unabhängige Reflexe	11654	12189
$R_{\text{int}}$	0.0476	0.0347
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0418$ , $wR_2 = 0.0872$	$R_1 = 0.0356$ , $wR_2 = 0.0691$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0774$ , $wR_2 = 0.0994$	$R_1 = 0.0600$ , $wR_2 = 0.0765$
Daten / Restraints / Parameter	11654 / 0 / 595	12189 / 0 / 613
$S$ an $F^2$	1.018	1.037
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1.720, -1.482	1.763, -1.345
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn581	kn568
CCDC	–	–



Verbindung	91	105
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn
M [g/mol]	438.12	434.67
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25 × 0.20 × 0.05	0.20 × 0.10 × 0.02
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	farbloses Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	9.1764(18)	14.783(3)
b [Å]	11.839(2)	7.4001(15)
c [Å]	13.569(3)	18.481(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	93.94(3)
γ [°]	90	90
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 11	-19 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 23
V [Å <sup>3</sup> ]	1474.1(5)	2017.0(7)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.9742(7)	1.4314(5)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	7.847	1.495
F(000)	840	896
θ-Bereich [°]	3.76 – 26.32	3.24 – 27.49
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	5715	8769
Unabhängige Reflexe	2707	4604
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0325	0.0266
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0271, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0480	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0326, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0751
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0385, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0502	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0513, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0828
Daten / Restraints / Parameter	2707 / 0 / 172	4604 / 0 / 226
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.921	1.036
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	1.863, -1.086	0.388, -0.431
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Oxford XCalibur CCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mo105	ln203
CCDC	–	–

Verbindung	107	109
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> NRh
M [g/mol]	645.62	426.19
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.16 × 0.12 × 0.10	0.15 × 0.08 × 0.01
Farbe, Habitus	farbloser Block	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	7.9238(16)	8.5382(17)
b [Å]	10.009(2)	14.524(3)
c [Å]	16.025(3)	14.574(3)
$\alpha$ [°]	96.33(3)	90
$\beta$ [°]	102.70(3)	104.86(3)
$\gamma$ [°]	99.86(3)	90
Index Bereich	-10 <= h <= 10, -12 <= k <= 12, -20 <= l <= 20	-11 <= h <= 11, -18 <= k <= 18, -18 <= l <= 18
V [Å <sup>3</sup> ]	1207.0(5)	1746.9(6)
Z	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.7765(6)	1.6205(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.591	1.279
F(000)	624	864
$\theta$ -Bereich [°]	3.19 – 27.42	3.16 – 27.48
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	10417	7611
Unabhängige Reflexe	5487	3997
$R_{\text{int}}$	0.0223	0.0343
$R$ Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0249$ , $wR_2 = 0.0534$	$R_1 = 0.0331$ , $wR_2 = 0.0693$
$R$ Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0350$ , $wR_2 = 0.0572$	$R_1 = 0.0540$ , $wR_2 = 0.0770$
Daten / Restraints / Parameter	5487 / 0 / 244	3997 / 0 / 196
$S$ an $F^2$	1.058	1.061
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.668, -0.684	0.675, -0.530
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln396	kn615
CCDC	–	677717

Verbindung	110	111
Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> RhS <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub>
M [g/mol]	972.65	738.13
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 × 0.16 × 0.04	0.11 × 0.08 × 0.07
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	12.116(2)	8.3962(17)
b [Å]	17.612(4)	17.700(4)
c [Å]	20.178(4)	19.120(4)
α [°]	90	90
β [°]	103.34(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
V [Å <sup>3</sup> ]	4189.8(14)	2841.4(10)
Z	4	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.5420(5)	1.7255(6)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.709	5.007
F(000)	1976	1440
θ-Bereich [°]	3.20 – 26.00	3.14 – 26.00
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	15979	5565
Unabhängige Reflexe	8197	5565
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0254	0.0000
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0443, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1154	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0263, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0595
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0612, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1268	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0298, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0613
Daten / Restraints / Parameter	8197 / 0 / 520	5565 / 0 / 343
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	1.007
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	1.258, -0.975	0.910, -1.097
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln162	kn544
CCDC	677718	–

Verbindung	112	115g
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re
M [g/mol]	1138.76	584.43
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 × 0.05 × 0.03	0.13 × 0.11 × 0.06
Farbe, Habitus	gelbes Stäbchen	gelber Block
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	44.313(9)	7.0906(14)
b [Å]	8.8747(18)	8.5323(17)
c [Å]	22.407(5)	16.957(3)
$\alpha$ [°]	90	81.48(3)
$\beta$ [°]	101.42(3)	80.39(3)
$\gamma$ [°]	90	70.63(3)
Index Bereich	-57 <= h <= 57, -11 <= k <= 11, -29 <= l <= 28	-9 <= h <= 9, -11 <= k <= 11, -21 <= l <= 21
V [Å <sup>3</sup> ]	8637(3)	949.5(3)
Z	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.6862(6)	2.0442(6)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.506	8.523
F(000)	4328	552
$\theta$ -Bereich [°]	3.28 – 27.49	3.16 – 27.55
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	18862	8168
Unabhängige Reflexe	9894	4324
$R_{\text{int}}$	0.0515	0.0307
$R$ Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0386$ , $wR_2 = 0.0851$	$R_1 = 0.0557$ , $wR_2 = 0.1527$
$R$ Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0696$ , $wR_2 = 0.0963$	$R_1 = 0.0600$ , $wR_2 = 0.1543$
Daten / Restraints / Parameter	9894 / 0 / 528	4324 / 0 / 236
$S$ an $F^2$	1.021	1.276
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	1.931, -1.380	3.725, -1.890
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	kn611	ln494
CCDC	–	679337

Verbindung	115h	115i
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re
M [g/mol]	612.48	653.32
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15 × 0.11 × 0.08	0.13 × 0.08 × 0.07
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	gelber Block
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	7.9510(16)	7.6905(15)
b [Å]	12.148(2)	9.4528(19)
c [Å]	12.442(3)	15.157(3)
$\alpha$ [°]	64.85(3)	106.26(3)
$\beta$ [°]	80.90(3)	90.52(3)
$\gamma$ [°]	79.74(3)	101.06(3)
Index Bereich	-9 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
V [Å <sup>3</sup> ]	1065.8(4)	1035.8(4)
Z	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.908(7)	2.095(8)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.598	8.073
F(000)	560	592
$\theta$ -Bereich [°]	3.32 – 27.43	3.17 – 27.48
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	9214	8970
Unabhängige Reflexe	4850	4725
$R_{\text{int}}$	0.0409	0.0264
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0441$ , $wR_2 = 0.1172$	$R_1 = 0.0410$ , $wR_2 = 0.1125$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0535$ , $wR_2 = 0.1249$	$R_1 = 0.0463$ , $wR_2 = 0.1167$
Daten / Restraints / Parameter	4850 / 0 / 254	4725 / 0 / 254
$S$ an $F^2$	1.057	1.114
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	2.423, -1.901	2.531, -2.714
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mn060	mn071
CCDC	679338	679339

Verbindung	115j	116g
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
M [g/mol]	742.22	411.61
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.10 × 0.09 × 0.03	0.18 × 0.05 × 0.02
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	gelbes Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>
a [Å]	24.604(5)	21.433(4)
b [Å]	13.022(3)	5.6449(11)
c [Å]	15.941(3)	12.651(3)
α [°]	90	90
β [°]	123.49(3)	90
γ [°]	90	90
Index Bereich	−25 ≤ h ≤ 30, −16 ≤ k ≤ 16, −19 ≤ l ≤ 19	−27 ≤ h ≤ 27, −7 ≤ k ≤ 7, −16 ≤ l ≤ 16
V [Å <sup>3</sup> ]	4260.0(2)	1530.6(5)
Z	8	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2.3149(8)	1.7863(6)
μ [mm <sup>−1</sup> ]	11.356	1.554
F(000)	2752	816
θ-Bereich [°]	3.26 – 26.00	3.61 – 27.48
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	4170	3298
Unabhängige Reflexe	4170	3298
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0000	0.0000
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0498, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1165	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0325, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0730
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0799, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1276	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0476, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0808
Daten / Restraints / Parameter	4170 / 0 / 253	3298 / 1 / 191
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.017	1.053
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	2.423, −2.303	2.195, −0.615
Absorptionskorrektur	sphärisch	multi-scan
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0.9177 / 0.9183	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	mn087	ln268
CCDC	679340	–

Verbindung	116i	116j
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Pd	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
M [g/mol]	480.50	569.40
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.21 × 0.13 × 0.08	0.40 × 0.18 × 0.07
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	gelbes Plättchen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	6.1936(12)	6.2605(13)
b [Å]	7.9364(16)	7.8811(16)
c [Å]	9.866(2)	10.037(2)
$\alpha$ [°]	108.12(3)	67.96(3)
$\beta$ [°]	108.18(3)	72.67(3)
$\gamma$ [°]	94.18(3)	86.66(3)
Index Bereich	-8 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	-7 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 12
V [Å <sup>3</sup> ]	430.1(2)	437.4(2)
Z	1	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.8551(6)	2.162(7)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.696	5.930
F(000)	224	272
$\theta$ -Bereich [°]	3.47 – 27.44	4.05 – 27.54
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	3715	1942
Unabhängige Reflexe	1956	1942
$R_{\text{int}}$	0.0244	0.0000
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0311$ , $wR_2 = 0.0699$	$R_1 = 0.0316$ , $wR_2 = 0.0828$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0359$ , $wR_2 = 0.0726$	$R_1 = 0.0362$ , $wR_2 = 0.0889$
Daten / Restraints / Parameter	1956 / 0 / 106	1942 / 0 / 106
$S$ an $F^2$	1.089	1.069
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.472, -0.721	1.522, -0.998
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		0.2607 / 0.6789
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Oxford XCalibur CCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln685	lo086
CCDC	–	–

Verbindung	117	118
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd	C <sub>56</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub>
M [g/mol]	539.78	1596.43
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.22 × 0.17 × 0.05	0.22 × 0.06 × 0.04
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	oranges Stäbchen
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	5.7386(11)	10.496(2)
b [Å]	10.317(2)	16.251(3)
c [Å]	10.335(2)	19.941(6)
$\alpha$ [°]	87.51(3)	90
$\beta$ [°]	74.08(3)	111.40(3)
$\gamma$ [°]	76.33(3)	90
Index Bereich	-7 <= h <= 7, -13 <= k <= 13, -13 <= l <= 13	-13 <= h <= 13, -21 <= k <= 21, -25 <= l <= 25
V [Å <sup>3</sup> ]	571.6(2)	3166.8(13)
Z	1	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.568(5)	1.6743(7)
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.073	1.503
F(000)	246	1592
$\theta$ -Bereich [°]	3.79 – 27.58	3.19 – 27.51
Temperatur [K]	200	200
Gesammelte Reflexe	4995	14237
Unabhängige Reflexe	2639	7263
$R_{\text{int}}$	0.0262	0.0242
R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0272$ , $wR_2 = 0.0619$	$R_1 = 0.0452$ , $wR_2 = 0.1070$
R Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0297$ , $wR_2 = 0.0632$	$R_1 = 0.0661$ , $wR_2 = 0.1155$
Daten / Restraints / Parameter	2639 / 0 / 141	7263 / 0 / 354
$S$ an $F^2$	1.027	1.100
min. / max. $\rho_e$ [e/Å <sup>3</sup> ]	0.431, -0.650	1.175, -1.096
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$		
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Lösung	SHELXS97	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln360	ln427
CCDC	–	–



Verbindung	125
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>2</sub> P
M [g/mol]	799.19
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.10 × 0.09 × 0.02
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
a [Å]	14.858(3)
b [Å]	8.9905(18)
c [Å]	23.841(5)
α [°]	90
β [°]	104.21(3)
γ [°]	90
Index Bereich	-19 ≤ h ≤ 19, -11 ≤ k ≤ 10, -30 ≤ l ≤ 30
V [Å <sup>3</sup> ]	3087.3(11)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.7194(6)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	4.664
F(000)	1576
θ-Bereich [°]	3.48 – 27.52
Temperatur [K]	200
Gesammelte Reflexe	12921
Unabhängige Reflexe	7078
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0534
<i>R</i> Indices [I > 2σ(I)]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0371, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0720
<i>R</i> Indices (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0738, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0842
Daten / Restraints / Parameter	7078 / 0 / 371
<i>S</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.016
min. / max. ρ <sub>e</sub> [e/Å <sup>3</sup> ]	1.323, -1.167
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	
Diffraktometer	Nonius KappaCCD
Strahlung	MoKα
Lösung	SHELXS97
Verfeinerung	SHELXL97
Archivierungskürzel	ln042
CCDC	–

## A.2. Abbildungsverzeichnis

1.1	Röntgenstrukturanalyse des Aziridins . . . . .	5
1.2	Cytotoxische Aziridinnaturstoffe . . . . .	8
1.3	Mitomycin C verbrücktes dG–dG Dimer . . . . .	8
1.4	Cytotoxische synthetische Aziridinderivate . . . . .	9
1.5	Tumorhemmende Platin(II)-Komplexe . . . . .	10
1.6	Molekülstruktur eines <i>trans</i> -Diammin-Guanin-Platin(II)-Komplexes . . . . .	10
1.7	Stickstoffquellen für die Aziridinerung von Olefinen . . . . .	11
1.8	Molekülstruktur eines BH <sub>3</sub> -Aziridin Lewis-Säure-Base Addukts . . . . .	14
1.9	Molekülstrukturen zweier Aziridin-Aluminium(III)-Komplexe . . . . .	15
1.10	Darstellung des chiralen <i>Bis</i> (( <i>R,R</i> )-Aziridin)-Cobalt(III)-Komplex . . . . .	15
1.11	Zur Komplexierung eingesetzte Aziridin-Liganden <b>a</b> – <b>f</b> . . . . .	17
1.12	Darstellung der Molekülstruktur von <b>36</b> im Kristall . . . . .	19
1.13	Darstellung der Molekülstruktur von <b>38a</b> im Kristall . . . . .	25
1.14	Darstellung der Molekülstruktur von <b>40</b> im Kristall . . . . .	29
1.15	Darstellung der Molekülstruktur von <b>42</b> im Kristall . . . . .	32
1.16	Darstellung der Molekülstruktur von <b>44</b> im Kristall . . . . .	34
1.17	Darstellung der Molekülstruktur von <b>46</b> <sub>MeOH</sub> im Kristall . . . . .	37
1.18	Darstellung der Dimerstruktur von <b>47</b> . . . . .	40
1.19	Darstellung der durch Wasserstoffbrücken fixierten Dimerstruktur von <b>47</b> . . . . .	40
1.20	Darstellung der Molekülstruktur von <b>49</b> im Kristall . . . . .	44
1.21	Darstellung der Molekülstruktur von <b>50</b> im Kristall . . . . .	46
1.22	Darstellung der Molekülstruktur von <b>52</b> im Kristall . . . . .	49
1.23	Darstellung der Molekülstruktur von <b>55</b> im Kristall . . . . .	51
1.24	Darstellung der Molekülstruktur von <b>57</b> im Kristall . . . . .	54
1.25	Vergleich der IR-Schwingungsspektren von <b>55</b> und <b>57</b> . . . . .	57
1.26	Darstellung der Molekülstruktur von <b>60</b> im Kristall . . . . .	61
1.27	Darstellung der Molekülstruktur von <b>61</b> im Kristall . . . . .	61
1.28	Darstellung der Molekülstruktur von <b>60</b> <sub>OH</sub> im Kristall . . . . .	64
1.29	Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von <b>60</b> <sub>OH</sub> . . . . .	65
1.30	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>63</b> , <b>66</b> und <b>68</b> im Kristall . . . . .	67
1.31	Darstellung der Koordinationssphäre der Kupfer(II)-Zentren von <b>67a</b> . . . . .	70
1.32	Darstellung eines Ausschnitts des Polymerstrangs von <b>67a</b> . . . . .	72
1.33	Darstellung der Koordinationssphäre der Kupfer(II)-Zentren von <b>68a</b> . . . . .	72

1.34	Darstellung der Molekülstruktur von <b>68a</b> im Kristall . . . . .	73
1.35	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>73d</b> , <b>73f</b> , <b>74a</b> , <b>74e</b> , <b>74d</b> und <b>74f</b> im Kristall . . . . .	77
1.36	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>75e</b> , <b>75f</b> und <b>76f</b> im Kristall . . . . .	78
1.37	Darstellung des $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrums von <b>75f</b> . . . . .	80
1.38	Darstellung des 135-DEPT- $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrums von <b>75f</b> . . . . .	81
1.39	Vergleich der IR-Schwingungsspektren von <b>75e</b> und <b>75f</b> . . . . .	83
1.40	Darstellung des Polymerstrangs von <b>73e</b> <sub>Poly</sub> . . . . .	84
1.41	Darstellung des Polymerstrangs von <b>73e</b> <sub>Poly</sub> . . . . .	85
1.42	Darstellung der Koordinationssphäre der Zink(II)-Zentren von <b>73e</b> <sub>Poly</sub> . . . . .	86
1.43	Darstellung der Molekülstruktur von <b>78</b> im Kristall . . . . .	88
1.44	Darstellung der Molekülstruktur von <b>80a</b> im Kristall . . . . .	91
1.45	Darstellung der Molekülstruktur von <b>82</b> im Kristall . . . . .	94
1.46	Darstellung der Molekülstruktur von <b>85</b> im Kristall . . . . .	97
1.47	Darstellung der Molekülstruktur von <b>87</b> und <b>88</b> im Kristall . . . . .	100
1.48	Darstellung der Molekülstruktur zweier durch Wasserstoffbrücken verknüpften Komplexe <b>88</b> im Kristall . . . . .	100
1.49	Darstellung der Molekülstruktur von <b>91</b> im Kristall . . . . .	105
1.50	Carbonylbereich des IR-Spektrums von <b>91</b> . . . . .	107
2.1	Azirin-Naturstoffe <i>Azirinomycin</i> , <i>Dysidazirin</i> und <i>Antazirine</i> . . . . .	113
2.2	Zur Komplexierung eingesetzte 2 <i>H</i> -3-Aryl-azirine <b>g</b> – <b>j</b> . . . . .	114
2.3	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>105</b> und <b>107</b> im Kristall . . . . .	118
2.4	<i>Fingerprint</i> -Bereich des IR-Schwingungsspektrums von <b>104</b> . . . . .	120
2.5	Darstellung der Molekülstruktur von <b>109</b> im Kristall . . . . .	122
2.6	Darstellung des <i>intermolekularen</i> $\pi$ - <i>Stacking</i> von <b>109</b> im Kristall . . . . .	123
2.7	Darstellung der Molekülstruktur von <b>110</b> im Kristall . . . . .	124
2.8	Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von <b>110</b> im Kristall . . . . .	125
2.9	$^1\text{H}$ NMR-Signale der drei 2 <i>H</i> -Azirin-Methylengruppen von <b>110</b> bei 25 °C – 55 °C . . . . .	126
2.10	Darstellung des <i>intramolekularen</i> $\pi$ - <i>Stacking</i> von <b>110</b> im Kristall . . . . .	127
2.11	Darstellung der Molekülstruktur von <b>111</b> im Kristall . . . . .	130
2.12	Darstellung der Molekülstruktur von <b>112</b> im Kristall . . . . .	131
2.13	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>115g</b> und <b>115h</b> im Kristall . . . . .	135
2.14	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>115i</b> und <b>115j</b> im Kristall . . . . .	136
2.15	Carbonylbereich der IR-Schwingungsspektren von <b>114</b> und <b>115g</b> . . . . .	138

---

2.16	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> im Kristall . . .	141
2.17	Darstellung der Molekülstruktur von <b>117</b> im Kristall . . . . .	144
2.18	Tetragonal-planare Koordinationssphäre der Palladium(II)-Zentren von <b>118</b> .	145
2.19	Darstellung der Molekülstruktur von <b>118</b> im Kristall . . . . .	146
3.1	<i>P</i> -Mesitylphosphiran ( <b>k</b> ) . . . . .	152
3.2	Molekülstruktur eines Phosphiran-Wolfram(0)-Komplexes . . . . .	153
3.3	Darstellung der Molekülstruktur von <b>125</b> im Kristall . . . . .	155
3.4	Ausschnitt der <sup>31</sup> P NMR-Spektren von <b>k</b> , <b>124</b> und <b>125</b> . . . . .	157
5.1	Zur Komplexierung eingesetzte Dreiringliganden <b>a – k</b> . . . . .	229
5.2	Darstellung der Molekülstruktur von <b>40</b> . . . . .	230
5.3	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>49</b> , <b>50</b> , <b>55</b> , <b>57</b> im Kristall . . . . .	232
5.4	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>60</b> und <b>60<sub>OH</sub></b> im Kristall . . . . .	233
5.5	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>44</b> , <b>46c</b> , <b>74a</b> und <b>74e</b> im Kristall . .	234
5.6	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>82</b> , <b>87</b> , <b>91</b> im Kristall . . . . .	235
5.7	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>105</b> und <b>107</b> im Kristall . . . . .	236
5.8	Darstellung der Molekülstrukturen von <b>109</b> , <b>110</b> , <b>112</b> , <b>115i</b> , <b>116g</b> und <b>125</b> im Kristall . . . . .	237

## A.3. Schemataverzeichnis

1.1	Polymerisationsreaktion von Ethanolaziridin . . . . .	4
1.2	Aziridinierung von <i>trans</i> -Stilben . . . . .	12
1.3	Metallorganische Aziridinierung von Ethen . . . . .	12
1.4	Aziridinierung von Tetramethylethen . . . . .	12
1.5	Literaturbekannte durch Lewis-Säuren und Komplexe vermittelte Reaktionen von Aziridinen . . . . .	16
1.6	<i>Intermolekularer</i> und <i>intramolekularer</i> Mechanismus der übergangsmetallvermittelten Aziridindimerisierung . . . . .	22
1.7	<i>Intermolekularer</i> Mechanismus der Templataziridindimerisierung . . . . .	22
1.8	<i>Intermolekularer</i> Mechanismus der Chlorid-induzierten Aziridin-Ringöffnung .	23
1.9	Brønsted-Säure induzierte Ringöffnungsreaktion . . . . .	24
1.10	Darstellung von <b>38</b> . . . . .	24
1.11	Darstellung von <b>42</b> . . . . .	31
1.12	Darstellung von <b>44</b> . . . . .	33
1.13	Darstellung von <b>46a</b> . . . . .	36
1.14	Darstellung von <b>47</b> . . . . .	39
1.15	Darstellung von <b>49</b> , <b>50</b> , <b>52</b> und <b>55</b> . . . . .	43
1.16	Darstellung von <b>57</b> . . . . .	53
1.17	Darstellung von <b>60</b> und <b>61</b> . . . . .	60
1.18	Darstellung von <b>60</b> <sub>OH</sub> . . . . .	63
1.19	Darstellung von <b>63</b> – <b>68</b> . . . . .	66
1.20	Darstellung von <b>73a</b> – <b>76f</b> . . . . .	75
1.21	Darstellung von <b>78</b> . . . . .	87
1.22	Darstellung von <b>80</b> . . . . .	90
1.23	Darstellung von <b>82</b> . . . . .	94
1.24	Darstellung von <b>85</b> . . . . .	96
1.25	Darstellung von <b>87</b> und <b>88</b> . . . . .	99
1.26	Darstellung von <b>91</b> . . . . .	104
2.1	Azirin-Synthese durch Neber-Reaktion und Vinylazid-Pyrolyse . . . . .	111
2.2	2,5-Diphenylpyrazin-Synthese durch eine metallinduzierte Umlagerungsreaktion von zwei <i>2H</i> -3-Phenyl-azirinen . . . . .	112
2.3	Postulierter Mechanismus der Templat- <i>2H</i> -Azirin-Kupplungsreaktion . . . . .	116
2.4	Postulierter Mechanismus der <i>2H</i> -Azirin-Templat-Ringöffnungsreaktion . . . . .	116

---

2.5	Darstellung von <b>104 – 107</b> . . . . .	117
2.6	Darstellung von <b>109</b> . . . . .	121
2.7	Darstellung von <b>110</b> . . . . .	121
2.8	Darstellung von <b>111</b> . . . . .	128
2.9	Darstellung von <b>112</b> . . . . .	128
2.10	Darstellung von <b>115g – 115j</b> . . . . .	133
2.11	Darstellung von <b>116g, 116i und 116j</b> . . . . .	139
2.12	Darstellung von <b>118</b> . . . . .	145
3.1	<i>In situ</i> Darstellung eines Wolframphosphiniden-Komplexes und Additionsreaktion an <i>trans</i> -Stilben . . . . .	151
3.2	Darstellung von <b>124</b> . . . . .	154
3.3	Darstellung von <b>125</b> . . . . .	154
5.1	Literaturbekannte Reaktionen der Aziridine mit Komplexen . . . . .	230
5.2	Darstellung und ausgewählte Molekülstrukturen von <b>63 – 68</b> . . . . .	231
5.3	Darstellung von <b>78</b> ; Molekülstruktur eines Kations von <b>78</b> im Kristall . . . . .	232

**A.4. Tabellenverzeichnis**

1.1	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel des Aziridins . .	5
1.2	Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Ringspannungen einiger cyclischer Verbindungen . . . . .	6
1.3	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>36</b> . . . . .	20
1.4	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>38a</b> . . . . .	25
1.5	Wasserstoffbrückenbindungen von <b>38a</b> im Kristall . . . . .	26
1.6	<sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>38</b> und <b>e</b> . . . . .	27
1.7	Ausgewählte Bindungslängen von <b>40</b> . . . . .	29
1.8	Ausgewählte Bindungswinkel von <b>40</b> . . . . .	29
1.9	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>42</b> . . . . .	32
1.10	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>44</b> . . . . .	34
1.11	Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungen von <b>44</b> im Kristall . . . . .	35
1.12	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>46<sub>MeOH</sub></b> . . . . .	38
1.13	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>47</b> . . . . .	41
1.14	Wasserstoffbrückenbindungen von <b>47</b> im Kristall . . . . .	41
1.15	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>49</b> . . . . .	44
1.16	Ausgewählte <sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>49</b> und <b>e</b> . . . . .	45
1.17	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>50</b> . . . . .	46
1.18	Ausgewählte <sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>50</b> und <b>f</b> . . . . .	47
1.19	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>52</b> . . . . .	49
1.20	<sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>52</b> und <b>d</b> . . . . .	50
1.21	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>55</b> . . . . .	51
1.22	<sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>55</b> und <b>f</b> . . . . .	52
1.23	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>57</b> . . . . .	54
1.24	<sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>57</b> und <b>f</b> . . . . .	55
1.25	Vergleich ausgewählter <sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>50</b> , <b>55</b> , <b>57</b> und <b>f</b> . . . .	56
1.26	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>50</b> , <b>55</b> und <b>57</b> . . . .	58
1.27	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>60</b> und <b>61</b> . . . . .	61
1.28	Vergleich ausgewählter <sup>1</sup> H und <sup>13</sup> C NMR-Daten von <b>60</b> , <b>61</b> und <b>f</b> . . . . .	62
1.29	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>60<sub>OH</sub></b> . . . . .	65
1.30	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>63</b> , <b>66</b> und <b>68</b> . . . .	68
1.31	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>67a</b> . . . . .	71
1.32	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>68a</b> . . . . .	73

1.33	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>73d</b> – <b>76f</b> . . . . .	78
1.34	Vergleich ausgewählter $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>73a</b> – <b>76e</b> sowie <b>a</b> , <b>b</b> , <b>d</b> und <b>e</b> . . . . .	82
1.35	Vergleich ausgewählter $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>73f</b> – <b>76f</b> und <b>f</b> . . . . .	82
1.36	Ausgewählte IR-Daten von <b>73f</b> – <b>76f</b> . . . . .	83
1.37	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>73e</b> <sub>Poly</sub> . . . . .	85
1.38	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>78</b> . . . . .	88
1.39	$^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>78</b> und <b>f</b> . . . . .	90
1.40	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>80a</b> . . . . .	91
1.41	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>80</b> und <b>e</b> . . . . .	92
1.42	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>82</b> . . . . .	94
1.43	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>82</b> und <b>a</b> . . . . .	95
1.44	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>85</b> . . . . .	97
1.45	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>85</b> und <b>a</b> . . . . .	98
1.46	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>87</b> und <b>88</b> . . . . .	101
1.47	Wasserstoffbrückenbindungen von <b>87</b> und <b>88</b> im Kristall . . . . .	102
1.48	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>87</b> , <b>88</b> sowie <b>b</b> und <b>e</b> . . . . .	103
1.49	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>91</b> . . . . .	106
1.50	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>91</b> und <b>f</b> . . . . .	106
1.51	IC <sub>50</sub> -Konzentrationen der Aziridine <b>d</b> und <b>f</b> sowie einiger Übergangsmetall- Aziridin-Komplexe . . . . .	108
2.1	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>105</b> und <b>107</b> . . . . .	118
2.2	Wasserstoffbrückenbindungen von <b>105</b> und <b>107</b> im Kristall . . . . .	119
2.3	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>104</b> , <b>106</b> und <b>g</b> . . . . .	120
2.4	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>109</b> . . . . .	123
2.5	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>110</b> . . . . .	125
2.6	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>109</b> , <b>110</b> und <b>g</b> . . . . .	126
2.7	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>111</b> . . . . .	130
2.8	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>112</b> . . . . .	131
2.9	Winkel der Dreiringebenen zur äquatorialen Oktaederebene ( $\Delta_1$ ) und den Phe- nylringebenen ( $\Delta_2$ ) von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	134
2.10	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	134
2.11	Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>115g</b> – <b>115j</b> und <b>g</b> – <b>j</b> . . . . .	138
2.12	IR-Daten der CO-Streckschwingungen von <b>115g</b> – <b>115j</b> . . . . .	138
2.13	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	140



2.14 Winkel der Azirinebene zur Ebene des Komplexes und des Phenylrings von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	141
2.15 Ausgewählte $^1\text{H}$ und $^{13}\text{C}$ NMR-Daten von <b>116g</b> , <b>116i</b> und <b>116j</b> . . . . .	142
2.16 $\text{IC}_{50}$ -Werte von <b>15</b> , <b>16</b> und <b>116g</b> . . . . .	143
2.17 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>117</b> . . . . .	144
2.18 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>118</b> . . . . .	147
3.1 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>125</b> . . . . .	156
4.1 Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie . . . . .	164

## A.5. Literaturverzeichnis

- [1] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2664–2669.
- [2] S. Gabriel, C. von Hirsch, *Chem. Ber.* **1896**, *29*, 2747–2751.
- [3] M. Markwald, O. Frobenius, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3544–3558.
- [4] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2277.
- [5] L. N. Ferguson, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 404.
- [6] L. N. Ferguson, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 46.
- [7] A. de Meijere, *Chem. unserer Zeit* **1982**, *16*, 13–22.
- [8] T. Förster, *Z. Phys. Chem.* **1939**, *B43*, 58.
- [9] A. D. Walsh, *Nature* **1947**, 165.
- [10] A. D. Walsh, *Nature* **1947**, 712–713.
- [11] C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 151.
- [12] C. A. Coulson, T. H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2851–2854.
- [13] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–950; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1979**, *18*, 809–826.
- [14] M. Alcamí, O. Mo, M. Yanez, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1072–1086.
- [15] U. Heinrich, W. Harz (IG Farbenindustrie AG), DE 665791 19381004, **1939**.
- [16] U. Heinrich, W. Harz, (IG Farbenindustrie AG), FR 840709 19390503, **1939**.
- [17] U. Heinrich, W. Harz, (IG Farbenindustrie AG), US 2182306 19391205, **1939**.
- [18] W. W. Groves (IG Farbenindustrie AG) GB 461354 19370215, **1939**.
- [19] G. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 125–147.
- [20] G. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 484–499.
- [21] H. Bestian, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 451.
- [22] K. Hamann, *Angew. Chem.* **1951**, *63*, 231–240.
- [23] W. W. Schmitt, J. M. Maris, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *148*, 315–319.
- [24] L. Jia, E. Ding, W. R. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, *148*, 1436–1437.
- [25] D. J. Darensbourg, A. L. Phelps, N. Le Gall, L. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13808–13815.
- [26] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6429–6434.
- [27] J. Rademann, M. Barth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3087–3090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2976–2978.
- [28] K. Wong, G. Sun, X. Zhang, H. Dai, Y. Liu, C. He, K. W. Leong, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 152–158.
- [29] H. T. Hoffman, Jr. G. E. Evans, G. Glockler, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3028–3030.
- [30] R. v. Capeller, R. Griot, M. Häring, T. Wagner-Jauregg, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1652–1658.
- [31] W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 511–527.
- [32] H. L. Spell, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 185–193.

- [33] W. S. Wilcox, K. C. Brannock, W. DeMore, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 563–564.
- [34] W. M. Tolles, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2253–2254.
- [35] M. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 369–373.
- [36] K. Crimaldi, R. L. Lichter, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1277–1281.
- [37] R. Dutler, A. Rauk, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3224–3228.
- [38] S. Thorwirth, H. S. P. Müller, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *199*, 116–123.
- [39] S. Thorwirth, R. Gendrieschen, H. S. P. Müller, F. Lewen, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *201*, 323–325.
- [40] N. W. Mitzel, J. Riede, C. Kiener, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2299–2300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2215–2216.
- [41] M. Alcamí, J. L. G. de Paz, M. Yanez, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 468–478.
- [42] T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4450–4458.
- [43] R. D. Bach, O. Dmitrenko, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2588–2599.
- [44] I. M. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3193–3201.
- [45] E. Vayner, D. W. Ball, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *496*, 175–183.
- [46] H. Kessler, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 46–51.
- [47] D. Felix, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 197–199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 224–225.
- [48] S. Brois, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 508.
- [49] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1685–1691.
- [50] A. Komornicki, F. Pauzat, Y. Ellinger, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3847–3857.
- [51] M. B. Coolidge, J. E. Marlin, J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 948–952.
- [52] A. V. Eremeev, I. B. Solodin, F. D. Polyak, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1980**, 1350.
- [53] T. Fukuyama, F. Nakatsubo, A. J. Cocuzza, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *49*, 4295–4298.
- [54] K. M. Goodenough, W. J. Moran, P. Raubo, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 207–213.
- [55] B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Org Lett.* **2005**, *7*, 823–826.
- [56] J. A. Katzenellenbogen, K. E. Carlson, D. F. Heimann, D. W. Robertson, L. L. Wie, B. S. Katzenellenbogen, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 3487–3495.
- [57] G. Sosnovsky, M. Konieczny, *Synthesis* **1978**, 583–585.
- [58] B. S. Iyengar, S. M. Sami, S. E. Tarnow, W. A. Remers, W. T. Bradner, J. E. Schurig, *J. Med. Chem.* **1983**, *26*, 1453–1457.
- [59] D. F. V. Lewis, *Xenobiotika* **1989**, *19*, 341–356.
- [60] L. R. Glass, C. E. Easterly, T. D. Jones, P. J. Walsh, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1991**, *21*, 169–176.
- [61] R. Kho, J. A. Hodges, M. R. Hansen, H. O. Villar, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 6671–6678.
- [62] K. Hiller, U. Lindequist, M. F. Melzig, *Lexikon der Biochemie*, Vol. 2, Spektrum Verlag Heidelberg **2000**, 109.

- [63] R. M. Phillips, A. M. Burger, P. M. Loadman, C. M. Jarrett, D. J. Swaine, H.-H. Fiebig, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 6384–6390.
- [64] A. E. Lee, W. R. Wilson, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2000**, *163*, 50–59.
- [65] M. M. L. Fiallo, H. Kozlowski, A. Garnier-Suillerot, *Europ. J. Pharm. Sci.* **2001**, *12*, 487–494.
- [66] D. V. Lefemine, M. Dann, F. Barbatschi, W. K. Hausmann, V. Zbinovsky, P. Monnikendam, J. Adam, N. Bohnos, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3184–3185.
- [67] K. Yokoi, K. Nagaoka, T. Nakashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 4554–4561.
- [68] P. A. Andrew, S. S. Pan, N. R. Bachur, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4158–4166.
- [69] S. J. Danishefsky, M. J. Egbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4648–4650.
- [70] M. Tomasz, R. Lipman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6063–6067.
- [71] V. S. Li, D. Choi, M. S. Tang, H. Kohn, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7120–7126.
- [72] Y. Palom, M. F. Belcourt, S. M. Musser, A. C. Sartorelli, S. Rockwell, M. Tomasz, *Chem. Res. Toxicol.* **2000**, *13*, 479–488.
- [73] M. M. Paz, G. S. Kumar, M. Glover, M. J. Waring, M. Tomasz, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 3308–3319.
- [74] Y.-C. Peng, H.-S. Kuo, H.-D. Tsai, Y.-P. Yang, Y.-L. Lin, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 263–272.
- [75] F. Gerhart, W. Higgins, C. Tardif, J.-B. Ducep, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2157–2162.
- [76] M. E. Tanner, S. Miao, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4073–4076.
- [77] A. Hassner, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 42, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore **1983**, 5–8.
- [78] J. V. Skelly, M. R. Sanderson, D. A. Suter, U. Baumann, M. A. Read, D. S. J. Gregory, M. Bennett, S. M. Hobbs, S. Neidle, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 4325–4330.
- [79] M. J. van Maanen, C. J. M. Smeets, J. H. Beijnen, *Cancer Treatment Reviews* **2000**, *26*, 257–268.
- [80] B. S. Iyengar, T. Takahashi, W. A. Remers, W. T. Bradner, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 144–147.
- [81] M. M. L. Fiallo, E. Deydier, M. Bracci, A. Garnier-Suillerot, K. Halvorsen, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1683–1689.
- [82] M. Galanski, B. K. Keppler, *Pharm. Unserer Zeit* **2006**, *35*, 118–123.
- [83] A. R. Timerbaev, C. G. Hartinger, S. S. Aleksenko, B. K. Keppler, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2224–2248.
- [84] E. Freisinger, I. B. Rother, M. S. Lüth, B. Lippert, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 3748–3753.
- [85] S. Ahmad, A. A. Isab, S. Ali, *Transition Met. Chem.* **2006**, *31*, 1003–1016.
- [86] T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhar, M. L. Tobe *Chem.-Biol. Interactions* **1972**, *5*, 415–424.
- [87] H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *63*, 2328–2329.
- [88] R. Appel, R. Kleinstück, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 5–12.
- [89] R. Appel, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 814–818.
- [90] R. Bobka, Dissertation, LMU München, **2007**.

- [91] R. Höfer, W. Beck, A. Engelmann, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2590–2600.
- [92] J. B. Sweeney, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247–258.
- [93] I. D. G. Watson, L. Yu, A. K. Yudin, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 194–206.
- [94] G. S. Singh, M. D’Hooghe, N. De Kimpe, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2080–2135.
- [95] T. Siu, A. K. Yudin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 530–531.
- [96] H. M. I. Osborn, J. Sweeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1693–1715.
- [97] T.-S. Lai, H.-L. Kwong, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 2373–2374.
- [98] T. Ando, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 309–312.
- [99] J.-L. Liang, J.-S. Huang, X.-Q. Yu, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1563–1572.
- [100] P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2905–2920.
- [101] R. Vyas, G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1907–1910.
- [102] G.-Y. Gao, J. D. Harden, X. P. Zhang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3191–3193.
- [103] F. Mohr, S. A. Binfield, J. C. Fettinger, A. N. Vedernikov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4833–4839.
- [104] K. Guthikonda, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13672–13673.
- [105] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327.
- [106] T. Ando, D. Kano, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13485–13494.
- [107] S. I. Ali, M. D. Nikalje, A. Sudalai, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 705–707.
- [108] V. V. Thakur, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 989–992.
- [109] S. L. Jain, V. B. Sharma, B. Sain, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8731–8732.
- [110] K. B. Hansen, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 750–752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 676–678.
- [111] T. B. Gunnoe, M. Sorgan, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *Organometallics* **1997**, *16*, 4865–4874.
- [112] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [113] W.-L. Man, W. W. Y. Lam, S.-M. Yiu, T.-C. Lau, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15336–15337.
- [114] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 229–236.
- [115] R. G. Jones, E. Bindschadler, D. Blume, G. Karmas, G. A. Martin Jr., J. R. Thirtle, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6027–6029.
- [116] W. Hieber, R. Wiesboeck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1146–1155.
- [117] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 355–360.
- [118] T. B. Jackson, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 398–401.
- [119] J. Scherzer, P. K. Phillips, L. B. Clapp, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 847–851.
- [120] M. R. Hoffmann, J. O. Edwards, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, *10*, 837–843.
- [121] R. W. Kiser, T. W. Lapp, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 401–404.
- [122] R. Lussier, J. O. Edwards, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *33*, 468–470.

- [123] C. A. Root, J. Williams Allison, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2791–2792.
- [124] J. C. Barnes, J. Iball, T. J. R. Weakley, *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, *31*, 1435–1438.
- [125] F. Porta, M. Pizzotti, G. La Monica, L. A. Finessi, S. Cenini, P. L. Bellon, F. Demartin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2409–2414.
- [126] V. B. Ukraintsev, S. V. Yakovlev, Yu. N. Kukushkin, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 1906–1907; *Zh. Obshch. Khim. (engl.)* **1987**, *57*, 1704–1705.
- [127] D. C. Ware, B. G. Siim, K. G. Robinson, W. A. Denny, P. J. Brothers, G. R. Clark, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3750–3757.
- [128] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J. Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1371–1376.
- [129] W. R. Cantrell Jr., G. B. Richter-Addo, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 195–204.
- [130] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J. Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1641–1646.
- [131] S. von Beckerath, I.-P. Lorenz, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51b*, 959–962.
- [132] R. Ben Cheikh, R. Chaabouni, M. C. Bonnet, F. Dahan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 185–192.
- [133] R. Wilberger, H. Piotrowski, M. Warchhold, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2485–2492.
- [134] R. Wilberger, C. Krininger, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Ossberger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1495–1500.
- [135] I.-P. Lorenz, C. Krininger, R. Wilberger, R. Bobka, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1986–1993.
- [136] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1971**, *26b*, 476–478.
- [137] C. Krininger, Dissertation, LMU München, **2005**.
- [138] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87–88; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 77–78.
- [139] W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 511–512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 495–496.
- [140] A. T. Liu, W. Beck, G. Huttner, H. Lorenz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 91–96.
- [141] W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller, W. Beck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39b*, 167–179.
- [142] I.-P. Lorenz, S. von Beckerath, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 645–650.
- [143] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691–2698.
- [144] M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699–2705.
- [145] R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809–2815.
- [146] C. A. Root, B. A. Rising, M. C. VanDerveer, C. F. Hellmuth, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1489–1493.
- [147] K. R. Levan, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3566–3569.
- [148] R. Bartnik, A. Laurent, S. Lesniak, *J. Chem. Res.* **1982**, 287.
- [149] R. Aumann, G. Henkel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 204–205.

- [150] R. Bartnik, S. Lesniak, A. Laurent, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, C39, 1034–1036.
- [151] K. R. Levan, C. E. Strouse, C. A. Root, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 853–855.
- [152] R. Ben Cheikh, M. C. Bonnet, R. Chaabouni, F. Dahan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 217–228.
- [153] R. Faure, K. Gebicki, R. Bartnik, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, 23, 795–798.
- [154] T. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 391–396.
- [155] H. Kurosaki, S.-I. Matsuda, A. Kawamura, N. Tsuruda, M. Goto, *J. Coord. Chem.* **1999**, 47, 523–530.
- [156] M. Goto, H. Tsutsui, S. Matsuda, Y. Tanaka, N. Tsuruda, H. Kurosaki, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, 52, 47–50.
- [157] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2427–2430.
- [158] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 318–319.
- [159] J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 285–288.
- [160] W. Harrison, A. Storr, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1554–1555.
- [161] M. E. Bishop, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 19, L1–L2.
- [162] E. Vedejs, A. S. Bhanu Prasad, J. T. Kendall, J. S. Russel, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9849–9856.
- [163] Y. Zhang, P. H. M. Budzelaar, J. M. M. Smits, R. de Gelder, P. R. Hageman, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 656–665.
- [164] W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3861–3870.
- [165] M. D. Timken, C. E. Strouse, S. M. Soltis, S. A. Daverio, D. N. Hendrickson, A. M. Abdel-Mawgoud, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 395–402.
- [166] A. J. Conti, R. K. Chadha, K. M. Sena, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2670–2680.
- [167] E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 72–73.
- [168] E. W. Abel, R. J. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1096–1099.
- [169] D. Milstein, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3773–3774.
- [170] I.-P. Lorenz, S. Drobnik, G. Beuter, A. Lubik, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2363–2366.
- [171] L. M. Atagi, D. E. Over, D. R. McAlister, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 870–874.
- [172] D. E. Over, J. M. Mayer, *Polyhedron* **1993**, 12, 2593–2602.
- [173] B. L. Lin, C. R. Clough, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2890–2891.
- [174] J. E. Ney, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15415–15422.
- [175] G. Andersson, A. Harden, D. Tanner, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 12–16.
- [176] D. Tanner, A. Harden, F. Johansson, P. Wyatt, P. G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1996**, 59, 361–368.
- [177] K. Fiore, G. Martelli, M. Monari, D. Savoia, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 4803–4810.

- [178] F. Ferioli, C. Fiorelli, G. Martelli, M. Monari, D. Savoia, P. Tobaldin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1416–1426.
- [179] M. Kojima, A. Sakurai, M. Murata, K. Nakajima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *J. Coord. Chem.* **1997**, *42*, 95–106.
- [180] A. Solladie-Cavallo, M. Roje, R. Welter, V. Sunjic, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1409–1412.
- [181] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [182] K. C. Schreiber, *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 1168–1172.
- [183] E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 247–255.
- [184] P. Pullmann, K. Hensen, J. W. Bats, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, *37b*, 1312–1315.
- [185] S. Asirvatham, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2006–2007.
- [186] J. N. Roedel, Diplomarbeit, LMU München, **2006**.
- [187] A. Hauss, Diplomarbeit, LMU München, **2007**.
- [188] E. Reisner, V. B. Arion, A. Eichinger, N. Kandler, G. Giester, A. J. L. Pombeiro, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6704–6716.
- [189] J. N. Roedel, R. Bobka, B. Neumann, B. Weber, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1171–1177.
- [190] S. Garcia-Granda, M. R. Dinz, C. Barrio, F. Gomez-Beltran, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *C46*, 377–379.
- [191] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 2nd edition, Amsterdam, **1984**.
- [192] D. A. Handley, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 1–13.
- [193] J. N. Roedel, R. Bobka, M. Pfister, M. Rieger, B. Neumann, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, *62b*, 1095–1101.
- [194] B. Tao, D. W. Boykin, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4330–4335.
- [195] A. C. Moro, F. W. Watanabe, S. R. Ananias, A. E. Mauro, A. V. G. Netto, A. P. R. Lima, J. G. Ferreira, R. H. A. Santos, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 493–496.
- [196] Y. Agnus, J. P. Gisselbrecht, R. Louis, B. Metz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1494–1496.
- [197] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. A. Fournier, J. P. Hutchinson, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 783–787.
- [198] J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5054–5058.
- [199] J. Fielden, J. Sprott, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2886–2895.
- [200] N. Lopez, T. E. Vos, A. M. Arif, W. W. Shum, J. C. Noveron, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4325–4327.
- [201] J. Lewinski, W. Marciniak, J. Lipkowski, I. Justyniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12698–12699.
- [202] Y. Matsunaga, K. Fujisawa, N. Amir, Y. Miyashita, K. Okamoto, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 778–789.
- [203] D. Grdenic, M. Sikirica, I. Vickovic, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1977**, *B33*, 1630–1632.
- [204] S.-M. Lu, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3558–3561.



- [205] D. Ardura, R. López, T. L. Sordo, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7315–7321.
- [206] S. von Beckerath, Dissertation, LMU München, **1998**.
- [207] R. Wilberger, Dissertation, LMU München, **2002**.
- [208] R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, C. Krinninger, P. Mayer, S. Wunderlich, A. Penger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1985–1994.
- [209] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [210] E. L. Varetti, E. L. Fernandez, A. Ben Altabef, *Spectrochim. Acta* **1991**, *47A*, 1767–1774.
- [211] M. C. DeRosa, P. J. Mosher, G. P. A. Yap, K.-S. Focsaneanu, R. J. Crutchley, C. E. B. Evans, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4864–4872.
- [212] K.-B. Shiu, S.-L. Wang, F.-L. Liao, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 207–215.
- [213] R. S. Herrick, C. J. Ziegler, H. Bohan, M. Corey, M. Eskander, J. Giguere, N. McMicken, I. E. Wrona, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 178–184.
- [214] P. W. Neber, A. Burgard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *493*, 281–294.
- [215] P. W. Neber, G. Huh, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *515*, 283–296.
- [216] D. F. Taber, W. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1058–1059.
- [217] F. Palacios, A. M. Ochoa de Retana, E. Martinez de Marigorta, J. M. de los Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2401–2414.
- [218] R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2389–2390.
- [219] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425–442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 427–444.
- [220] H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7681–7685.
- [221] M. Bogey, J.-L. Destombes, J.-M. Denis, J.-C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *115*, 1–14.
- [222] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518–540. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 504–526.
- [223] H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1971–1985.
- [224] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4447–4455.
- [225] G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337–2352.
- [226] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *Chem. Commun.* **1971**, 1519–1520.
- [227] S. T. Collins, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4258–4264.
- [228] H. Irngartinger, S. Gries, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2513–2515.
- [229] G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358–1359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1246–1248.
- [230] W. Holzer, R. M. Claramunt, M. Perez-Torrallba, D. Guggi, T. H. Brehmer, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7943–7950.
- [231] H. Alper, J. E. Prickett, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2589–2590.
- [232] M. L. Roumestant, S. Arseniyadis, J. Gore, A. Laurent, *Chem. Commun.* **1976**, 479–480.
- [233] M. José Alves, T. L. Gilchrist, J. H. Sousa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1305–1310.

- [234] A. Padwa, T. Stengel, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5991–5993.
- [235] H. Heimgartner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 271–297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 238–264.
- [236] T. W. Miller, E. W. Tristram, F. J. Wolf, *J. Antibiot.* **1971**, *24*, 48–50.
- [237] F. A. Davis, G. V. Reddy, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3651–3652.
- [238] T. F. Molinski, C. M. Ireland, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2103–2105.
- [239] C. E. Salomon, D. H. Williams, D. J. Faulkner, *J. Nat. Prod.* **1995**, *58*, 1463–1466.
- [240] C. K. Skepper, T. F. Molinski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2592–2597.
- [241] P. Faria dos Santos Filho, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 647–648.
- [242] T. Izumi, H. Alper, *Organometallics* **1992**, *1*, 322–325.
- [243] K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Mueller, H. Heimgartner, *Chimia* **1978**, *32*, 164–166.
- [244] A. Hassner, C. A. Bunnell, K. Haltiwanger, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 57–61.
- [245] P. Faria dos Santos Filho, U. Schuchardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 385–393.
- [246] K. Isomura, K. Uto, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 664–665.
- [247] H. Alper, J. E. Prickett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 67–71.
- [248] Y. Nakamura, K. Bachmann, H. Heimgartner, H. Schmidt, J. J. Daly, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 589–606.
- [249] M. D. Curtis, M. S. Hay, W. M. Butler, J. Kampf, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1992**, *11*, 2884–2892.
- [250] S. Chiba, G. Hattori, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 52–53.
- [251] R. Goddard, P. Faria dos Santos Filho, U. Schuchardt, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *C43*, 1300–1302.
- [252] H. Alper, J. E. Prickett, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 483.
- [253] T. Sakakibara, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 458–460.
- [254] H. Alper, C. P. Perera, F. R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1289–1291.
- [255] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [256] H. Alper, C. P. Mahatantila, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2708–2710.
- [257] R.I. Wagner, US 3086053 und 3086056, **1963**.
- [258] R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1102–1104.
- [259] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.
- [260] N. Mezaillies, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1997**, *16*, 1526–1530.
- [261] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.
- [262] M. L. G. Borst, N. van der Riet, R. H. Lemmens, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. W. Ehlers, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3631–3642.
- [263] R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 419–420.

- [264] K. Lammertsma, B. Wang, J.-T. Hung, A. W. Ehlers, G. M. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11650–11655.
- [265] M. T. Nguyen, E. Van Praet, L. G. Vanquickenborne, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1153–1157.
- [266] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, *3*, 1492–1495.
- [267] A. Marinetti, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1993**, *12*, 1207–1212.
- [268] S. Krill, B. Wang, J.-T. Hung, C. J. Horan, G. M. Gray, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8432–8437.
- [269] D. C. R. Hockless, Y. B. Kang, M. A. McDonald, M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Organometallics* **1996**, *15*, 1301–1306.
- [270] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1999**, *18*, 4222–4225.
- [271] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1724–1727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1623–1626.
- [272] J. Liedtke, H. Rügger, S. Loss, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2478–2481.
- [273] M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3071–3074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2943–2945.
- [274] C. M. D. Komen, C. J. Horan, S. Krill, G. M. Gray, M. Lutz, A. L. Spek, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12507–12516.
- [275] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1135–1140.
- [276] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4805–4809.
- [277] M. J. M. Vlaar, M. H. Lor, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2485–2493.
- [278] C. Laporte, G. Frison, H. Grützmacher, A. C. Hillier, W. Sommer, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 2202–2208.
- [279] M. White, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2003**, *22*, 4825–4828.
- [280] Y. Wang, F. Teng, A. Tang, Y. Wang, X. Xu, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, m778–m780.
- [281] S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3532–3534.
- [282] A. G. Hortman, D. A. Robertson, B. K. Gillard, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 322–324.
- [283] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680–2682.
- [284] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage, **1981**, 1951–1952.
- [285] M. A. Bennet, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [286] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.
- [287] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413–3416.
- [288] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280–1284.
- [289] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [290] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.

- [291] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [292] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.
- [293] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [294] Trocknen im Labor, Broschüre der Fa. Merck KGaA, Darmstadt.
- [295] R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, T. Nigst, I.-P. Lorenz, *Polyhedron* **2008**, *27*, 955–961.
- [296] J. N. Roedel, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1485–1489.
- [297] J. N. Roedel, X. Wurzenberger, I.-P. Lorenz, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 829–831.







# LEBENS LAUF

---

## Persönliche Daten

Geboren: 19. Dezember 1979 in München

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Studium

05/2006 – 10/2008 **Anfertigung der Dissertation**  
am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians  
Universität München (LMU)  
Fachbereich Anorganische Chemie  
Betreuer: Prof. I.-P. Lorenz  
Thema der Dissertation:  
*"Beiträge zur Koordinationschemie der Aziridine, 2H-Azirine und  
Phosphirane"*

12/2005 – 03/2006 **Anfertigung der Diplomarbeit**  
am Department Chemie und Biochemie, LMU  
Fachbereich Anorganische Chemie  
Betreuer: Prof. I.-P. Lorenz  
Thema der Diplomarbeit:  
*"Mono-, Bis- und Tetrakis-Aziridin-Komplexe der Übergangsmetalle  
Cobalt(II), Nickel(II) und Ruthenium(II)"*, Note: 1,0  
Abschluss: Diplom-Chemiker, Gesamtnote: 1,3

10/2000 – 10/2005 **Studium der Chemie**  
Diplomstudiengang Chemie, LMU  
Wahlpflichtfach: Makromolekulare Chemie

## Zivildienst

07/1999 – 06/2000 **Malteser Hilfsdienst e. V.**, Dachau  
Fahrdienst und mobile häusliche Pflege

## Schulbildung

09/1990 – 06/1999 **Allgemeine Hochschulreife**  
Josef-Effner-Gymnasium Dachau, Note: 2,6

## Berufserfahrung

05/2006 – 12/2008 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**  
Department für Chemie und Biochemie, LMU



## Studienbegleitende Tätigkeiten

01/2006 – 05/2006

### Wissenschaftliche Hilfskraft

Department für Chemie und Biochemie,  
LMU

10/2002 – 10/2004

### Werkstudent

MTU Aero Engines GmbH, München  
Division Forschung und Entwicklung  
Abteilung Fertigungstechnik und chemische  
Verfahrenstechnik

## Weitere Qualifikationen

10/2007

Projektmanagement

10/2003 – 07/2004

Gewerblicher Rechtsschutz für Chemiker

06/2006 – 04/2008

Betreuung der Medientechnik für die  
Münchener Chemische Gesellschaft e. V.

## Fremdsprachen

Englisch (fließend), Latein

## Computerkenntnisse

Betriebssysteme:

MsWindows, Linux

Anwendungen:

MsOffice, L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, CorelDRAW, ChemOffice,  
SciFinder Scholar, Beilstein Crossfire,  
Analytik- und Röntgen-Software (z. B. Jeol  
Delta, MestRe Nova, SHELX97-Software)

## Mitgliedschaften

Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V.

Münchener Chemische Gesellschaft e. V.



München, 3.11.2008

Jan Nicolas Rödel

## PUBLIKATIONSLISTE / LIST OF PUBLICATIONS

### ZUSCHRIFTEN / PUBLICATIONS

1. Synthesis and Structural Characterization of Bis-Aziridine Cobalt(II), Zinc(II) and Palladium(II) Complexes, J. N. Roedel, R. Bobka, M. Pfister, M. Rieger, B. Neumann, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1095–1101.
2. Synthesis, Characterization and Structure of Bis- and Tetrakis-Aziridine-Nickel(II) and Copper(II) Complexes, J. N. Roedel, R. Bobka, B. Neumann, B. Weber, P. Mayer, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1171–1177.
3. Neutral Mono- and Cationic Bis-Aziridine d<sup>6</sup>-Metal Complexes of the type ( $\pi$ -arene)-M(Az)Cl<sub>2</sub> and [( $\pi$ -arene)M(Az)Cl]Cl ( $\pi$ -arene/M =  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>/Ru;  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>/Rh, Ir), R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, C. Krinninger, P. Mayer, S. Wunderlich, A. Penzger, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1985–1994.
4. Spectroscopic and Structural Characterisation of Cationic *N*-(2-Aminoethyl)aziridine-*N,N'*-Chelate Complexes of the d<sup>6</sup>-Metals Rh(III) and Ir(III), R. Bobka, J. N. Roedel, B. Neumann, T. Nigst, I.-P. Lorenz, *Polyhedron* **2008**, *27*, 955–961.
5. *2H*-Azirines as ligands: Structural characterization of the first neutral and cationic ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(III) *2H*-Azirine Complexes, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1485–1489.
6. *2H*-Azirines as ligands: Synthesis and Structure of *2H*-3-arene-azirine-Re(I)(CO)<sub>3</sub>Br Complexes, J. N. Roedel, X. Wurzenberger, I.-P. Lorenz, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 829–831.
7. Reactivity of 2,2-dimethylaziridine towards d<sup>10</sup> transition metal halides, J. N. Roedel, F. Langenecker, I.-P. Lorenz, *J. Coord. Chem.* **2008**, *submitted*.

POSTER BEITRÄGE / POSTER CONTRIBUTIONS

1. Mono-, Bis- and Tetrakis-Aziridine Complexes of Nickel(II) and Ruthenium(II), 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 27.–31.08.2006, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz.
2. The Coordination Chemistry of Aziridines, Industrietag, Ludwig-Maximilians-Universität München, 05.10.2006, J. N. Roedel, R. Bobka, I.-P. Lorenz.
3. Synthesis and Structural Characterization of novel Aziridine and 2*H*-Azirine Rh(III) and Ir(III) Complexes, XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, 01.–06.09.2007, Sofia, Bulgaria, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz.
4. Transition metal complexes with mono- and bidentate aziridine and 2*H*-azirine ligands, 4<sup>th</sup> EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands in Coordination Chemistry, Metal-Organic Chemistry, Bioinorganic Chemistry & Homogeneous Catalysis, 24.–28.09.2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany, J. N. Roedel, I.-P. Lorenz.