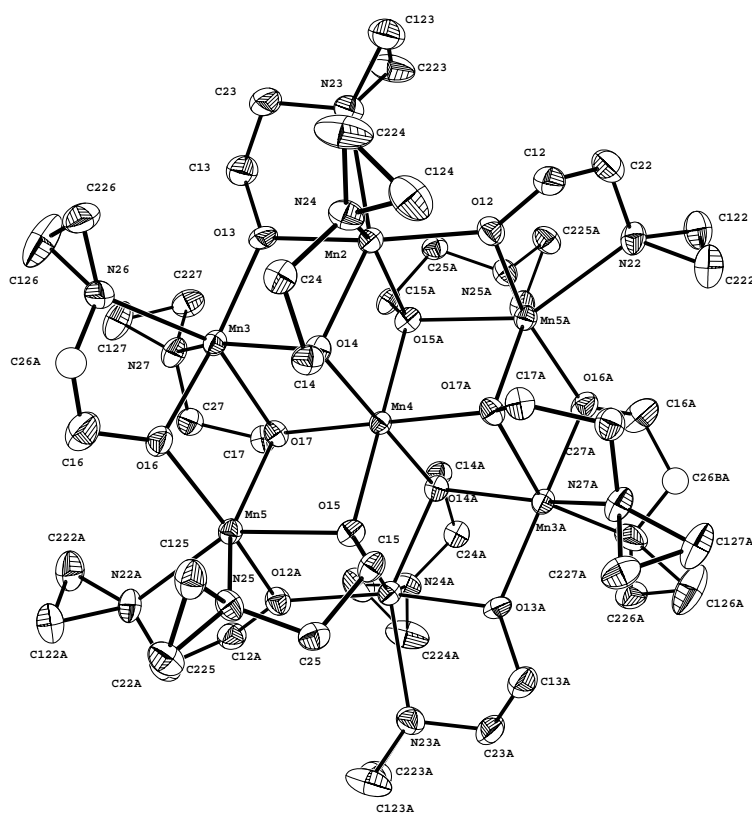


Komplexchemische Umsetzungen mit *N*-Donoren: Aziridine und Aminoalkohole



Roland Wilberger

Dissertation

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

**Komplexchemische Umsetzungen mit *N*-Donoren:
Aziridine und Aminoalkohole**

von
Roland Wilberger
aus
Traunstein

2002


Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. I.-P. Lorenz betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt.

München, den 19. März 2002

A handwritten signature in black ink, reading "Roland Wilberger", written over a horizontal line.

Roland Wilberger

Dissertation zu Beurteilung eingereicht am 21. März 2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2002

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität in der Zeit vom Mai 1999 bis Januar 2002 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz,

für die Themenstellung, vor allem aber für seine ständige Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Aufmerksamkeit, mir und meinem Thema gegenüber, sehr herzlich danken.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen Frau Dr. C. Stoll, Herrn Dr. R. Schneider, Herrn S. Rudolph, Herrn Dr. M. Limmert, Herrn Dr. M. Maier, Herrn S. Weidner, Herrn J. Neubauer, Frau M. Baldassarre, Frau D. Angebrandt und Herrn A. Nal für ihre überaus freundliche Kollegialität und das gute Laborklima, so dass mir die Zeit meiner Promotion in guter Erinnerung bleiben wird. Bei so mancher starken Tasse Kaffee hatten wir stets interessante Diskussionen. Ich danke auch meinen F-Praktikanten Frau C. Kofink, Frau S. Otto und Herrn J. Blecken für ihren vorbildlichen, engagierten und erfolgreichen Arbeitseinsatz. Frau E. Karaghiosoff danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Laborarbeit, Frau H. Mayer für ihre Hilfsbereitschaft und stets freundliche Art.

Mein besonderer Dank gilt auch all denen, deren messtechnische Kompetenz erst zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat:

Den Herren Dr. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm, P. Mayer und H. Hartl für die zeitaufwendige Aufnahme meiner zahlreichen NMR Spektren, Frau E. Kiese Wetter für die Registrierung der recht zahlreichen IR-Spektren, Frau G. Käser und Herrn H. Schulz für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau D. Ewald und den Herren Dr. G. Fischer, Dr. W. Spahl und R. Seidl für die Aufnahme der Massenspektren, Frau B. Foerstner-Bischoff und Herrn H. Huber für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren, den Herren Dr. H. Piotrowski, Dr. P. Mayer, Dr. K. Polborn, G. Kramer und M. Vogt für die Geduld mit meinen Kristallen und das Lösen der Röntgenstrukturanalysen, Herrn Dr. C. Aubauer für die Hilfe bei der Aufnahme von RAMAN-Spektren, den Frauen Dr. E. Irran und S. Schmid für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und Herrn Dr. G. Jung für die Aufnahme von UV/VIS-Spektren meiner dichroitischen Kristalle.

Schließlich danke ich noch allen, die mich auf dem schwierigen Weg meiner Promotion unterstützt haben und mir immer wieder neuen Mut gemacht haben. Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mir eine sorgenfreie Studienzeit ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	MONO-AZIRIDIN-KOMPLEXE	4
2.1.1	Darstellung von 2 - 4 durch Protonierung von Hydrido-Komplexen	4
2.1.2	Spektroskopische Charakterisierung von 2 - 4	8
2.1.3	Darstellung durch Dehalogenierung mit Ag-Salzen	10
2.1.3.1	Darstellung der Salze 6, 7, 8 und 10	10
2.1.3.2	Spektroskopische Charakterisierung der Salze 6, 7, 8 und 10	15
2.1.3.3	Darstellung der Gold-Komplexe 12 - 15	17
2.1.3.4	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 12 - 15	20
2.1.3.5	Darstellung der Gold-Komplexe 17 - 20	21
2.1.3.6	Spektroskopische Charakterisierung von 17 - 20	22
2.1.3.7	Darstellung der Ferrocen-Gold-Komplexe 22 - 24	23
2.1.3.8	Spektroskopische Charakterisierung von 22 - 24	24
2.1.3.9	Darstellung der Pt-Komplexe 26 - 29	25
2.1.3.10	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 26 - 29	29
2.1.4	Darstellung durch Ligandensubstitution	31
2.1.5	Darstellung durch Belichten von Carbonylverbindungen.....	32
2.1.5.1	Synthese von 33, 35 und 37	33
2.1.5.2	Spektroskopische Charakterisierung von 33, 35, 37 und Vergleich mit 6 ... 35	
2.2	BIS-AZIRIDIN-KOMPLEXE	37
2.2.1	Synthese aus η^3 -Allyl-Komplexen.....	37
2.2.2	Synthese aus Halogeno-Komplexen.....	44
2.2.3	Spektroskopische Charakterisierung von 39 und 41	48
2.2.4	Spektroskopische Charakterisierung von 45 und 47	48
2.3	HOMOLEPTISCHE AZIRIDIN-KOMPLEXE	50
2.3.1	Darstellung der Verbindungen 48 - 52	50
2.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von 48 - 52	51
2.4	RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN ZU β -AMINOACYL-KOMPLEXEN.....	53

2.4.1	Darstellung der Verbindungen 54 , 55 , 56 , 58 und 59 durch Addition an M-C-Bindung	53
2.4.2	Spektroskopische Charakterisierung von 54 , 55 , 56 , 58 und 59	54
2.5	RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN ZU CYCLISCHEN HETERO-CARBEN-KOMPLEXEN	55
2.5.1	Synthese der Carben-Komplexe 60 und 61 durch Addition an C-O-Bindung.	55
2.5.2	Spektroskopische Charakterisierung von 60 und 61	59
2.6	TRICYCLISCHE RHENIUM-KOMPLEXE AUS β -AMINOALKOHOLEN UND $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$	61
2.6.1	Darstellung <i>N</i> -substituierter tricyclischer Zweikern-Komplexe	62
2.6.2	Spektroskopische Charakterisierung von 64 - 69	72
2.6.3	Darstellung <i>C</i> -substituierter Zweikern-Komplexe	75
2.6.4	Spektroskopische Charakterisierung von 70 und 71	76
2.6.5	Darstellung <i>cisoid</i> -substituierter Zweikern-Komplexe	77
2.6.6	Spektroskopische Charakterisierung von 72 und 73	79
2.6.7	Aufbau unterschiedlich großer Ringsysteme	81
2.6.8	Spektroskopische Charakterisierung von 74 - 79	85
2.6.9	Tricyclische Zweikern-Komplexe aus β -Aminothioalkoholen und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$	86
2.6.9.1	Darstellung von Verbindung 80	86
2.6.9.2	Spektroskopische Charakterisierung von 80 und Vergleich mit 78	88
2.6.10	Folgereaktionen am koordinierten Liganden: Ketiminbildung	89
2.6.11	Deprotonierung von 78 mit DBU zum Dianion 89	100
2.6.12	Umsetzung von 78 mit Nitroso-Derivaten, Darstellung des $\mu_2\text{-}(\eta^2\text{-NO})$ -Komplexes 90	102
3	EXPERIMENTELLER TEIL	108
3.1	ALLGEMEINES	108
3.1.1	Charakterisierung der Verbindungen	108
3.1.2	Arbeitstechnik	108
3.2	AUSGANGSVERBINDUNGEN	109
3.3	MONO-AZIRIDIN-KOMPLEXE	109
3.3.1	Protonierung von Hydrido-Komplexen	109

3.3.1.1	[Tetracarbonyl-2,2-dimethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]-trifluormethansulfonat (2)	110
3.3.1.2	[Tetracarbonyl-2-ethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]-trifluormethansulfonat (3)	111
3.3.1.3	[Tetracarbonyl- <i>N</i> -hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]-trifluormethansulfonat (4)	113
3.3.2	Dehalogenierung von Halogeno-Komplexen mit Ag-Salzen.....	114
3.3.2.1	[η^5 -Cyclopentadienyl-2,2-dimethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]-tetrafluoroborat (6)	114
3.3.2.2	[η^5 -Cyclopentadienyl-2-ethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]-trifluormethansulfonat (7)	115
3.3.2.3	[η^5 -Cyclopentadienyl- <i>N</i> -hydroxyethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]-trifluormethansulfonat (8)	116
3.3.2.4	[Pentacarbonyl-2,2-dimethylaziridin-rhenium(I)]tetrafluoroborat (10).....	117
3.3.2.5	[2,2-Dimethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (12)	118
3.3.2.6	[<i>N</i> -Benzylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (13)	119
3.3.2.7	[2-Ethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (14)..	120
3.3.2.8	[<i>N</i> -Hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (15)	121
3.3.2.9	[<i>N</i> -Benzylaziridin- <i>tert</i> -butylisonitril-gold(I)]trifluormethansulfonat (17)	122
3.3.2.10	[<i>tert</i> -Butyl-isonitril-(2-ethylaziridin)gold(I)]trifluormethansulfonat (18)..	122
3.3.2.11	[<i>tert</i> -Butyl-isonitril-(2,2-dimethylaziridin)gold(I)]-trifluormethansulfonat (19).....	123
3.3.2.12	[<i>tert</i> -Butyl-isonitril-(<i>N</i> -hydroxyethylaziridin)gold(I)]-trifluormethansulfonat (20).....	124
3.3.2.13	[2,2-Dimethylaziridin- η^2 -(1,1'- <i>bis</i> -diphenylphosphinoferrocen)gold(I)]-trifluormethansulfonat (22).....	125
3.3.2.14	[<i>N</i> -Hydroxyethylaziridin- η^2 -(1,1'- <i>bis</i> -diphenylphosphinoferrocen)gold(I)]-tetrafluoroborat (23).....	126
3.3.2.15	[<i>N</i> -Benzylaziridin- η^2 -(1,1'- <i>bis</i> -diphenylphosphinoferrocen)gold(I)]-tetrafluoroborat (24).....	127

3.3.2.16	[Chloro(2,2-dimethylaziridin) <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)]- trifluormethansulfonat (26).....	127
3.3.2.17	[Chloro(2-ethylaziridin) <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)]- trifluormethansulfonat (27).....	129
3.3.2.18	[Chloro(<i>N</i> -hydroxyethylaziridin) <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)] trifluormethansulfonat (28).....	130
3.3.2.19	[<i>N</i> -benzylaziridin-chloro- <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)] trifluormethansulfonat (29).....	131
3.3.3	Direkte Ligandensubstitution.....	132
3.3.3.1	2,2-Dimethylaziridin-gold(I)-chlorid (31).....	132
3.3.4	Substitution über Photolyse von Carbonylverbindungen.....	132
3.3.4.1	Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)mangan(I) (33)...	133
3.3.4.2	Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (35) ..	133
3.3.4.3	η^6 -Benzol-dicarbonyl-(2,2-dimethylaziridin)chrom(0) (37).....	134
3.4	BIS-AZIRIDIN-KOMPLEXE.....	135
3.4.1	[μ_2 -1,1'- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)ferrocen] <i>bis</i> [tricarbonyl- <i>bis</i> (2,2-dimethyl- aziridin)rhenium(I)] <i>bis</i> -trifluormethansulfonat (39).....	135
3.4.2	[Tetracarbonyl- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)-rhenium(I)]trifluormethan- sulfonat (41).....	137
3.4.3	[Mn{(μ_3 -OCH ₂ CH ₂ $\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$) ₂ Mn} ₆][Mn(CO) ₅] ₂ (43).....	138
3.4.4	Bromo-tricarbonyl- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (45).....	139
3.4.5	Tricarbonyl-chloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (47).....	140
3.5	HOMOLEPTISCHE AZIRIDIN-KOMPLEXE.....	140
3.5.1	[Tetrakis(2,2-dimethylaziridin)kupfer(II)]sulfat (48).....	140
3.5.2	Bisaziridin-Komplexe von Silber(I).....	141
3.5.2.1	[<i>Bis</i> (2,2-dimethylaziridin)silber(I)]nitrat (49).....	141
3.5.2.2	[<i>Bis</i> (2-ethylaziridin)silber(I)]nitrat (50).....	142
3.5.2.3	[<i>Bis</i> (<i>N</i> -benzylaziridin)silber(I)]nitrat (51).....	143
3.5.2.4	[<i>Bis</i> (<i>N</i> -hydroxyethylaziridin)silber(I)]nitrat (52).....	143
3.6	RINGÖFFNUNG ZU β -AMINOACYL-LIGANDEN.....	144
3.6.1	(3-Amino-3-methyl-butanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram(II) (54).....	144

3.6.2	(3-Amino-pentanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram(II) (55)	145
3.6.3	[3-(<i>N</i> -Hydroxyethyl-amino)propanoyl]-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram(II) (56).....	146
3.6.4	(3-Amino-3-methyl-butanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(II) (58)	147
3.6.5	(3-Amino-pentanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(II) (59).....	147
3.7	RINGÖFFNUNG ZU CYCLISCHEN HETEROCARBEN-LIGANDEN	148
3.7.1	Bromo-tetracarbonyl-(4-ethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)rhenium(I) (60)...	148
3.7.2	Bromo-tetracarbonyl-(4,4-dimethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)rhenium(I) (61).....	149
3.8	TRICYCLISCHE ZWEIKERN-KOMPLEXE AUS (η^3 -C ₃ H ₅)RE(CO) ₄ UND AMINO-ALKOHOLEN	150
3.8.1	Variation der <i>N</i> -Substituenten.....	151
3.8.1.1	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (64)	151
3.8.1.2	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-ethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (65)	151
3.8.1.3	<i>trans</i> -Bis[5- <i>tert</i> -butyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (66).....	152
3.8.1.4	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-phenyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (67)	153
3.8.1.5	<i>trans</i> -Bis[5-benzyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (68)	154
3.8.1.6	<i>trans</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-aziridinylethoxy}tricarbonyl-rhenium(I)] (69)	155
3.8.2	Variation der <i>C</i> -Substituenten.....	156
3.8.2.1	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (70)	156
3.8.2.2	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-4,4-dimethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (71).....	157
3.8.3	Cisoid-substituierte Zweikern-Komplexe	158
3.8.3.1	<i>cis</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-8-chinolinyl-oxo}tricarbonyl-rhenium(I)] (72)	158
3.8.3.2	<i>cis</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-4-acridinyl-oxo}tricarbonyl-rhenium(I)] (73)	159

3.8.4	Unterschiedlich große Ringsysteme.....	160
3.8.4.1	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (74) .	160
3.8.4.2	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-aza(6)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclohexan] (75)...	161
3.8.4.3	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-aza(7)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cycloheptan] (76) .	162
3.8.4.4	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-aza(8)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclooctan] (77) ...	163
3.8.4.5	<i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino-phenoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (78)	163
3.8.4.6	<i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino-phenylmethoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (79)	164
3.8.5	<i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino-thiophenoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (80)	165
3.8.6	Folgereaktionen am koordinierten Liganden: Ketiminbildung.....	166
3.8.6.1	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ - oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (81).....	167
3.8.6.2	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylpropyliden)-aza(5)- μ - oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (82).....	167
3.8.6.3	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-5-(1-ethylpropyliden)-3-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)- rhena(1)-cyclopentan] (83).....	168
3.8.6.4	<i>trans-Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)- cyclopentan] (86).....	168
3.8.6.5	<i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenoxy} tricarbonyl- rhenium(I)] (87).....	169
3.8.6.6	<i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenylmethoxy}- tricarbonyl-rhenium(I)] (88).....	170
3.8.7	Deprotonierung von 78 zum Dianion <i>trans-Bis</i> [$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino- phenoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] ²⁻ 2 DBUH ⁺ (89)	170
3.8.8	Umsetzung von 78 mit 4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin zu μ_2 -(η^2 -NO)-4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>bis</i> [μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (90)	171
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	173
5	DATEN ZU DEN RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN.....	184
5.1	TECHNISCHE DATEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	184
5.2	ATOMKOORDINATEN	194

5.2.1	[Tetracarbonyl-2,2-dimethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)] trifluormethansulfonat (2).....	194
5.2.2	[Tetracarbonyl-2-ethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)] trifluormethansulfonat (3)	195
5.2.3	[η^5 -Cyclopentadienyl-2,2-dimethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)] tetrafluoroborat (6)	196
5.2.4	[η^5 -Cyclopentadienyl-2-ethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)] trifluormethansulfonat (7)	197
5.2.5	[2,2-Dimethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)] trifluormethansulfonat (12)	198
5.2.6	[<i>N</i> -Hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)] trifluormethansulfonat (15)	199
5.2.7	[Chloro(2,2-dimethylaziridin) <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)] trifluormethansulfonat (26)	200
5.2.8	[Chloro(2-ethylaziridin) <i>bis</i> (triphenylphosphan)platin(II)] trifluormethansulfonat (27)	201
5.2.9	Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)mangan(I) (33).....	202
5.2.10	Bromo-tricarbonyl- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (45)	202
5.2.11	Tricarbonyl-chloro- <i>bis</i> (2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (47).....	203
5.2.12	[Mn{(μ_3 -OCH ₂ CH ₂ $\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$) ₂ Mn} ₆][Mn(CO) ₅] ₂ (43).....	203
5.2.13	Bromo-tetracarbonyl-(4-ethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)rhenium(I) (60)...	204
5.2.14	Bromo-tetracarbonyl-(4,4-dimethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)-rhenium(I) (61).....	205
5.2.15	<i>trans</i> - <i>Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-5-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (64).....	205
5.2.16	<i>trans</i> - <i>Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-5-ethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (65)	206
5.2.17	<i>trans</i> - <i>Bis</i> [5-tert-butyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (66).....	206
5.2.18	<i>trans</i> - <i>Bis</i> [1,1,1-tricarbonyl-5-phenyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (67).....	207

5.2.19	<i>trans</i> -Bis[5-benzyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (68).....	207
5.2.20	<i>trans</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-aziridinylethoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (69) .	208
5.2.21	<i>cis</i> -Bis $\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-8-chinolinylloxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (72)	208
5.2.22	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(7)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cycloheptan] (76)	209
5.2.23	<i>trans</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino-thiophenoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (80)	209
5.2.24	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (81)	210
5.2.25	<i>trans</i> -Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (86)	211
5.2.26	<i>trans</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenoxy} tricarbonyl-rhenium(I)] (87)	211
5.2.27	<i>trans</i> -Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenyl-methoxy}-tricarbonyl-rhenium(I)] (88)	212
5.2.28	μ_2 -(η^2 -NO)-4-Nitroso- <i>N,N</i> -dimethylanilin- <i>bis</i> [μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (90)	212
5.3	DATEN ZUM PULVERDIFFRAKTOGRAMM VON [PENTACARBONYL-2,2-DIMETHYL-AZIRIDIN-RHENIUM(I)]TETRAFLUOROBORAT (10)	213
6	ABKÜRZUNGEN	215
7	LITERATURVERZEICHNIS	216

1 Einleitung

Übergangsmetall-Komplexe mit *N*-Donoren besitzen wegen ihrer Stabilität, Vielzahl und großer Bedeutung eine lange Tradition.¹ Speziell Stickstoff lässt sich in zahlreiche anorganische und organische Systeme einbauen und an Übergangsmetalle koordinieren.² Stickstoff ist meist dreibindig und besitzt ein freies Elektronenpaar, so dass er als Lewis-Base mit Lewis-Säuren eine Komplexbindung eingehen kann. Dabei unterscheidet man einzähnige und mehrzähnige Liganden. Letztere lagern sich mit mehreren Donoratomen unter Ausbildung von Chelatkomplexen an ein Metallzentrum an. Beispiele hierfür sind Ethylendiamin (en), α,α' -Bipyridin (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) [2-zähnig], Diethylentriamin (dien) [3-zähnig], Triethylentetramin (trien), Bis(salicylat)-ethylenbis(imin) (salen), Porphin (por), Phthalocyanin (pc) [4-zähnig], Ethylendiamintetraacetat (EDTA) [6-zähnig], Kryptate C221 [7-zähnig] und Kryptate C222 [8-zähnig].³ Dabei handelt es sich auch zum Teil um Verbindungen, die sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoff-Donoren enthalten. Der einfachste Fall eines 2-zähnigen Liganden mit gemischten Donoren ist das 2-Amino-ethanol. Komplexe mit Aminoalkoholen werden in dieser Arbeit beschrieben.

β -Aminoalkohole sind jedoch auch Edukte für die Aziridin-Synthese. So kann man unter Wasserabspaltung nach verschiedenen Methoden⁴ den Ringschluss zu Aziridinen erreichen. Aziridine sind seit 1888 bekannt. Sie sind die kleinsten gesättigten, Stickstoff-haltigen Heterocyclen. Gabriel synthetisierte erstmals den Grundkörper, charakterisierte ihn jedoch irrtümlich als Vinylamin.⁵ Weitere Veröffentlichungen über 2-Methyl-aziridin folgten.⁶ Erst im Jahre 1901 konnte M. Marckwald schließlich die Dreiringstruktur von Aziridinen beweisen,⁷ woraufhin Gabriel seine Ergebnisse neu interpretieren musste.⁸

Aziridine sind als Antitumor-Pharmazeutika,⁹ Östrogen-Rezeptoren¹⁰ oder als Synthone in Peptid-Synthesen¹¹ von großem Interesse. Natürlich vorkommende Mitomycine¹² wurden abgewandelt und auf ihre Tumor-inhibierende Wirkung untersucht.^{9a,13} Abbildung 1 zeigt Mitomycin C, welches eines der wirksamsten Antitumor-Mittel in der klinischen Chemotherapie darstellt.¹²

Durch Copolymerisation von Aziridinen mit Kohlenmonoxid konnte erst kürzlich ein neuer Zugang zu Poly- β -peptiden gezeigt werden.¹⁴

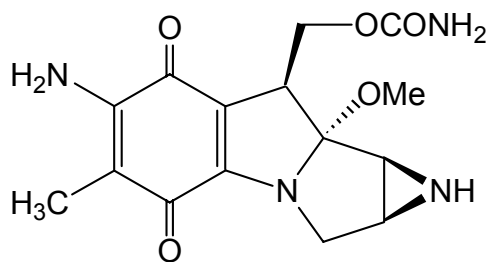


Abbildung 1: Mitomycin C, ein Arzneimittel auf Aziridinbasis

Als Ligand in der metallorganischen Chemie wurde Aziridin erst ab 1958 verwendet. Durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Aziridin (Az) erhielt Hieber¹⁵ durch Valenzdisproportionierung den Komplex $[\text{Co}(\text{Az})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. 1961 stellten Jackson *et al.*^{16,17} verschiedene Aziridin-Komplexe mit Cu-, Ni-, Co-, Mn- und Hg-Salzen her, die Fritz *et al.*¹⁸ IR-spektroskopisch charakterisierten. An einigen dieser Komplexe wurden auch UV-VIS Untersuchungen durchgeführt.^{19,20} 1966 folgten von Scherzer *et al.*²¹ einige Rhodium-Komplexe mit Aziridin. Bei all diesen Komplexen handelte es sich jedoch um kationische Komplexe, die durch Umsetzung einer wässrigen Metallsalzlösung mit Aziridin in der Kälte dargestellt wurden. Beck *et al.*²² gelang schließlich die Darstellung neutraler mono-, di- und trisubstituierter Aziridin-Komplexe unter Erhalt des Dreiringes durch Belichten der Hexacarbonyle von Cr, Mo und W sowie die Bildung neuer Aminoacyl-Chelat-Komplexe durch Umsetzung von Carbonylmetallhydriden mit Aziridinen unter Ringöffnung und „Insertion“ einer CO-Gruppe.^{23,24} Die Bildung dieser β -Aminoacyl-Chelat-Komplexe erfolgt unter asymmetrischer Induktion.^{25,26} Durch Umsetzung von kationischen Ethen-Komplexen mit Ammoniak gelang Knoth²⁷ und Guggenberger²⁸ *et al.* ebenfalls die Synthese von β -Aminoacyl-Chelat-Komplexen. Ein weiterer Zugang zu diesen Komplexen besteht in der Umsetzung von 2-Chlorethylaminen mit Carbonylmetallaten.²⁹

Angelici *et al.*³⁰ untersuchte schließlich die Reaktion von Aziridinen mit Pt(II)-nitrilen. Dabei kam es nicht wie bei isoelektronischen Carbonyl- und Isonitril-Komplexen³¹⁻³³ zu einer Ringöffnungsreaktion, sondern zur Bildung von Aziridino-Amidinen.

Durch oxidative Addition von Aziridinen an Ni(II)-Komplexe gelang G. L. Hillhouse *et al.* unter Ringöffnung die Darstellung von Nickel(II)-azametallacyclobutanen.³⁴

Weiterhin können sich in Gegenwart von Säuren oder Metallkationen unter „Dimerisierung“ von Aziridin *N*-(2-Aminoethyl)aziridin-Chelatkomplexe bilden.^{22,35} Beck *et al.*³⁶ berichteten über Chelatkomplexe, die durch Umsetzung von *L*-Aziridin-2-carboxylat mit Chlorverbrückten Übergangsmetall-Komplexen unter HCl-Eliminierung entstehen. Hierbei erfolgt

die Koordination zum einen über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und zum anderen über die Carboxylato-*O*-Funktion; der Aziridinring bleibt hierbei erhalten, was durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt wurde.

1996 stellte S. v. Beckerath³⁷ schließlich den einzähnig koordinierten Aziridin-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\overline{\text{N}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CH}_2}$ her und belegte durch eine Röntgenstrukturanalyse, dass auch hier der Dreiring am Komplex erhalten bleibt. Versuche, durch thermische Abspaltung von Ethen Nitren-Komplexe herzustellen, blieben allerdings erfolglos. Von S. v. Beckerath wurden noch weitere Aziridin-Komplexe hergestellt.

Neuerdings untersuchten Bonnet *et al.*³⁸ die Koordination von Aziridinen, die ungesättigte Substituenten wie z.B. Vinyl- oder Allylgruppen an einem *C*-Atom enthalten, an einen Palladium(II)-dichloro-Komplex.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden zweikernige Rhenium-Komplexe vorgestellt, die aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ und Aminoalkoholen entstehen; die β -Aminoalkohole sind Edukte für Aziridine. Bereits A. Werner, Pionier der Koordinationschemie, beschäftigte sich mit mehrkernigen Metallkomplexen, wie z. B. den in Abbildung 2 vorgestellten Zweikern-Komplex.³⁹ Die Mehrkernigkeit wurde durch Brückenliganden erzielt, direkte Metall-Metall-Bindungen lagen nicht vor. Man unterscheidet also klassische WERNER-Komplexe und Metallatom-Cluster, bei denen zwei oder mehr Metallatome außer an andere Nichtmetallatome auch untereinander gebunden sind.

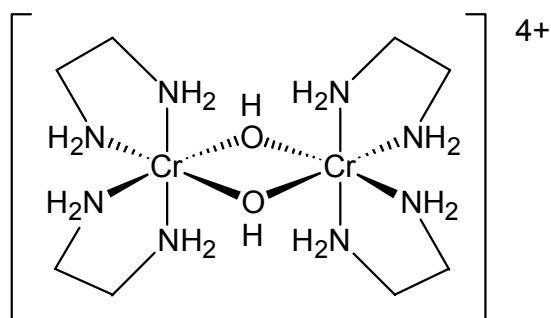


Abbildung 2: Klassischer Werner-Komplex

Metathese-Reaktionen von symmetrischen, Halogeno-verbrückten zweikernigen Komplexen wurden erst kürzlich von K. Severin untersucht.^{40,41} Die dabei entstehenden unsymmetrischen zweikernigen Komplexe sind als Precursor-Verbindungen für Katalysatoren von besonderem Interesse. So gehören Chlor-verbrückte Komplexe, in denen ein Cyclopentadienyl-Rhodium-Fragment an einen Ruthenium-Carben-Komplex gebunden ist, zu den besten Katalysatoren für die Olefin-Metathese.⁴²

2 Allgemeiner Teil

2.1 Mono-Aziridin-Komplexe

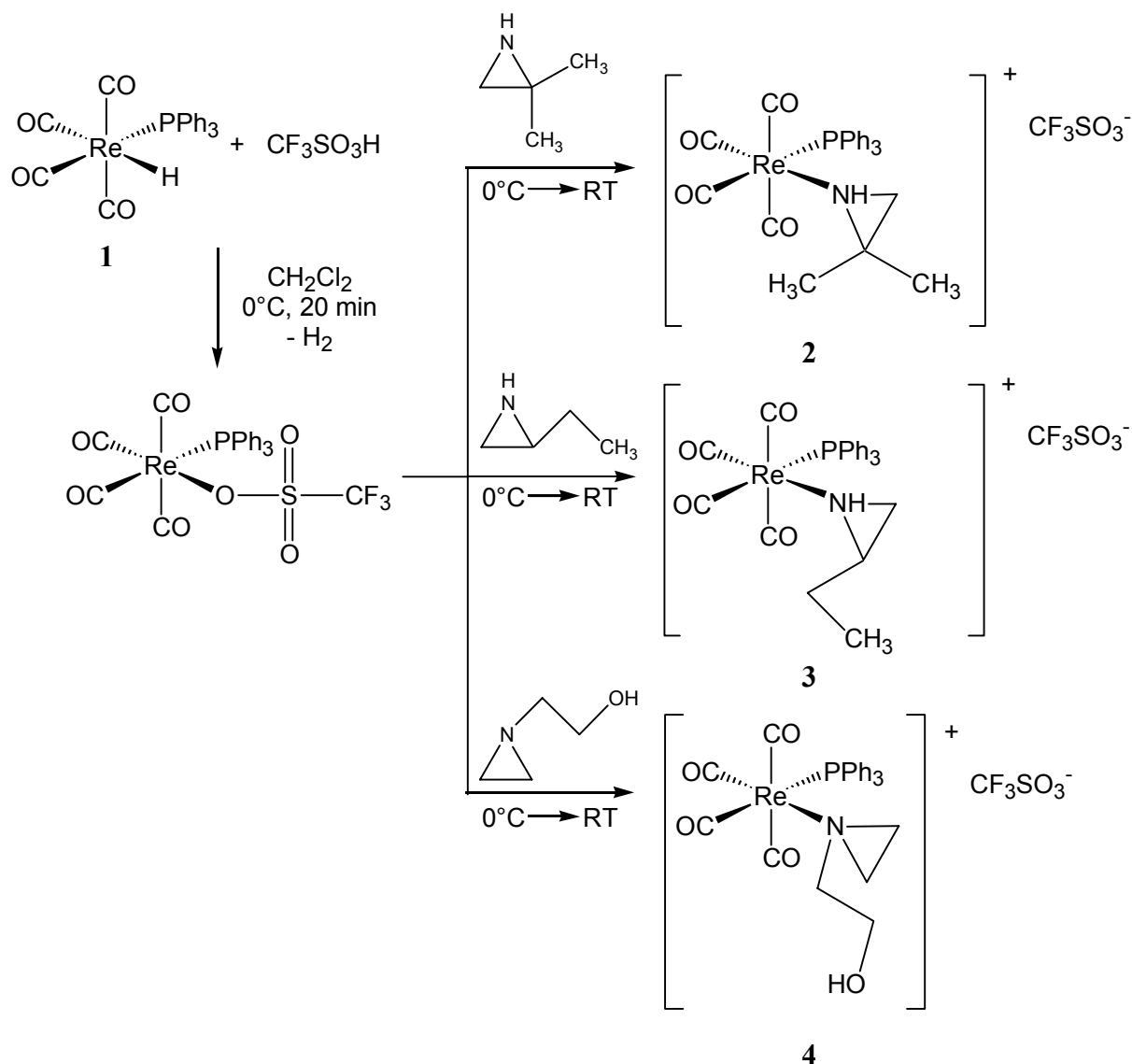
Zur Darstellung von Mono-Aziridin-Komplexen über Substitutionsreaktionen sind prinzipiell mehrere Wege denkbar. Dabei erzeugt man stets einen Komplex mit einem labil gebundenen Liganden und lässt diesen Komplex über eine Substitutionsreaktion mit einem Aziridin reagieren.

Im Folgenden werden Aziridin-Komplexe aus Hydrido-Komplexen durch Protonierung, aus Halogeno-Komplexen durch Dehalogenierung und aus Carbonyl-Komplexen durch photochemische CO-Abspaltung hergestellt und miteinander verglichen.

2.1.1 Darstellung von 2 - 4 durch Protonierung von Hydrido-Komplexen

Hydrido-Komplexe stellen einen guten Zugang zu Aziridin-Komplexen dar. Sie sind als Precursor von metallorganischen Lewis-Säuren anzusehen.⁴³ Durch Zugabe von geeigneten Säuren kann man das Hydrid leicht protonieren, wobei Wasserstoff entsteht, der aus dem Reaktionsgemisch rasch entweicht. Die entstehende starke Lewis-Säure kann dann mit Aziridinen weiter umgesetzt werden. Unter metallorganischen Lewis-Säuren versteht man Komplexverbindungen, die aus einem weichen Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe mit π -Akzeptorliganden (z.B. CO, PR₃, Cp) und einem harten, schwach koordinierenden Anion als gute Abgangsgruppe (z.B. BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, TfO⁻) zusammengesetzt sind.⁴³

Bei den folgenden Umsetzungen erzeugt man zuerst immer in der Kälte durch Protonierung des relativ stabilen Hydrido-Komplexes **1** die freie Lewis-Säure, welche sofort mit einem Äquivalent Aziridin zur Reaktion gebracht wird (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von **2** - **4** durch Protonierung von Hydrido-Komplexen

Durch Reaktion von **1** mit 2,2-Dimethylaziridin erhält man das Komplexsalz **2**; es ließ sich in Form von farblosen Einkristallen isolieren. Verbindung **2** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält; sie gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an. Das Rhenium-Zentralatom ist oktaedrisch von den Liganden umgeben, wobei das Aziridin *cis* zur PPh_3 -Gruppe koordiniert ist. Der Aziridin-Ring ist bei **2** um 40.9° und bei **3** um 47.3° zur Re-N-Bindungsachse abgewinkelt gebunden; der Stickstoff hat eine trigonal pyramidale Umgebung. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3 zusammengefasst.

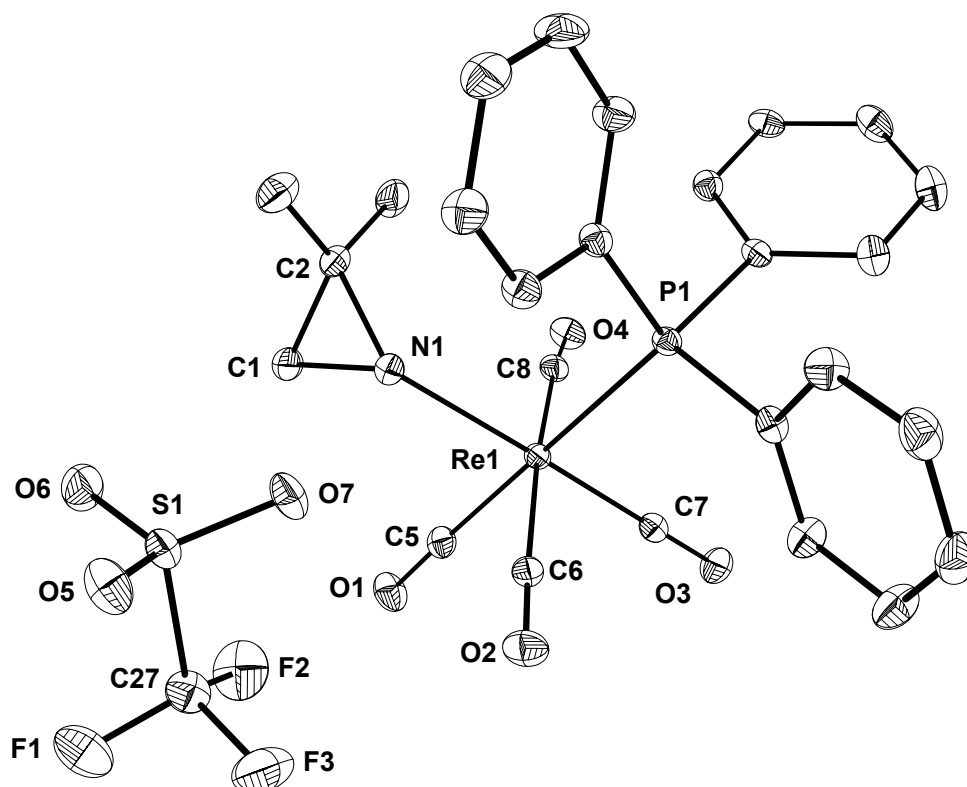


Abbildung 3: Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(7) 1.925(5), Re(1)-C(5) 1.977(5), Re(1)-C(8) 1.987(5), Re(1)-C(6) 2.019(5), Re(1)-N(1) 2.220(4), Re(1)-P(1) 2.4960(12), O(1)-C(5) 1.127(6), O(2)-C(6) 1.124(6), O(3)-C(7) 1.155(6), O(4)-C(8) 1.136(6), N(1)-C(1) 1.485(6), N(1)-C(2) 1.504(6), C(1)-C(2) 1.463(7), C(2)-C(3) 1.496(7), C(2)-C(4) 1.504(7); C(7)-Re(1)-C(5) 90.94(19), C(7)-Re(1)-C(8) 83.21(19), C(5)-Re(1)-C(8) 90.4(2), C(7)-Re(1)-C(6) 91.41(19), C(5)-Re(1)-C(6) 88.3(2), C(8)-Re(1)-C(6) 174.44(19), C(7)-Re(1)-N(1) 177.63(18), C(5)-Re(1)-N(1) 86.93(17), C(8)-Re(1)-N(1) 95.76(18), C(6)-Re(1)-N(1) 89.57(17), C(7)-Re(1)-P(1) 91.27(14), C(5)-Re(1)-P(1) 174.86(14), C(8)-Re(1)-P(1) 94.50(14), C(6)-Re(1)-P(1) 86.98(14), N(1)-Re(1)-P(1) 90.94(11), C(1)-N(1)-C(2) 58.6(3), C(1)-N(1)-Re(1) 125.8(4), C(2)-N(1)-Re(1) 137.1(3), C(2)-C(1)-N(1) 61.3(3), C(1)-C(2)-C(3) 118.7(5), C(1)-C(2)-N(1) 60.1(3), C(3)-C(2)-N(1) 115.9(4), C(1)-C(2)-C(4) 118.3(5), C(3)-C(2)-C(4) 115.6(5), N(1)-C(2)-C(4) 116.7(4), O(1)-C(5)-Re(1) 175.2(4), O(2)-C(6)-Re(1) 174.6(4), O(3)-C(7)-Re(1) 176.0(4), O(4)-C(8)-Re(1) 171.9(4).

Analog erfolgt die Umsetzung von **1** mit 2-Ethylaziridin zum Komplexsalz **3**. Auch hier gelang es, das Produkt zu kristallisieren und von einem Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse anzufertigen (Abbildung 4). **3** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält; sie gehört der Raumgruppe *Cc* an.

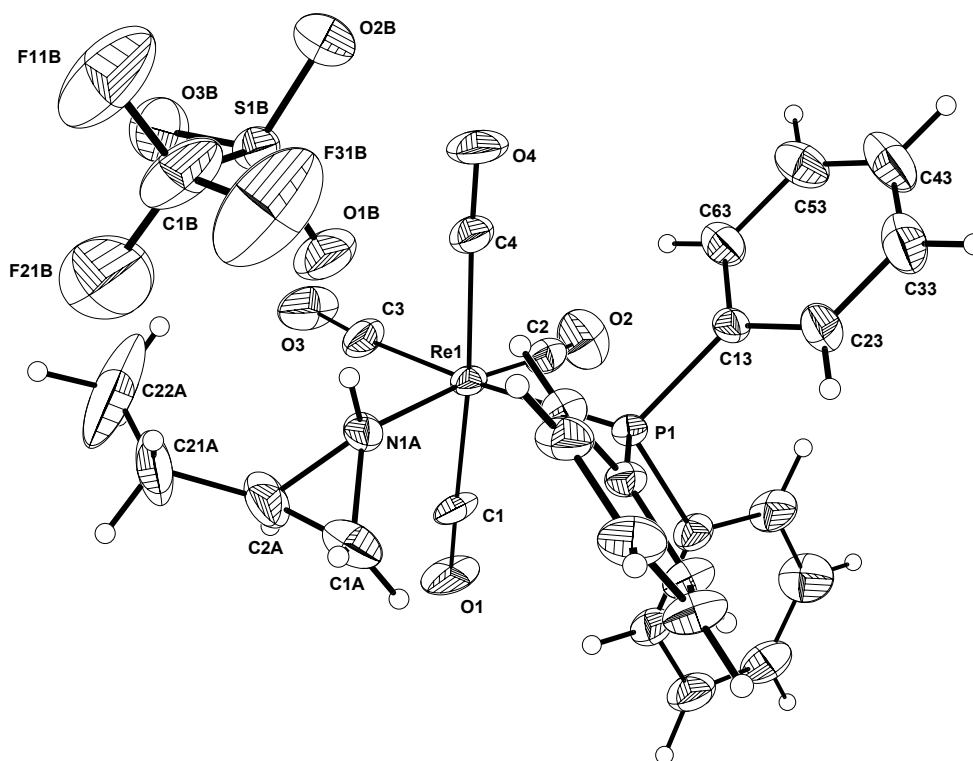


Abbildung 4: Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(2) 1.874(18), Re-C(3) 1.951(13), Re-C(1) 1.97(2), Re-C(4) 2.04(2), Re-N(1A) 2.179(11), Re-P 2.483(3), N(1A)-C(1A) 1.47(2), N(1A)-C(2A) 1.497(16), C(1A)-C(2A) 1.44(3), C(2A)-C(21A) 1.47(3), C(21A)-C(22A) 1.37(7), C(1)-O(1) 1.10(3), C(2)-O(2) 1.15(2), C(3)-O(3) 1.134(17), C(4)-O(4) 1.13(3); C(2)-Re-C(3) 88.2(7), C(2)-Re-C(1) 85.7(7), C(3)-Re-C(1) 89.6(7), C(2)-Re-C(4) 96.2(7), C(3)-Re-C(4) 86.5(8), C(1)-Re-C(4) 175.6(11), C(2)-Re-N(1A) 174.1(6), C(3)-Re-N(1A) 92.3(7), C(1)-Re-N(1A) 88.4(6), C(4)-Re-N(1A) 89.7(6), C(2)-Re-P 87.6(4), C(3)-Re-P 175.0(6), C(1)-Re-P 92.9(5), C(4)-Re-P 91.2(7), N(1A)-Re-P 92.1(3), C(1A)-N(1A)-C(2A) 57.9(12), C(1A)-N(1A)-Re 127.6(10), C(2A)-N(1A)-Re 125.3(10), C(2A)-C(1A)-N(1A) 62.0(12), C(1A)-C(2A)-C(21A) 126(3), C(1A)-C(2A)-N(1A) 60.1(10), C(21A)-C(2A)-N(1A) 120.8(17), C(22A)-C(21A)-C(2A) 114(3), O(1)-C(1)-Re 179(2), O(2)-C(2)-Re 175.7(15), O(3)-C(3)-Re 174.1(14), O(4)-C(4)-Re 175.8(17) C(13)-P-C(11) 100.3(5).

Auch *N*-substituierte Aziridine lassen sich auf diese Art und Weise umsetzen. Reaktion von **1** mit *N*-Hydroxyethylaziridin liefert das Komplexsalz **4** als farbloses Pulver.

Die Verbindungen **2** - **4** sind farblos und nur wenig empfindlich gegenüber Luft. Sie sind in Lösungsmitteln wie Aceton, Dichlormethan oder Chloroform leicht löslich, in unpolaren Solventien wie Pentan, Hexan sind sie unlöslich.

2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung von **2** - **4**

Die Verbindungen **2** - **4** wurden spektroskopisch charakterisiert und miteinander verglichen. In Tabelle 1 sind die NMR-spektroskopischen Daten zusammengefasst. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen des Edukts **1** mit denen der Produkte **2** - **4** im ³¹P-NMR Spektrum, so realisiert man eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld. Da Aziridine gute σ-Donoren sind, wird das System elektronenreicher, was zu dieser Hochfeldverschiebung führt.

Tabelle 1: NMR-Verschiebungen der Komplexe **1** - **4** [ppm]

Verbindung	¹ H-NMR		³¹ P-NMR
	δ Az-CH ₂	δ N-H	δ PPh ₃
HRe(PPh ₃)(CO) ₄ (1) ^{a)}	---	---	16.26
[Re(PPh ₃)(CO) ₄ (HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂)] TfO (2) ^{a)}	1.36 / 2.42	3.55	11.75
[Re(PPh ₃)(CO) ₄ (HN-CH(Et)-CH ₂)] TfO (3) ^{b)}	1.92 / 2.42	3.14	12.43
[Re(PPh ₃)(CO) ₄ (N(CH ₂ CH ₂ OH)-CH ₂ -CH ₂)] TfO (4) ^{b)}	1.95 / 2.32	---	11.68

^{a)} in C₆D₆, ^{b)} in [D₆]-Aceton

Auch ein Vergleich der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum ist von Interesse. Mit Hilfe der ν(C=O)-Banden kann man wertvolle Aussagen über die elektronische und molekulare Struktur einer Carbonyl-Verbindung treffen. So erhält man aus den Daten vergleichbarer Verbindungen Aussagen über die Donorstärken von Liganden. In Tabelle 2 sind die CO-Valenzschwingungen der Verbindungen **1** - **4** vergleichend zusammengefasst. Die Verbindungen **1** - **4** besitzen C_s-Symmetrie. Somit ergibt sich für diesen Strukturtyp die reduzierbare Darstellung der CO-Valenzschwingungen Γ_r:

C _s	E	σ _h
Γ _r (val)(CO)	4	2

Durch Ausreduzieren erhält man die irreduzible Darstellung $\Gamma_{i(\text{val})}(\text{IR}) = 3 A' + A''$. Man erwartet also für die Carbonylverbindungen **1** - **4** vier IR-aktive Schwingungen der Rassen $3 A' + A''$, welche auch beobachtet werden.

Tabelle 2: IR-Frequenzen der Verbindungen **1** - **4** in CH_2Cl_2

Verbindung	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$			
	A'	A'	A'	A''
$\text{HRe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4$ (1)	2081.0	1987.0	1972.0	1956.0
$[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4(\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2)] \text{ TfO}$ (2)	2116.0	2027.2	2005.4	1967.9
$[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4(\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2)] \text{ TfO}$ (3)	2114.9	2028.8	2005.9	1971.4
$[\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2)] \text{ TfO}$ (4)	2118.3	2017.3	1962.0	1901.8

Die IR-Messungen zeigen, dass der Hydrido-Komplex **1** die niedrigsten Wellenzahlen besitzt. Dies liegt daran, dass **1** ungeladen ist und so dem Metall ausreichend Elektronen für eine Rückbindung zum CO-Liganden zur Verfügung stehen. Die Rückbindung erfolgt beim CO-Liganden in π^* -Orbitale, wodurch es zu einer Schwächung der CO-Bindung und somit zu einer Erniedrigung der Valenzfrequenzen kommt. Protoniert man den Hydrido-Komplex, so erhält man eine Elektronenmangelverbindung; es steht kaum Ladung für eine Rückbindung zum CO-Liganden zur Verfügung. Setzt man nun diese Lewis-Säure weiter mit Donoren um, so bleibt zwar die positive Ladung im Komplex erhalten, wird aber durch die σ -Donor-Liganden mehr oder weniger stark abgeschwächt. Somit resultiert bei den Komplex-Salzen **2** - **4** im Vergleich zum Edukt **1** insgesamt eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Vergleicht man die Komplexe **2** - **4** untereinander, so stellt man bei **4** eine deutliche Verschiebung von zwei CO-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen fest. Somit steht bei **4** infolge des *N*-substituierten Aziridins mehr Ladung für eine π^* -Rückbindung zur Verfügung, was zu einer Schwächung der CO-Bindung führt. *N*-Hydroxyethylaziridin hat also bessere σ -Donor-Eigenschaften als 2,2-Dimethyl- oder 2-Ethyl-aziridin.

Einen Vergleich der wichtigsten Bindungslängen von **2** und **3** zeigt Tabelle 3. Wie man deutlich erkennen kann, ist die Re-C-Bindung in *trans*-Position zum Aziridin kürzer als die übrigen Re-C-Bindungen. Dies liegt an der Rückbindung vom Metall zur CO-Gruppe, die besonders in *trans*-Stellung zum Donor groß ist. Als Folge der Rückbindung ist die CO-Bindung

geschwächt, was man auch hier an den etwas längeren C-O Bindungsabständen erkennen kann.

Tabelle 3: Vergleich wichtiger Bindungslängen von **2** und **3**

Abstand [Å]	[Re](HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂)] (2)	[Re](HN-CH(Et)-CH ₂)] (3)
Re-N	2.220	2.179
Re-P	2.496	2.483
Re-C / C-O (<i>trans</i> -Az)	1.925 / 1.155	1.874 / 1.15
Re-C / C-O (<i>trans</i> -PPh ₃)	1.977 / 1.127	1.951 / 1.134
Re-C / C-O (<i>trans</i> -CO)	1.987 / 1.136	1.97 / 1.10
Re-C / C-O (<i>trans</i> -CO)	2.019 / 1.124	2.04 / 1.13

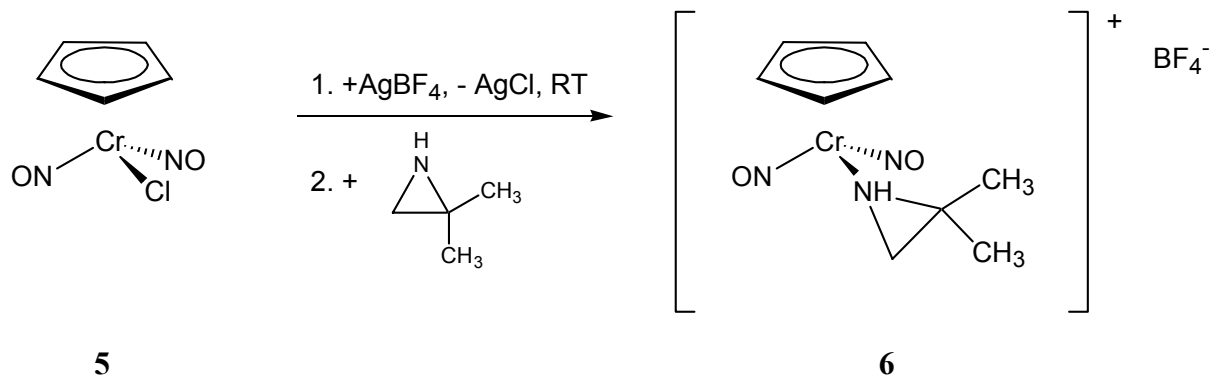
[Re] = [Re(PPh₃)(CO)₄]TfO

2.1.3 Darstellung durch Dehalogenierung mit Ag-Salzen

Einen weiteren Zugang zu Aziridin-Komplexen stellen Halogeno-Komplexe dar. Mit Hilfe von Silbersalzen lässt sich das Halogen als Silberhalogenid leicht abspalten. Man erhält eine metallorganische Lewis-Säure, die das Aziridin sofort addiert.

2.1.3.1 Darstellung der Salze **6**, **7**, **8** und **10**

Rührt man **5** in CH₂Cl₂ mit einem leichten Überschuss an AgBF₄, so fällt langsam Silberchlorid aus. Nach ca. 15 min ist die Reaktion beendet, das Silberchlorid wird abgetrennt und die Lösung mit 2,2-Dimethylaziridin versetzt. Man erhält in guter Ausbeute **6** (Schema 2), welches sich in Form eines dunkelgrünen Pulvers isolieren lässt.



Schema 2: Darstellung von **6** aus **5**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **6** in Chloroform kristallisiert die Verbindung in Form von dunkelgrünen Prismen aus, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte (Abbildung 5). Das Komplexsalz **6** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten; es gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an.

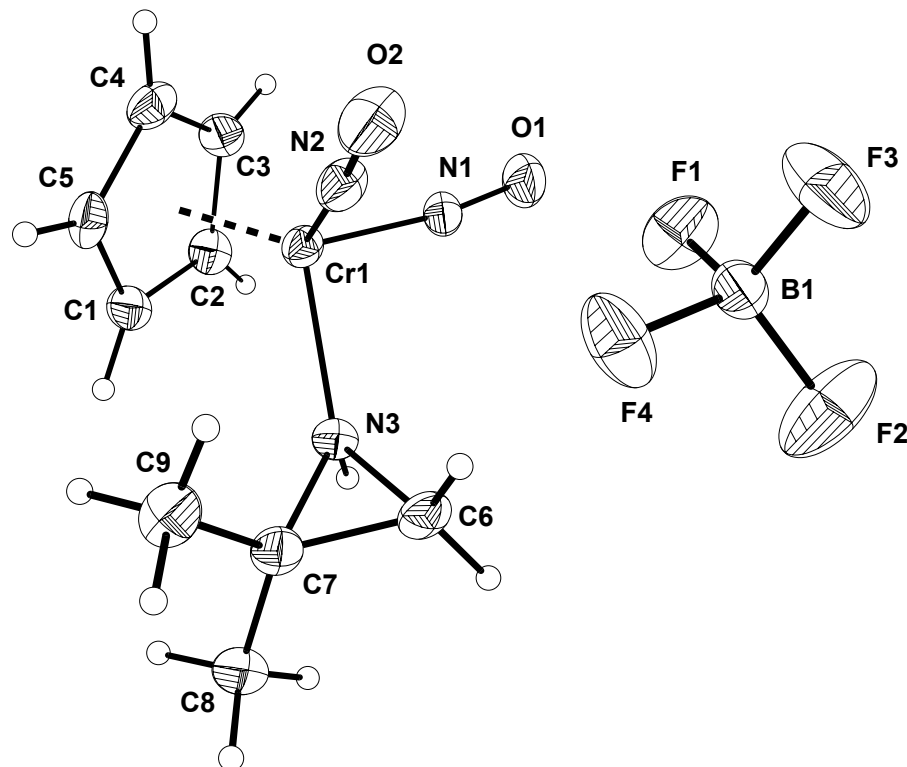
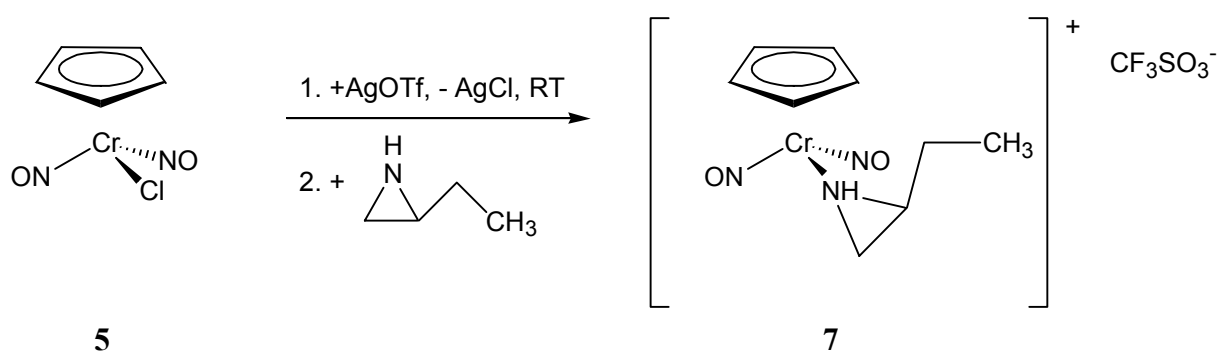


Abbildung 5: Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Cr(1)-N(1) 1.706(4), Cr(1)-N(2) 1.721(4), Cr(1)-N(3) 2.051(3), Cr(1)-C(3) 2.192(4), Cr(1)-C(4) 2.194(4), Cr(1)-C(2) 2.209(4), Cr(1)-C(5) 2.225(4), Cr(1)-C(1) 2.233(4), O(1)-N(1) 1.176(5), O(2)-N(2) 1.159(4), N(3)-C(7) 1.497(5), N(3)-C(6) 1.513(5), C(6)-C(7)

1.487(6), C(7)-C(9) 1.500(6), C(7)-C(8) 1.517(6); N(1)-Cr(1)-N(2) 94.44(19), N(1)-Cr(1)-N(3) 96.47(15), N(2)-Cr(1)-N(3) 100.18(16), O(1)-N(1)-Cr(1) 171.1(3), O(2)-N(2)-Cr(1) 171.9(4), C(7)-N(3)-C(6) 59.2(3), C(7)-N(3)-Cr(1) 131.4(3), C(6)-N(3)-Cr(1) 126.4(3), C(7)-C(6)-N(3) 59.9(3), C(6)-C(7)-N(3) 60.9(3), C(6)-C(7)-C(9) 119.6(4), N(3)-C(7)-C(9) 118.0(4), C(6)-C(7)-C(8) 118.9(4), N(3)-C(7)-C(8) 114.5(4), C(9)-C(7)-C(8) 114.3(4).

Das Chrom-Zentrum ist in Verbindung **6** pseudo-tetraedrisch konfiguriert. Auch der Stickstoff ist trigonal pyramidal, wodurch eine Abwinkelung des Aziridin-Rings zur Cr-N-Bindungsachse resultiert.

Statt AgBF_4 lässt sich auch Silbertrifluormethansulfonat sehr gut zum Dehalogenieren verwenden. Im Folgenden wird **5** mit AgOTf dehalogeniert und die entstehende Lewis-Säure sofort mit 2-Ethylaziridin weiter zum Komplexsalz **7** umgesetzt (Schema 3).



Schema 3: Darstellung von **7** aus **5**

Auch hier konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse zur Molekülstruktur in Abbildung 6 führt. Verbindung **7** kristallisiert in Form von dunkelgrünen Prismen in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe Cc an.

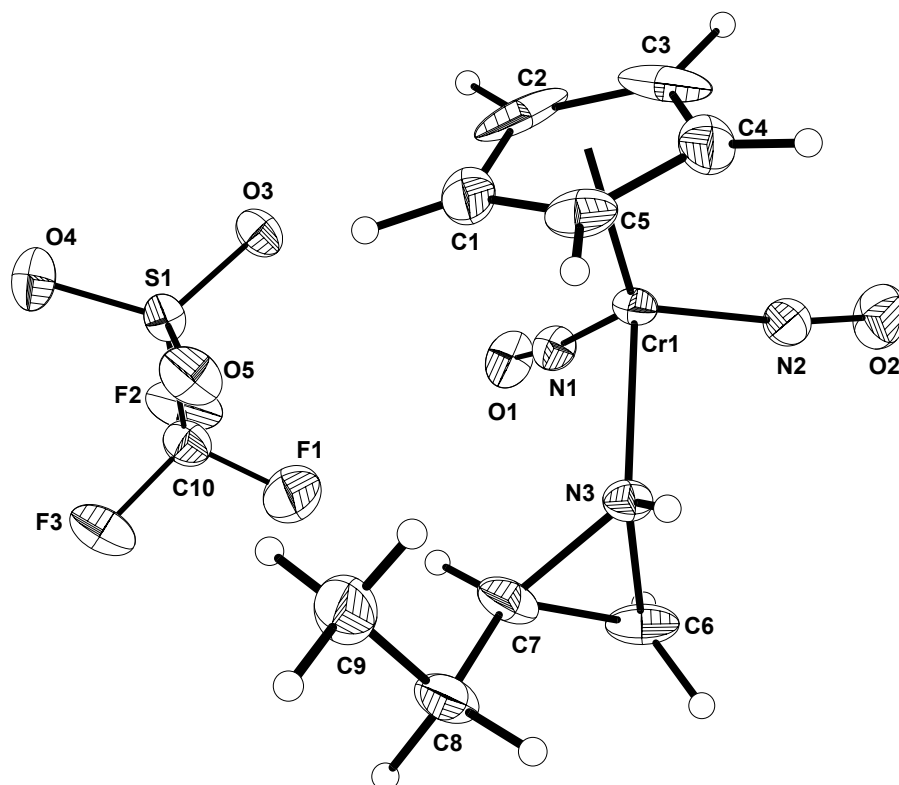
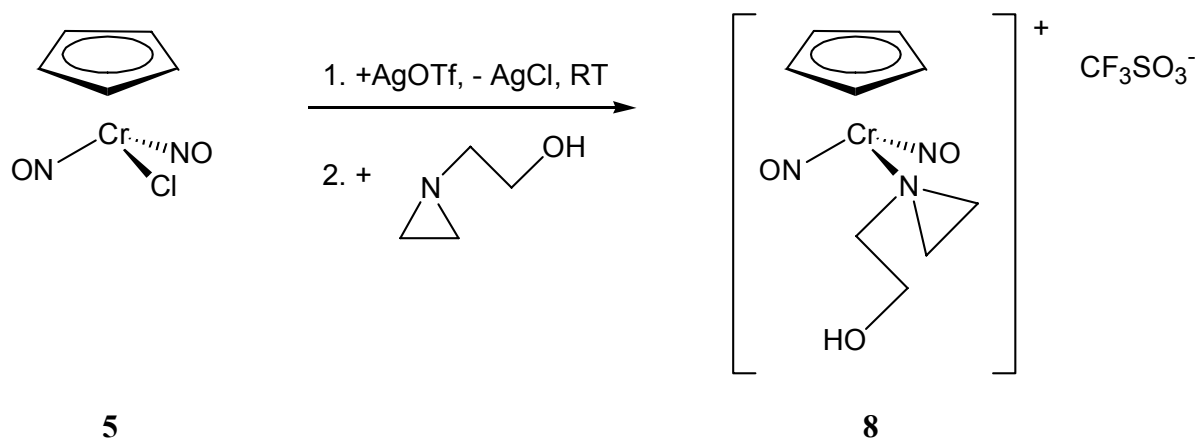


Abbildung 6: Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Cr(1)-N(1) 1.720(3), Cr(1)-N(2) 1.728(4), Cr(1)-N(3) 2.037(3), Cr(1)-C(3) 2.164(5), Cr(1)-C(2) 2.169(5), Cr(1)-C(4) 2.198(4), Cr(1)-C(1) 2.203(5), Cr(1)-C(5) 2.234(4), O(1)-N(1) 1.161(4), O(2)-N(2) 1.161(4), N(3)-C(6) 1.477(5), N(3)-C(7) 1.481(5), C(6)-C(7) 1.456(7), C(7)-C(8) 1.510(6), C(8)-C(9) 1.516(7); N(1)-Cr(1)-N(2) 92.85(16), N(1)-Cr(1)-N(3) 98.30(14), N(2)-Cr(1)-N(3) 98.46(15), O(1)-N(1)-Cr(1) 172.1(3), O(2)-N(2)-Cr(1) 171.6(4), C(6)-N(3)-C(7) 59.0(3), C(6)-N(3)-Cr(1) 123.2(2), C(7)-N(3)-Cr(1) 125.4(2), C(7)-C(6)-N(3) 60.6(3), C(6)-C(7)-N(3) 60.4(3), C(6)-C(7)-C(8) 122.2(4), N(3)-C(7)-C(8) 118.9(3), C(7)-C(8)-C(9) 113.4(4).

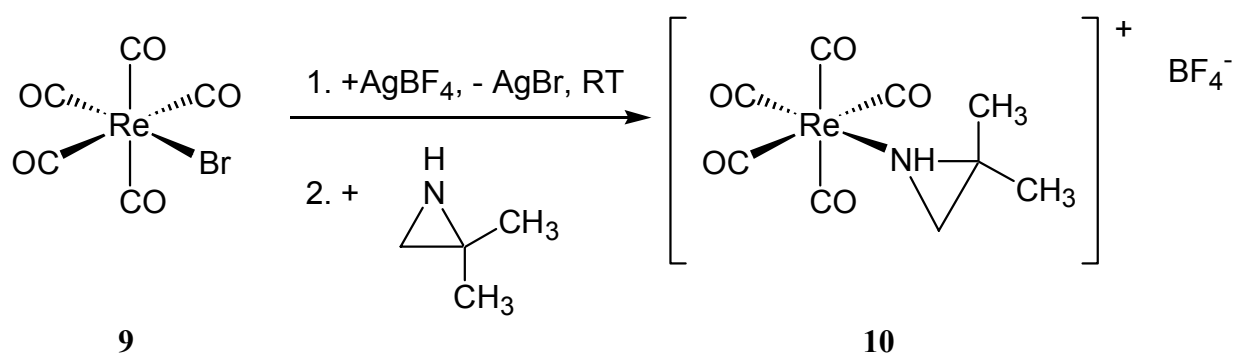
Die Reaktion mit einem *N*-substituierten Aziridin gelingt ebenfalls. **5** wird abermals mit AgOTf dehalogeniert und mit *N*-Hydroxyethylaziridin zu **8** umgesetzt (Schema 4).



Schema 4: Darstellung von **8** aus **5**

Die Salze **6** - **8** sind intensiv dunkelgrün gefärbt und lösen sich gut in polaren Solventien wie Chloroform, Aceton oder Dichlormethan. Sie sind relativ stabil und lassen sich unter Argon längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Ein reines Carbonylderivat, das sich ebenfalls zum Dehalogenieren gut eignet, ist der Bromo-Komplex $(\text{CO})_5\text{ReBr}$ (**9**). Da das Löslichkeitsprodukt des bei der Reaktion von **9** mit AgBF_4 gebildeten Silberbromids ($K_L = 6.3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) um über zwei Größenordnungen kleiner als das von Silberchlorid ($K_L = 1.61 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) ist,⁴⁴ sollte die Reaktion leichter als bei Chloro-Komplexen erfolgen.



Schema 5: Darstellung von **10** aus **9**

10 fällt als farbloses Pulver an, welches sich gut in Dichlormethan, Aceton oder Chloroform löst.

Die Reinheit von **10** wurde hier zusätzlich noch mit einem Pulverdiffraktogramm überprüft, welches in Abbildung 7 dargestellt ist. Sämtliche Reflexe konnten indiziert werden. Verbindung **10** kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle und gehört der Raumgruppe $P2_12_12_1$ an. Der Versuch, aus den Pulverdaten die Molekülstruktur von **10** zu lösen, scheiterte, da die Anzahl der Atome in Verbindung **10** hierfür zu groß war.

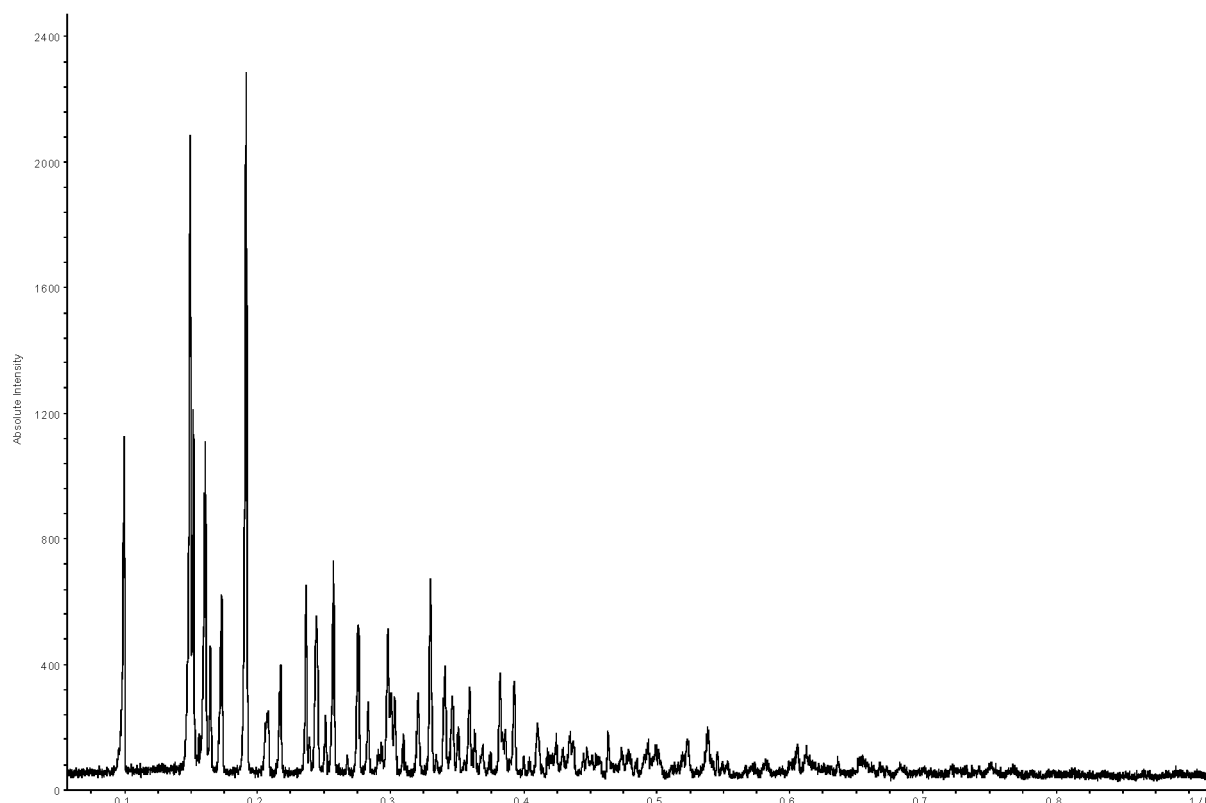


Abbildung 7: Pulverdiffraktogramm von **10**. Elementarzelle: $a = 13.2014(22) \text{ \AA}$, $b = 15.586(3) \text{ \AA}$, $c = 7.0536(14) \text{ \AA}$, $V = 1451.3(7) \text{ \AA}^3$

2.1.3.2 Spektroskopische Charakterisierung der Salze **6**, **7**, **8** und **10**

Die Verbindungen **6** - **8** unterscheiden sich nur im koordinierten Aziridin und lassen sich daher gut miteinander vergleichen. Im IR-Spektrum stellen die NO-Valenzschwingungen ähnlich wie die CO-Valenzschwingungen Sonden dar und geben Auskunft über die elektronische und molekulare Struktur einer Verbindung. Die NO-Valenzschwingungen des Edukts **5**, der durch Dehalogenierung gebildeten metallorganischen Lewis-Säure $[\text{CpCr}(\text{NO})_2] \text{ TfO}$ (**5'**) und der Verbindungen **6** - **8** sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: IR-Frequenzen der Verbindungen **5** - **8** in CH₂Cl₂

Verbindung		ν (NO) [cm ⁻¹]	
CpCr(NO) ₂ Cl	(5)	1817.0	1710.0
[CpCr(NO) ₂] TfO	(5')	1837.0	1731.0
[CpCr(NO) ₂ ($\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2}$)] BF ₄	(6)	1825.6	1723.8
[CpCr(NO) ₂ ($\overline{\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2}$)] TfO	(7)	1826.3	1723.9
[CpCr(NO) ₂ ($\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$)] TfO	(8)	1819.2	1726.1

Da Komplex **5'** eine positive Ladung trägt ist die Rückbindung vom Metall zum NO geschwächt und die NO-Valenzschwingung erhöht sich um ca. 20 Wellenzahlen im Vergleich zu **5**. Durch Koordination eines Aziridin-Liganden verschieben sich die NO-Valenzschwingungen in **6** - **8** wieder zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Verbindungen **5** - **8** besitzen C_s-Symmetrie. Man erwartet zwei IR-aktive $\nu(\text{NO})$ der Rassen A' + A''.

Verbindung **10** besitzt C_{4v}-Symmetrie und somit sollte man drei CO-Valenzschwingungen der Rassen 2A₁ + E beobachten. Man findet hier allerdings noch eine schwächere vierte Valenzschwingung der Rasse B₁, die normalerweise IR-verboten ist und nur im RAMAN-Spektrum auftritt. Durch Verzerrung wird dieses Verbot aber aufgeweicht. Diese eigentlich IR-verbotene Bande wurde bei ähnlichen Verbindungen auch schon von Beck *et al.*²² beobachtet und tritt auch bei analogen Amin-Metall-Komplexen vom Typ M(CO)₅L auf.⁴⁵ Tabelle 5 zeigt die CO-Valenzschwingungen von **10**.

Tabelle 5: IR-Frequenzen der Verbindung **10** in CH₂Cl₂

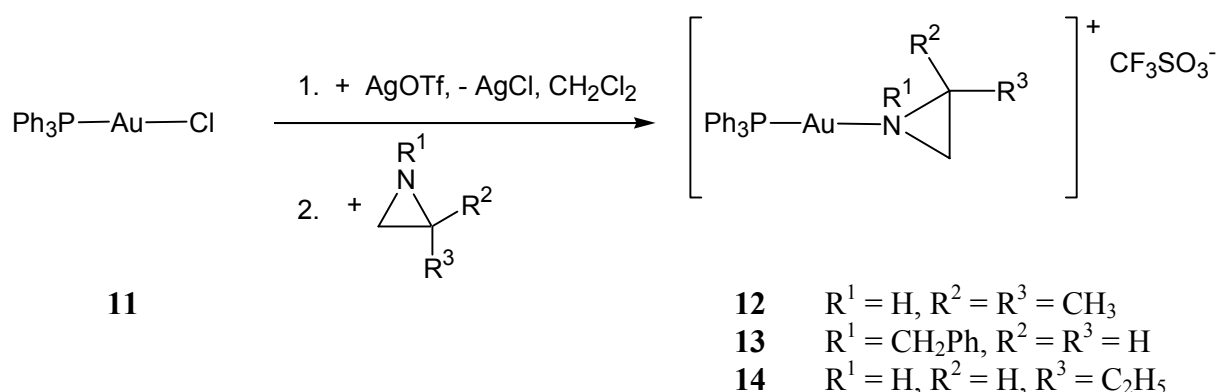
Verbindung	ν (CO) [cm ⁻¹]				
	A ₁	B ₁	E	A ₁	
[Re(CO) ₅ ($\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2}$)] BF ₄	(10)	2163.2	2101.2	2053.9	2013.7

2.1.3.3 Darstellung der Gold-Komplexe 12 - 15

In der Katalyse organischer Reaktionen gewinnt Gold immer mehr an Bedeutung.⁴⁶ Lange Zeit jedoch führte Gold ein Schattendasein in der Katalysatorforschung, da es als zu teuer und inert galt.⁴⁷ Vor allem bei Umsetzungen mit Nichtmetallen wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff erwies es sich als außerordentlich reaktionsträge.⁴⁸ Durch Erfolge in der heterogenen Katalyse, die auch von wirtschaftlicher Bedeutung sind, hat sich diese Einschätzung grundlegend geändert.⁴⁹ Hashmi *et al.* berichtet neuerdings über mechanistische Untersuchungen zu Gold-katalysierten Cycloisomerisierungen unter C-C-Bindungsknüpfung⁵⁰ sowie über die Anwendung von Gold-Katalysatoren in der Aren-Synthese.⁵¹

Im Folgenden sollen nun einige neue Gold-Aziridin-Komplexe hergestellt und beschrieben werden. Da Gold edler als Silber ist, kann es bei der Dehalogenierungsreaktion mit Silbersalzen zu keinerlei Redoxreaktionen kommen. Daher eignen sich phosphansubstituierte Halogeno-Gold-Komplexe besonders gut für Dehalogenierungsreaktionen mit Silbersalzen.

Dehalogeniert man **11** in CH_2Cl_2 mit AgOTf unter Silberchloridabspaltung, so erhält man eine Lewis-Säure, die mit einer Reihe von Aziridinen zur Reaktion gebracht werden kann (Schema 6).



Schema 6: Darstellung von **12** - **14** durch Dehalogenierung von **11**

Mit 2,2-Dimethylaziridin bildet sich analysenrein das Komplexsalz **12**, wobei für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Verbindung **12** kristallisiert in Form von farblosen Plättchen in einer triklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe $\bar{P}1$ an. Die Liganden sind annähernd linear an Gold koordiniert. Der Aziridin-Stickstoff bindet über sein freies Elektronenpaar an Gold, wodurch auch hier das Aziridin von der Au-N-Bindungsachse abknickt. Abbildung 8 zeigt die Molekülstruktur von **12** im Kristall.

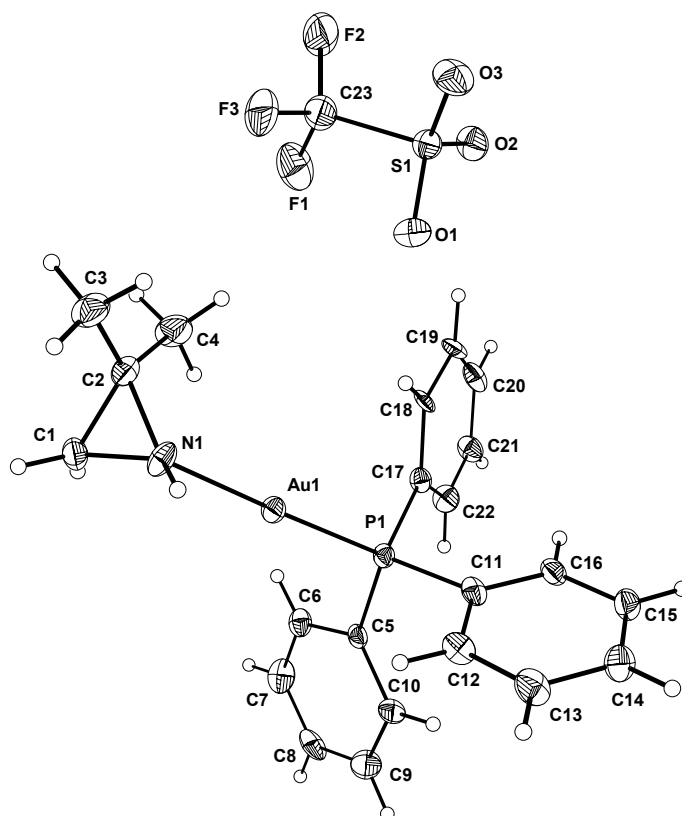
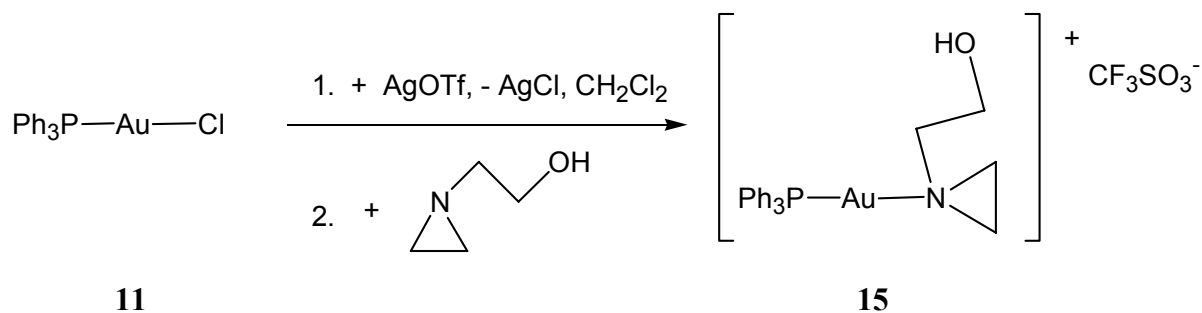


Abbildung 8: Molekülstruktur von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Au(1)-N(1) 2.118(6), Au(1)-P(1) 2.278(2), N(1)-C(2) 1.513(10), N(1)-C(1) 1.540(12), C(1)-C(2) 1.542(14), C(2)-C(4) 1.517(12), C(2)-C(3) 1.531(12); N(1)-Au(1)-P(1) 178.4(2), C(2)-N(1)-C(1) 60.7(6), C(2)-N(1)-Au(1) 122.6(5), C(1)-N(1)-Au(1) 122.7(5), N(1)-C(1)-C(2) 58.8(6), N(1)-C(2)-C(4) 115.3(6), N(1)-C(2)-C(3) 114.0(7), C(4)-C(2)-C(3) 117.9(10), N(1)-C(2)-C(1) 60.5(6), C(4)-C(2)-C(1) 117.7(8), C(3)-C(2)-C(1) 118.3(8).

Das 2-Ethyl-Derivat **14** erhält man durch Reaktion von **11** mit 2-Ethylaziridin. Auch *N*-substituierte Aziridine können an das Ph₃PAu-Komplexfragment koordiniert werden. Reaktion von **11** mit *N*-Benzylaziridin liefert das Komplexsalz **13**.

N-Hydroxyethylaziridin stellt ein interessantes Aziridin dar, da es über zwei Donorzentren verfügt und somit als zweizähniger Chelatligand fungieren kann. Meist beobachtet man jedoch nur eine Koordination über den Aziridin-Stickstoff, so auch bei der Reaktion mit **11** zum Komplexsalz **15** (Schema 7).



Schema 7: Darstellung von **15** durch Dehalogenierung von **11**

Die Struktur von **15** kann wieder mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abbildung 9). **15** bildet farblose Prismen, die in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten kristallisieren und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an.

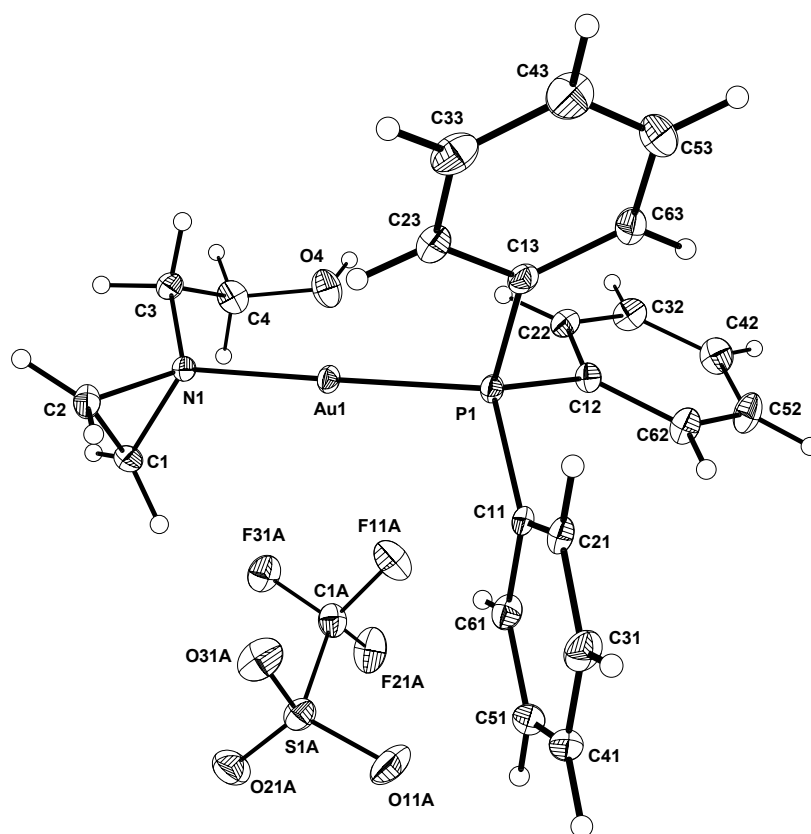


Abbildung 9: Molekülstruktur von **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Au-N 2.090(6), Au-P 2.2327(17), N-C(3) 1.475(6), N-C(1) 1.485(7), N-C(2) 1.494(7), C(1)-C(2) 1.467(7), C(3)-C(4) 1.489(7), C(4)-O(4) 1.420(6); N-Au-P 177.25(14), C(3)-N-C(1) 113.8(5), C(3)-N-C(2) 114.4(5), C(1)-N-C(2) 59.0(3), C(3)-N-Au 117.3(3),

C(1)-N-Au 121.5(3), C(2)-N-Au 117.8(3), C(2)-C(1)-N 60.8(4), C(1)-C(2)-N 60.2(3), N-C(3)-C(4) 112.8(5), O(4)-C(4)-C(3) 111.6(4).

Die Verbindungen **12** - **15** liegen in Form von farblosen Pulvern vor, die sich leicht in polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan lösen. Sie sind unter Luft- und Lichtausschluss beliebig lange lagerbar. Lösungen von **12** - **15** zersetzen sich unter Lichteinfluss langsam.

2.1.3.4 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **12** - **15**

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **12** - **15** werden miteinander verglichen. Es ist vor allem interessant, welchen Einfluss die Aziridin-Variation auf den *trans*-ständigen Triphenylphosphan-Liganden ausübt. Tabelle 6 zeigt einen Vergleich der NMR-Daten.

Tabelle 6: NMR-spektroskopischer Vergleich von **12** - **15** in [D₆]-Aceton [ppm]

Verbindung	¹ H-NMR		³¹ P-NMR
	δ Az-CH ₂	δ N-H	δ PPh ₃
[(Ph ₃ P)Au($\overbrace{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2}$) TfO] (12)	2.61	4.43	31.16
[(Ph ₃ P)Au($\overbrace{\text{N(CH}_2\text{Ph)-CH}_2\text{-CH}_2}$) TfO] (13)	2.92 / 3.14	---	30.18
[(Ph ₃ P)Au($\overbrace{\text{HN-CH(Et)-CH}_2}$) TfO] (14)	2.47 / 2.71	4.62	31.21
[(Ph ₃ P)Au($\overbrace{\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2}$) TfO] (15)	2.55 / 3.04	---	29.99

Wie man deutlich im ³¹P-NMR-Spektrum erkennen kann, kommt es bei Koordination der *N*-substituierten Aziridine zu einer leichten Hochfeldverschiebung des Signals für die PPh₃-Gruppe um ca. 1 ppm. Das bedeutet, dass die Substituenten am Stickstoff die Elektronendichte dort erhöhen und somit die Donorwirkung des Stickstoffs verbessern.

Einen Vergleich der Bindungslängen von **12** und **15** zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7: Vergleich wichtiger Bindungslängen von **12** und **15**

Abstand [Å]	[Au](HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂) (12)	[Au](N(CH ₂ CH ₂ OH)-CH ₂ -CH ₂) (15)
Au-N	2.118	2.090
Au-P	2.278	2.2327
N-C (Az)	1.540 / 1.513	1.485 / 1.494
C-C (Az)	1.542	1.467

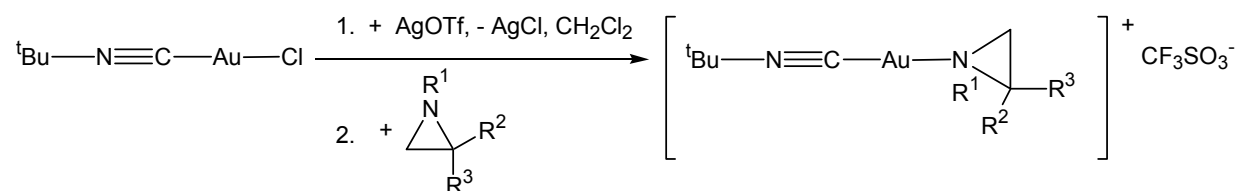
[Au] = [(Ph₃P)Au]TfO

Im *N*-substituierten Aziridin-Komplex **15** sind die Au-N- und Au-P-Bindungen deutlich kürzer als im unsubstituierten **12**. Der Winkel der N-Au-P Bindung ist bei beiden Verbindungen annähernd 180° und somit ist die Bindung wie zu erwarten linear.

2.1.3.5 Darstellung der Gold-Komplexe 17 - 20

Im Folgenden wird auch *tert*-Butyl-isonitril-gold(I)-chlorid (**16**) dehalogeniert und mit verschiedenen Aziridinen zur Reaktion gebracht. Die dabei erhaltenen Komplexe **17** - **20** sind allerdings deutlich instabiler als die Triphenylphosphan-Komplexe **12** - **15**. Wegen rasch auftretender Zersetzungen bilden sich rotviolett aussehende Öle. Dennoch konnten die Produkte eindeutig charakterisiert werden.

Durch Dehalogenierung von **16** mit Silbertrifluormethansulfonat und anschließender Reaktion mit verschiedenen Aziridinen gelangt man zu den Verbindung **17** - **20** (Schema 8).

**16****17** R¹ = CH₂Ph, R² = R³ = H**18** R¹ = H, R² = H, R³ = C₂H₅**19** R¹ = H, R² = R³ = CH₃**20** R¹ = CH₂CH₂OH, R² = R³ = H**Schema 8:** Darstellung von **17** - **20** durch Dehalogenierung von **16**

Mit den *C*-substituierten Aziridinen 2-Ethylaziridin und 2,2-Dimethylaziridin gelangt man zu den Verbindungen **18** bzw. **19**. Das *N*-substituierte *N*-Benzylaziridin liefert das Komplexsalz **17**, die Reaktion mit *N*-Hydroxyethylaziridin führt abermals zum einzähnig gebundenen Aziridin-Komplex **20**.

Bei den Verbindungen **17** - **20** handelt es sich um rotviolette Öle, die luft-, temperatur- und lichtempfindlich sind. Bei -30°C unter Argon sind sie einige Wochen lagerbar. Bei Raumtemperatur färben sich die Öle auch unter Ausschluss von Licht nach einiger Zeit schwarz.

2.1.3.6 Spektroskopische Charakterisierung von **17** - **20**

Die Verbindungen **17** - **20** sind deutlich instabiler als die vergleichbaren Triphenylphosphan-Komplexe **12** - **15**. Einen Vergleich der Ringschwingungen der freien und der koordinierten Aziridine (in **17** - **20**) zeigt Tabelle 8, wobei auch die Aziridin-Salze **12** - **15** (Kapitel 2.1.3.4) mit einbezogen wurden.

Je größer die Frequenz der Ringschwingungen ist, desto stärker sind die Bindungen im Ring und desto stabiler ist der Komplex. Durch Komplexierung werden hier nahezu alle Aziridine destabilisiert. Nur bei Verbindung **13** kann man eine Stabilisierung des *N*-Benzylaziridin-Liganden erkennen. Bei **15** ändert sich die Stabilität des Aziridinringes kaum durch die Komplexierung. Man beobachtet, dass im Allgemeinen die Ringfrequenzen bei den Isonitril-Komplexen **17** - **20** kleiner sind als bei den PPh₃-Komplexen **12** - **15** und damit letztere stabiler sind. Dies lässt sich auch experimentell beobachten.

Erklären lässt sich die bessere Stabilisierung der Komplexe mit PPh₃-Gruppe dadurch, dass die weiche Lewis-Säure Au(I) zur Stabilisierung auch eine weiche Lewis-Base benötigt. Da eine PPh₃-Gruppe eine weichere Lewis-Base ist als ein Isonitril, sollten PPh₃-Komplexe von Gold stabiler als Isonitril-Komplexe sein. Aziridin-Liganden sind harte Lewis-Basen, die Au(I) alleine nicht stabilisieren können.

Tabelle 8: Vergleich der IR-Absorptionen freier und koordinierter Aziridine (**12** - **15**, **17** - **20**) [cm^{-1}]

Verbindung	Twist ^{c)}	Ring- puls. ^{c)}	δ (Ring) ^{c)}	
			A'	A''
$\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2}$ ^{a)}	1339.0	1234.0	891.5	945.6
$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (12) ^{b)}	1332.7	---	847.4	911.7
$[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (19) ^{a)}	---	---	841.0	912.0
$\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ ^{a)}	1357.0	1267.0	865.0	911.0
$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (13) ^{b)}	1330.6	---	869.0	922.7
$[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (17) ^{a)}	---	---	871.0	914.0
$\overline{\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2}$ ^{a)}	1350.9	1225.1	884.4	920.6
$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\overline{\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (14) ^{b)}	1336.3	---	843.3	923.1
$[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\overline{\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (18) ^{a)}	1346.0	---	849.0	912.0
$\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ ^{a)}	1357.6	1265.6	886.0	931.0
$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (15) ^{b)}	1329.6	---	881.4	936.0
$[(^t\text{BuNC})\text{Au}(\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2})]\text{TfO}$ (20) ^{a)}	---	---	870.0	919.0

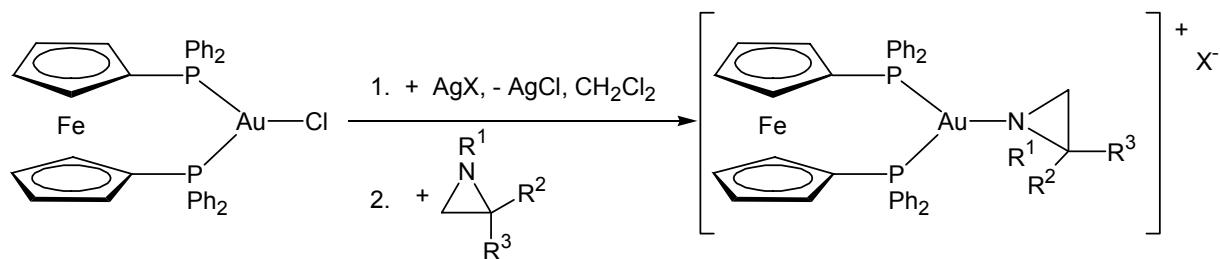
^{a)} in Substanz, ^{b)} in KBr, ^{c)} Normalschwingungen zugeordnet nach Literatur^{18,52}

2.1.3.7 Darstellung der Ferrocen-Gold-Komplexe 22 - 24

Ito und Hayashi setzten 1986 einen ersten Markstein in der Goldkatalyse, als sie eine asymmetrische Aldolreaktion vorstellten, bei der Aldehyde und Isocyanessigsäureester zu Oxazolidinen umgesetzt werden.⁵³ Als aktiver Katalysator fungiert ein Ferrocenylphosphan-Gold(I)-Komplex, an dem die Reaktanden koordinativ gebunden sind.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun einige Ferrocenylphosphan-Gold(I)-Komplexe mit Aziridinen vorgestellt. Durch Dehalogenierung von **21** mit Silbersalzen und anschließender Reaktion der resultierenden metallorganischen Lewis-Säure mit Aziridinen lassen sich die

aktion der resultierenden metallorganischen Lewis-Säure mit Aziridinen lassen sich die Komplexsalze **22** - **24** herstellen (Schema 9).

**21****22** $R^1 = H, R^2 = R^3 = CH_3, X = CF_3SO_3^-$ **23** $R^1 = CH_2CH_2OH, R^2 = R^3 = H, X = BF_4^-$ **24** $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = H, X = BF_4^-$

Schema 9: Darstellung von **22** - **24** durch Dehalogenierung von **21**

Die Verbindungen **22** - **24** liegen in Form von orangen Pulvern vor, die sich leicht in Aceton lösen. Unter Lichteinfluss erfolgt jedoch bereits bei Raumtemperatur Zersetzung der Lösungen. In Chloroform ist die Löslichkeit mäßig.

2.1.3.8 Spektroskopische Charakterisierung von **22** - **24**

Einen Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von **22** - **24** zeigt Tabelle 9. Weder für die Verschiebung der PPh_2 -Gruppe noch für die des Cp-Rings kann man Auffälligkeiten beobachten. Lediglich für **23** mit dem *N*-Hydroxyethylaziridin-Liganden erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum den um 4 ppm hochfeldverschobenen Wert. Unterschiedliche Aziridine zeigen keine große Auswirkung auf den Rest des Komplexes.

Tabelle 9: Vergleich der NMR-Daten von **22** - **24** in $[\text{D}_6]$ -Aceton

Verbindung [ppm]	$^1\text{H-NMR}$		$^{31}\text{P-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
	$\delta \text{ Az-CH}_2$	$\delta \text{ N-H}$	$\delta \text{ PPh}_2$	$\delta \text{ Cp}$
$\{[\text{Fc}](\text{HN}-\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2})\} \text{TfO}$ (22)	2.26 / 2.89	1.82	41.42	75.75
$\{[\text{Fc}]\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2}\} \text{BF}_4$ (23)	2.26 / 2.74	---	36.61	74.79 75.88
$\{[\text{Fc}](\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2})\} \text{BF}_4$ (24)	2.57 / 3.52	---	41.41	75.36

$[\text{Fc}] = \text{Fc}(\text{PPh}_2)_2-\mu\text{-Au}$

Einen Vergleich der IR-Ringschwingungen der freien und koordinierten Aziridine (in **22** - **24**) zeigt Tabelle 10. Während 2,2-Dimethylaziridin im Komplex **22** etwas niedrigere Wellenzahlen zeigt und damit leicht destabilisiert wird, beobachtet man bei den Komplexen **23** und **24** mit *N*-substituierten Aziridinen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und damit eine Stabilisierung der Aziridine im Komplex.

Tabelle 10: Vergleich der IR-Schwingungen freier und koordinierter Aziridine (in **22** - **24**)

Verbindung [cm ⁻¹]	Twist ^{c)}	Ring-puls. ^{c)}	δ (Ring) ^{c)}	
			A'	A''
$\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	1339.0	1234.0	891.5	945.6
$\overline{\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	1357.6	1265.6	886.0	931.0
$\overline{\text{N(CH}_2\text{Ph)-CH}_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	1357.0	1267.0	865.0	911.0
$\{[\text{Fc}](\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2})\}$ TfO (22) ^{b)}	1331.3	---	890.9	919.8
$\{[\text{Fc}](\overline{\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2})\}$ BF ₄ (23) ^{b)}	1362.2	1281.8	890.7	926.8
$\{[\text{Fc}](\overline{\text{N(CH}_2\text{Ph)-CH}_2\text{-CH}_2})\}$ BF ₄ (24) ^{b)}	1361.3	1283.1	890.0	921.1

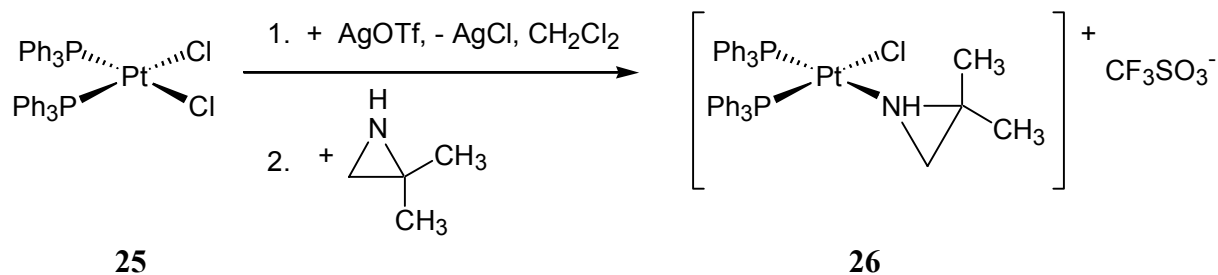
^{a)} in Substanz, ^{b)} in KBr, ^{c)} Normalschwingungen zugeordnet nach Literatur^{18,52}

2.1.3.9 Darstellung der Pt-Komplexe 26 - 29

Viele Pt-Komplexe haben cytotoxische Eigenschaften⁵⁴ und finden dadurch Anwendung in der Krebstherapie; *cis*-Platin (**25**) ist ein klassisches Beispiel dafür. Bereits 1962 gelang Jackson und Edwards¹⁷ die Herstellung von *cis*-Diaziridin-dichloro-platin(II). 1972 folgte von Connors *et al.* das isomere *trans*-Diaziridin-dichloro-platin(II).⁵⁵ Die Röntgenstrukturanalysen für beide Komplexe wurde von Barnes *et al.*⁵⁶ angefertigt. Erst kürzlich wurde die Dehalogenierung von *cis*-Platin (**25**) mit Silber(I)-oxid und weitere Umsetzung mit *N*-Cyanoacetylurethan zu *cis*-[PtCl{N(CO₂Et)C(O)CH₂CN}(PPh₃)₂] und schließlich zu [Pt{N(CO₂Et)C(O)-CHCN}(PPh₃)₂] beschrieben.⁵⁷

In dieser Arbeit werden nun Mono-Aziridin-Komplexe von Platin hergestellt und charakterisiert. Ausgehend von **25** lässt sich mit Silbersalzen leicht ein Chlorid-Ion abstrahieren. Die

dabei entstehende Lewis-Säure wird sofort mit einem Äquivalent 2,2-Dimethylaziridin weiter zum Komplexsalz **26** umgesetzt (Schema 10).



Schema 10: Darstellung von **26** durch Dehalogenieren von **25**

Von **26** gelang es, Einkristalle zu erhalten und eine Röntgenstrukturanalyse anzufertigen. Das Ergebnis ist in Abbildung 10 dargestellt. Verbindung **26** kristallisiert in Form von farblosen Prismen in einer monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält; sie gehört der Raumgruppe *Cc* an. Platin ist quadratisch planar von den vier Liganden umgeben; der Aziridin-Ring ist um 46.2° von der Pt-N-Bindungsachse abgeknickt.

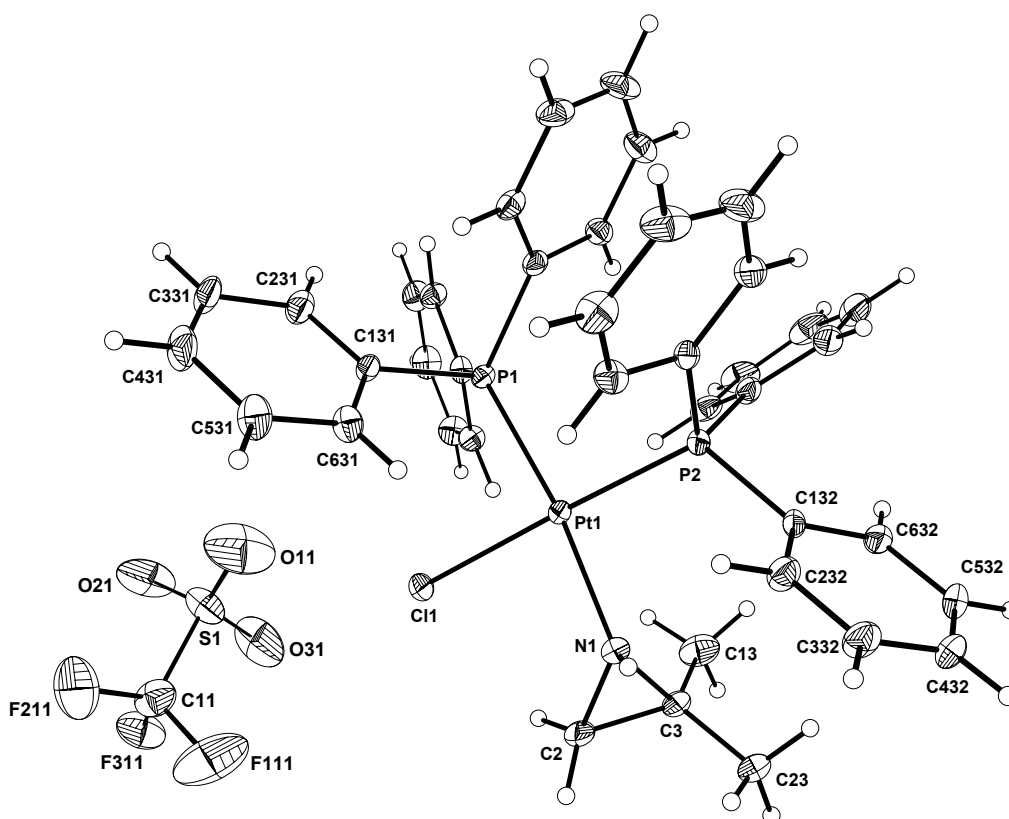
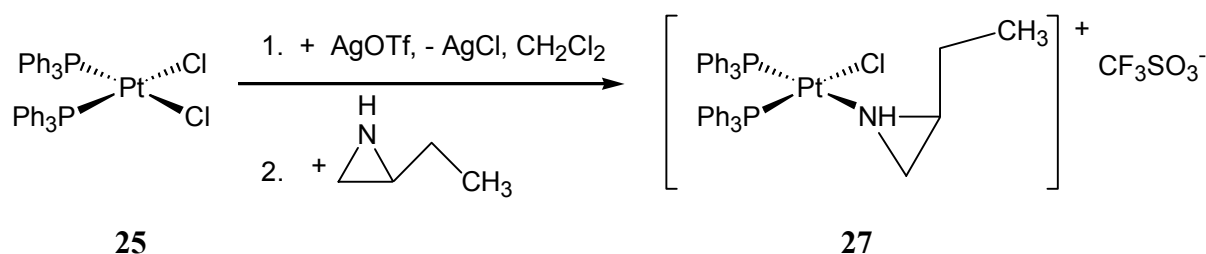


Abbildung 10: Molekülstruktur von **26** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pt-N(1) 2.115(5), Pt-P(2) 2.2616(14), Pt-P(1) 2.2920(13), Pt-Cl 2.3551(13), N(1)-

C(3) 1.498(7), N(1)-C(2) 1.502(8), C(2)-C(3) 1.467(9), C(3)-C(13) 1.494(11), C(3)-C(23) 1.529(9); N(1)-Pt-P(2) 91.88(14), N(1)-Pt-P(1) 172.57(14), P(2)-Pt-P(1) 95.40(5), N(1)-Pt-Cl 86.12(13), P(2)-Pt-Cl 177.48(6), P(1)-Pt-Cl 86.56(5), C(3)-N(1)-C(2) 58.6(4), C(3)-N(1)-Pt 130.4(4), C(2)-N(1)-Pt 124.0(4), C(3)-C(2)-N(1) 60.6(4), C(2)-C(3)-C(13) 119.4(7), C(2)-C(3)-N(1) 60.9(4), C(13)-C(3)-N(1) 115.0(5), C(2)-C(3)-C(23) 117.0(6), C(13)-C(3)-C(23) 117.2(6), N(1)-C(3)-C(23) 115.0(6).

Das Edukt **25** wurde auch mit 2-Ethylaziridin zur Reaktion gebracht, wobei das Komplexsalz **27** erhalten wurde (Schema 11).



Schema 11: Darstellung von **27** durch Dehalogenieren von **25**

Auch hier gelang es, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle herzustellen. Verbindung **27** kristallisiert in Form von farblosen Plättchen in einer orthorhombischen Elementarzelle mit einer Formeleinheit; sie gehört der Raumgruppe $Pna2_1$ an. Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur von **27** im Kristall.

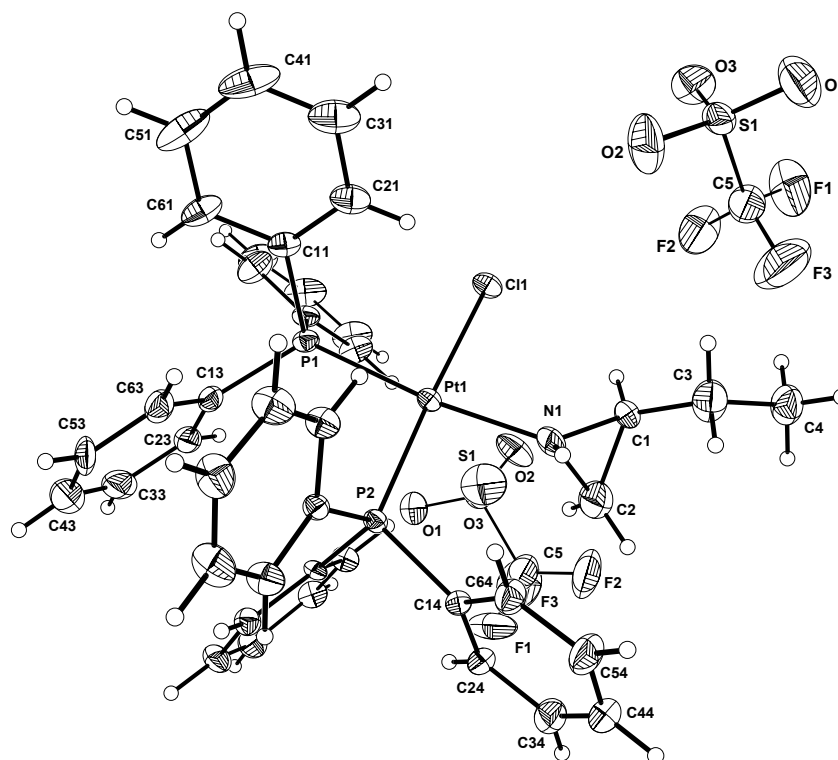
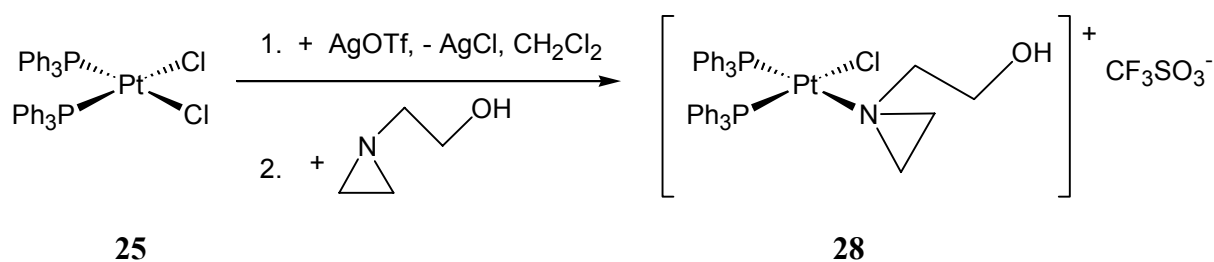


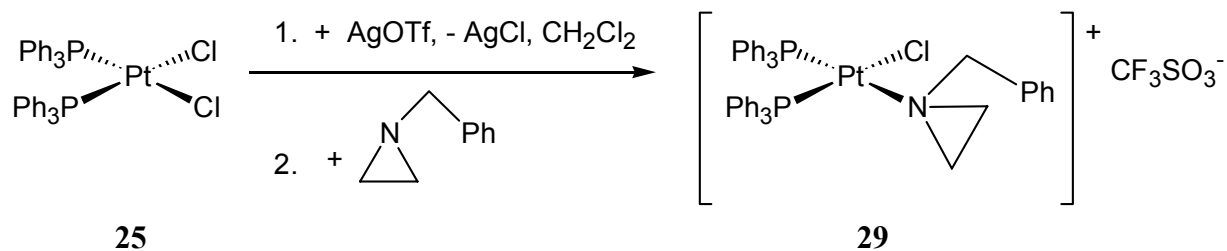
Abbildung 11: Molekülstruktur von **27** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Pt-N 2.076(7), Pt-P(2) 2.2560(18), Pt-P(1) 2.2781(19), Pt-Cl 2.3451(19), N-C(1) 1.466(12), N-C(2) 1.498(12), C(1)-C(3) 1.481(13), C(1)-C(2) 1.502(15), C(3)-C(4) 1.489(13); N-Pt-P(2) 90.70(17), N-Pt-P(1) 173.52(18), P(2)-Pt-P(1) 95.06(7), N-Pt-Cl 86.76(17), P(2)-Pt-Cl 177.25(7), P(1)-Pt-Cl 87.54(7), C(1)-N-C(2) 60.9(6), C(1)-N-Pt 130.5(6), C(2)-N-Pt 127.4(6), N-C(1)-C(3) 120.0(9), N-C(1)-C(2) 60.6(6), C(3)-C(1)-C(2) 119.1(10), N-C(2)-C(1) 58.5(6), C(1)-C(3)-C(4) 116.6(10).

In analoger Weise lassen sich auch *N*-substituierte Aziridine mit *cis*-Platin **25** zur Reaktion bringen; mit *N*-Hydroxyethylaziridin entsteht das Komplexsalz **28** (Schema 12).



Schema 12: Darstellung von **28** durch Dehalogenieren von **25**

Durch Reaktion mit *N*-Benzylaziridin gelangt man schließlich zur Verbindung **29** (Schema 13).

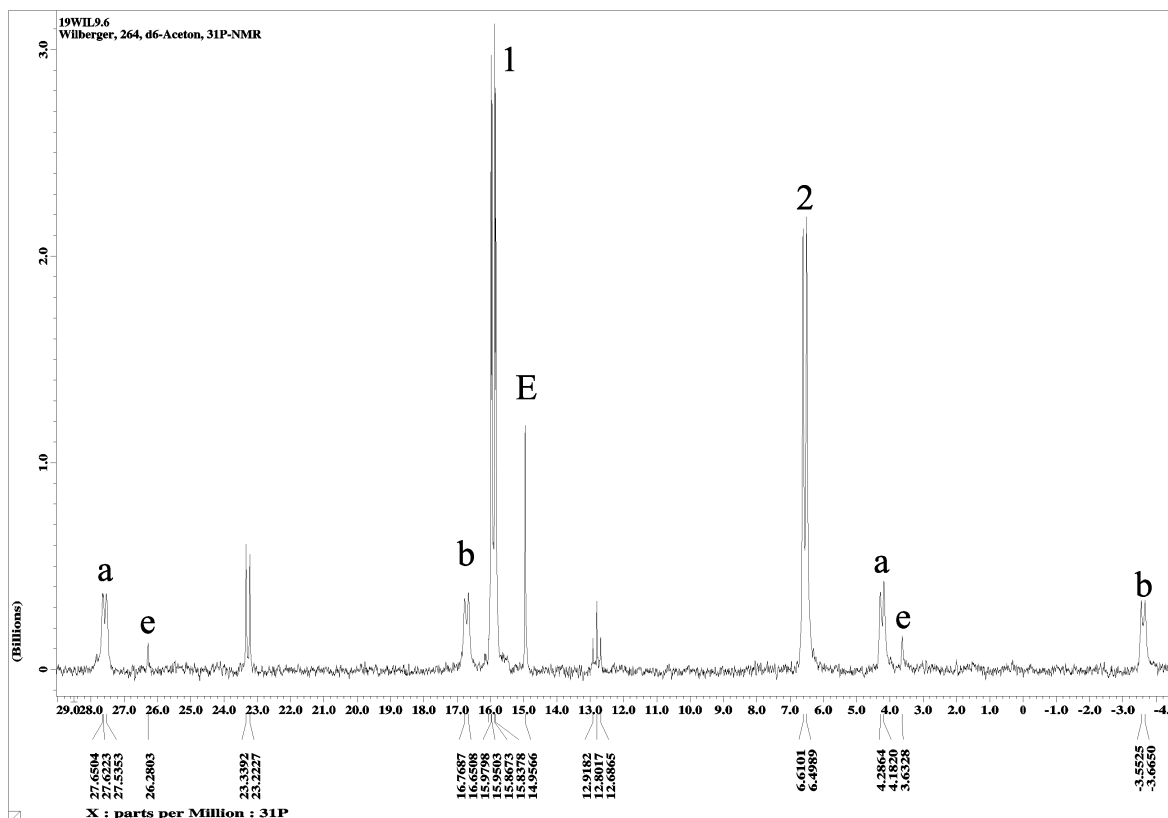


Schema 13: Darstellung von **29** durch Dehalogenieren von **25**

Die Komplexsalze **26** - **29** lassen sich als farblose Pulver isolieren. Lösungen der Verbindungen **26** - **29** in Aceton sind relativ stabil, nicht jedoch Lösungen in CHCl_3 . Hier erfolgt Rückreaktion zu **25**, was auf Spuren von HCl im Chloroform zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu ist das von Jackson und Edwards¹⁷ hergestellte, schwach gelb gefärbte *cis*-Diaziridindichloro-platin(II) unlöslich in organischen Solventien und zeigt nur geringe Löslichkeit in Wasser.

2.1.3.10 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **26** - **29**

Anhand der analogen Verbindungen **26** - **29** wird der unterschiedliche Einfluss der Aziridin-Liganden am Platin verglichen. Da ^{195}Pt ein NMR-aktiver Kern ist, sieht man im ^{31}P -NMR Spektrum deutlich die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung. Die beiden PPh_3 -Gruppen sind durch unterschiedliche Substituenten in *trans*-Position nicht mehr äquivalent und es kommt weiterhin zu einer $^2J(\text{P}, \text{P})$ -Kopplung. Man sieht also in den ^{31}P -NMR-Spektren zwei Doppel-Dubletts der beiden PPh_3 -Gruppen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **26** ist in Abbildung 12 dargestellt. Neben den Dubletts für *trans*-Cl (1) und *trans*-Az (2) erkennt man deutlich die Doppel-Dubletts (a und b), die aus der $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung resultieren. Weiterhin findet man in diesem NMR-Spektrum noch Spuren des Edukts **25** (E, e). Da in **25** die beiden PPh_3 -Gruppen äquivalent sind, wird nur ein Singulett (E) bzw. Dublett für die $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung registriert.

Abbildung 12: ^{31}P -NMR-Spektrum von **26** in $[\text{D}_6]$ -AcetonTabelle 11: NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **26** - **29** in $[\text{D}_6]$ -Aceton

Verbindung	^1H -NMR [ppm]		^{31}P -NMR [ppm (Hz)]	
	δ Az- CH_2	δ N-H	δ Cl-Pt- PPh_3 ($^2J_{\text{P,P}}$; $^1J_{\text{Pt,P}}$)	δ Az-Pt- PPh_3 ($^2J_{\text{P,P}}$; $^1J_{\text{Pt,P}}$)
$[\text{Pt}](\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2)$ (26)	1.70 / 2.61	3.18	15.91 (18.2; 3778.1)	6.55 (18.2; 3289.8)
$[\text{Pt}](\text{HN}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2)$ (27)	2.43 / 2.83	3.09	16.70 (18.5; 3739.0)	7.76 (18.2; 3308.5)
$[\text{Pt}](\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ (28)	3.17	---	14.31 (24.7; 3918.3)	7.68 (24.7; 2504.5)
$[\text{Pt}](\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ (29)	2.46 / 3.78	---	16.55 (18.5; 3841.4)	5.63 (18.5; 3260.7)

$[\text{Pt}] = [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}] \text{ TfO}$

Tabelle 11 zeigt die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **26** - **29** im Vergleich. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die Signale der PPh_3 -Gruppen *trans* zum Aziridin zu hohem Feld verschoben, da hier die Donorwirkung des Aziridins die Abschirmung des Phosphors erhöht. Der Cl-Ligand entschirmt den Phosphor in *trans*-Stellung und verschiebt somit das Signal zu

tieferem Feld. Die größte Hochfeld-Verschiebung durch das Aziridin resultiert bei Verbindung **29**, die geringste bei **27**.

Die wichtigsten Bindungslängen der Verbindungen **26** und **27** sind in Tabelle 12 gegenübergestellt. Lediglich die Pt-N-Bindung ist bei **27** um ca. 4 pm verkürzt, die restlichen Bindungslängen stimmen gut überein. Ein Vergleich der Pt-P-Bindungen zeigt, dass die Bindungen *trans* zum Aziridin um 2-3 pm länger sind als *trans* zum Chlor.

Tabelle 12: Vergleich der Bindungslängen von **26** und **27**

Abstand [Å]	[Pt] (HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂) (26)	[Pt] (HN-CH(Et)-CH ₂) (27)
Pt-N	2.115	2.076
Pt-Cl	2.3551	2.3451
Pt-P (<i>trans</i> N)	2.2920	2.2781
Pt-P (<i>trans</i> Cl)	2.2616	2.2560

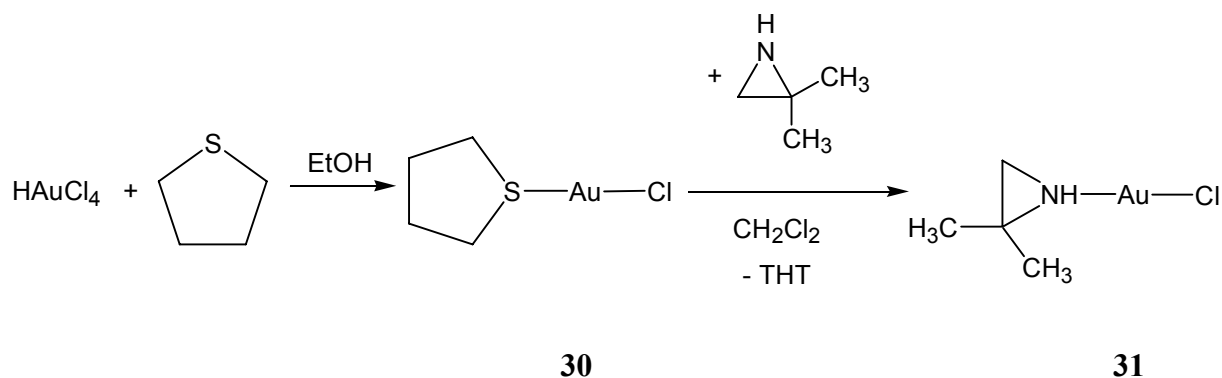
[Pt] = [(Ph₃P)₂PtCl] TfO

Die Abstände Pt-N und Pt-Cl stimmen gut mit den Literaturdaten⁵⁶ für die Bis-Aziridin-Komplexe *cis*-Diaziridin-dichloro-platin(II) (Pt-N: 2.03 Å, 1.85 Å; Pt-Cl: 2.30 Å) und *trans*-Diaziridin-dichloro-platin(II) (Pt-N: 2.04 Å; Pt-Cl: 2.20 Å) überein.

2.1.4 Darstellung durch Ligandensubstitution

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Aziridin-Komplexen besteht darin, zuerst einen Komplex mit einem schwach koordinierenden Liganden herzustellen und diesen dann mit Aziridinen weiter umzusetzen. Das gut koordinierende Aziridin verdrängt den schwächeren Liganden und bildet einen Aziridin-Komplex.

Im Folgenden wird aus Tetrachlorogoldsäure-trihydrat und Tetrahydrothiophen in wässrigem Ethanol Verbindung **30** dargestellt. Bei Tetrahydrothiophen handelt es sich ebenfalls um einen sehr schwach koordinierenden Liganden. **30** lässt sich zwar gut isolieren, ist aber nicht unbegrenzt lagerbar. Bringt man **30** mit 2,2-Dimethylaziridin in Dichlormethan zur Reaktion, so wird der THT-Ligand rasch durch das Aziridin substituiert und es entsteht **31** als farbloses, öliges Produkt, das sich bei Raumtemperatur rasch dunkel färbt (Schema 14).



Schema 14: Darstellung von **31** durch direkte Ligandensubstitution

Da beide, 2,2-Dimethylaziridin- und Chlor-Liganden als harte Lewis-Basen an der relativ weichen Lewis-Säure Au(I) koordinieren, ist Komplex **31** nicht besonders stabil. Beim Versuch, eine Lösung von **31** in Dichlormethan durch Überschichten mit Pentan zu kristallisieren, zersetzte sich **31** unter Bildung eines Goldspiegels.

2.1.5 Darstellung durch Belichten von Carbonylverbindungen

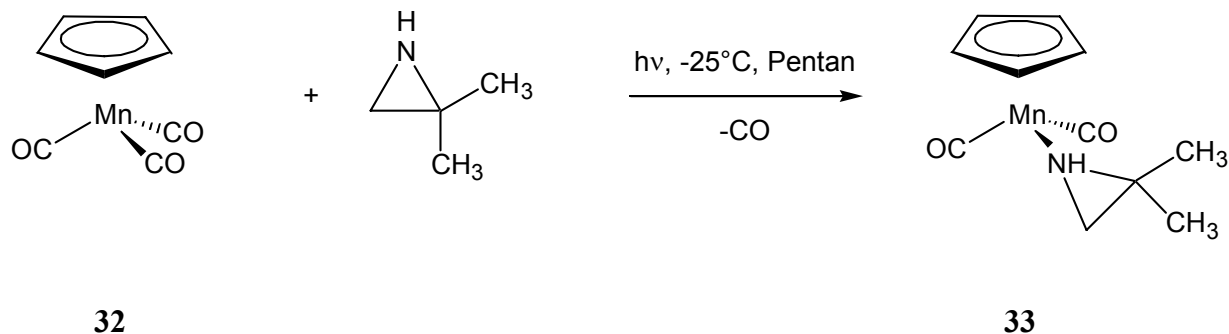
Belichtet man Carbonylverbindungen mit einer UV-Lampe, so lässt sich leicht eine CO-Gruppe abspalten und stattdessen ein Aziridin-Ligand einführen. Diese Reaktion wurde schon von Beck *et al.* zur Synthese von Aziridin-Komplexen angewandt.²² Auch S. v. Beckerath hat Aziridin-Komplexe nach dieser Methode hergestellt und die erste röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur eines Mono-Aziridin-Komplexes beschrieben.³⁷

Bei diesen photochemischen Reaktionen sind prinzipiell eine direkte und eine indirekte Variante denkbar. Während bei der direkten Variante eine Mischung aus Aziridin und Carbonyl-Verbindung in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Pentan belichtet wird und das Aziridin sofort die entstehenden freien Koordinationsplätze besetzen kann, stellt man bei der indirekten Variante einen Komplex mit einem schwach gebundenen Liganden her, der dann in einer Dunkelreaktion gegen einen Aziridin-Liganden substituiert wird.

So lassen sich z. B. durch Belichten der Hexacarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit einer UV-Lampe unter CO-Abspaltung leicht Komplexe mit schwach koordinierenden Liganden wie THF, Norbornadien oder Acetonitril herstellen, die dann in einer nachfolgenden Dunkelreaktion weiter mit Aziridinen zu mono- oder bis-substituierten Aziridin-Komplexen umgesetzt werden können.⁵⁸

2.1.5.1 Synthese von 33, 35 und 37

Im vorliegenden Fall wird die direkte Variante beschrieben. Tricarbonyl-cyclopentadienylmangan (**32**) wird mit 2,2-Dimethylaziridin in Pentan belichtet, wobei Verbindung **33** entsteht (Schema 15).



Schema 15: Darstellung von **33** durch Belichten von **32**

33 kristallisiert in Form von orangenen Prismen in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an. Das zentrale Mangan(I) ist tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der Aziridin-Stickstoff ist trigonal pyramidal koordiniert; der Aziridinring knickt um 43.54° von der Mn-N-Bindungsachse ab. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur von **33**.

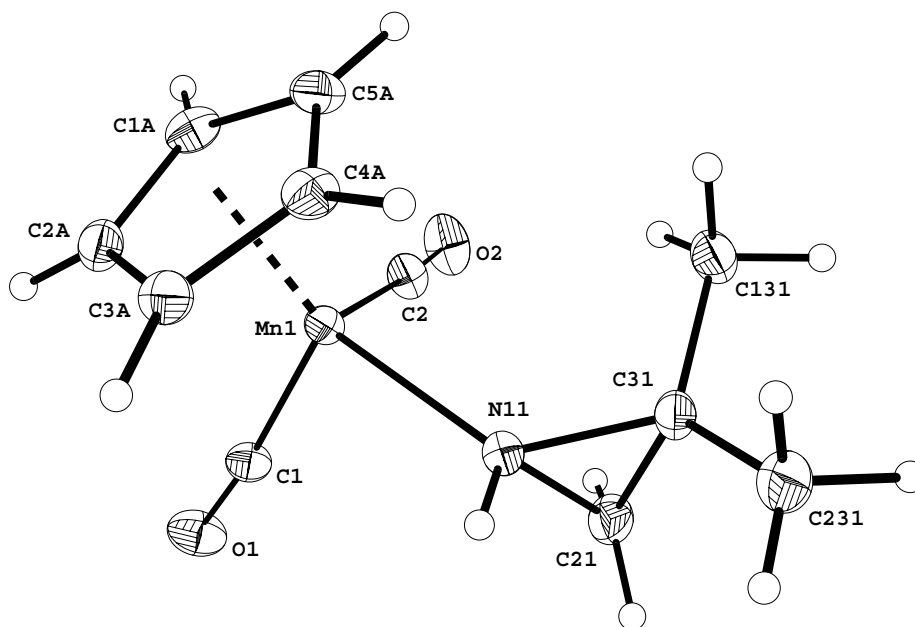
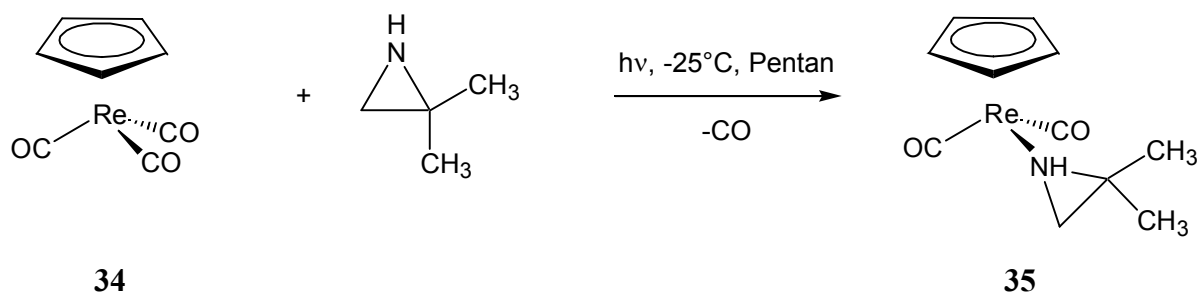


Abbildung 13: Molekülstruktur von **33** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): Mn-C(2) 1.758(3), Mn-C(1) 1.765(3), Mn-N(11) 2.055(2), Mn-C(2A) 2.114(3), Mn-C(1A) 2.118(3), Mn-C(3A) 2.160(3), Mn-C(5A) 2.161(3), Mn-C(4A) 2.178(3), C(1)-O(1) 1.169(3), C(2)-O(2) 1.172(3), N(11)-C(21) 1.490(4), N(11)-C(31) 1.503(3), C(21)-C(31)

1.478(4), C(31)-C(131) 1.497(4), C(31)-C(231) 1.502(4); C(2)-Mn-C(1) 90.50(12), C(2)-Mn-N(11) 97.10(11), C(1)-Mn-N(11) 96.00(10), O(1)-C(1)-Mn 173.7(2), O(2)-C(2)-Mn 175.4(3), C(21)-N(11)-C(31) 59.16(17), C(21)-N(11)-Mn 126.62(18), C(31)-N(11)-Mn 131.60(17), C(31)-C(21)-N(11) 60.85(16), C(21)-C(31)-C(131) 120.5(3), C(21)-C(31)-C(231) 119.0(3), C(131)-C(31)-C(231) 113.9(2), C(21)-C(31)-N(11) 59.99(17), C(131)-C(31)-N(11) 116.4(2), C(231)-C(31)-N(11) 116.4(2).

Die analoge Umsetzung mit *N*-Benzylaziridin wurde bereits von S. v. Beckerath beschrieben,³⁷ er erhielt den Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$.

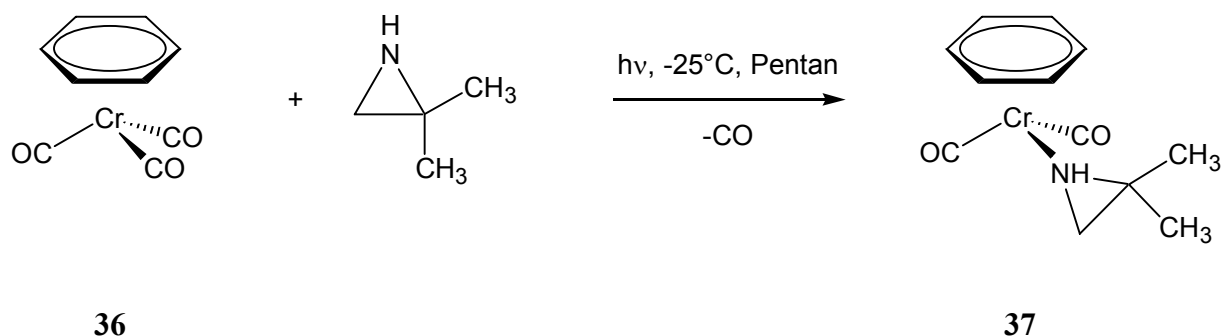
Entsprechend lässt sich auch die isostere Rheniumverbindung **35** darstellen (Schema 16).



Schema 16: Darstellung von **35** durch Belichten von **34**

35 lässt sich als oranges Pulver isolieren, welches gut in Aceton, Dichlormethan, Benzol und Pentan löslich ist. Die orangenen Lösungen entfärben sich jedoch nach wenigen Stunden wegen eintretender Zersetzung.

Verwendet man unter Beachtung des Isolobal-Prinzips anstelle von $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**32**), Re (**34**)) nun den Benzol-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ und setzt ihn mit Aziridinen um, so sollten analoge Substitutionsreaktionen möglich sein. Tatsächlich erhält man aus **36** und 2,2-Dimethylaziridin den Komplex **37** (Schema 17), der isolobal zu **33**, **35** und auch **6** ist.



Schema 17: Darstellung von **37** durch Belichten von **36**

Der gelb gefärbte Komplex **37** ist ziemlich instabil. Lösungen von **37** in Aceton oder Dichlormethan zersetzen sich rasch bei Raumtemperatur, in Pentan gelöst ist **37** nur bei tiefen Temperaturen einige Tage haltbar.

Eine Übersicht über die genannten isolobalen Komplexe zeigt Abbildung 14.

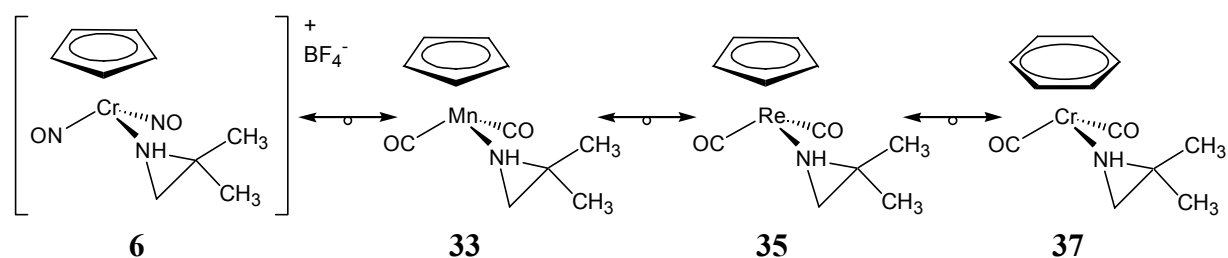


Abbildung 14: Übersicht über die isolobalen Verbindungen **6**, **33**, **35** und **37**

2.1.5.2 Spektroskopische Charakterisierung von **33**, **35**, **37** und ein Vergleich mit **6**

Die isolobalen Verbindungen **6**, **33**, **35** und **37** enthalten alle das gleiche Aziridin und lassen sich somit gut spektroskopisch miteinander vergleichen. In Tabelle 13 sind die relevanten NMR-Daten zusammengestellt. Wie erwartet kommt es bei **6** wegen der positiven Ladung am Chrom zu einer deutlichen Tieffeld-Verschiebung sämtlicher Signale. Die ^1H -NMR-Verschiebungen der Aziridin-Protonen sind bei den ungeladenen Komplexen **33**, **35** und **37** im Vergleich zum freien Aziridin leicht hochfeldverschoben. Das bedeutet, dass es zu einer Ladungsverschiebung vom Metall auf den Aziridin-Liganden kommt; die größte Hochfeld-Verschiebung resultiert in **33**.

Tabelle 13: Vergleich der NMR-Daten von **6**, **33**, **35** und **37**

Verbindung	¹ H-NMR [ppm]			
	δ Az-CH ₂	δ CH ₃	δ N-H	δ Ar-H
{Az} ^{a)}	1.22	0.99	-0.31	---
[CpCr(NO) ₂ {Az}]TfO (6) ^{b)}	2.60 / 3.05	1.43 / 1.47	6.01	6.14
CpMn(CO) ₂ {Az} (33) ^{a)}	0.46 / 0.76	0.18 / 0.86	-0.77	4.15
CpRe(CO) ₂ {Az} (35) ^{a)}	0.44 / 0.80	0.24 / 1.08	---	4.65
(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₂ {Az} (37) ^{a)}	0.48 / 0.82	0.27 / 0.95	-0.47	4.22

{Az} = $\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2}$, ^{a)} in C₆D₆, ^{b)} in [D₆]-Aceton

Auch ein Vergleich der CO-Valenzschwingungen der Verbindungen **33**, **35** und **37** im IR-Spektrum ist von Interesse (Tabelle 14). Sämtliche Verbindungen besitzen C_s-Symmetrie. Man erwartet zwei IR-aktive Schwingungen der Rassen A' + A''.

Tabelle 14: Vergleich der ν(CO) von **33**, **35** und **37** in CH₂Cl₂

Verbindung	ν(CO) [cm ⁻¹]	
	A'	A''
CpMn(CO) ₂ {Az} (33)	1914.0	1835.0
CpRe(CO) ₂ {Az} (35)	1991.1	1864.8
(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₂ {Az} (37)	1871.7	1804.0

{Az} = $\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2}$

Der Cr⁰-Komplex **37** zeigt die niedrigsten Wellenzahlen für die ν(CO)-Schwingungen. Das ungeladene Zentralatom kann Ladung für eine Rückbindung zur Verfügung stellen, was wiederum die CO-Bindung schwächt und zu einer Verschiebung der ν(CO)-Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen führt. Bei den M⁺¹-Komplexen **33** und **35** steht weniger Ladung für eine Rückbindung in π*-Orbitale zur Verfügung und es resultiert eine stärkere CO-Bindung und somit eine Verschiebung der ν(CO)-Schwingung zu höheren Wellenzahlen. Die höchsten

Wellenzahlen zeigt der Rhenium-Komplex **35**. Das große, „weiche“ Rhenium zeigt eine deutlich geringere Tendenz Rückbindungen auszubilden als das kleine, „harte“ Mangan.

2.2 Bis-Aziridin-Komplexe

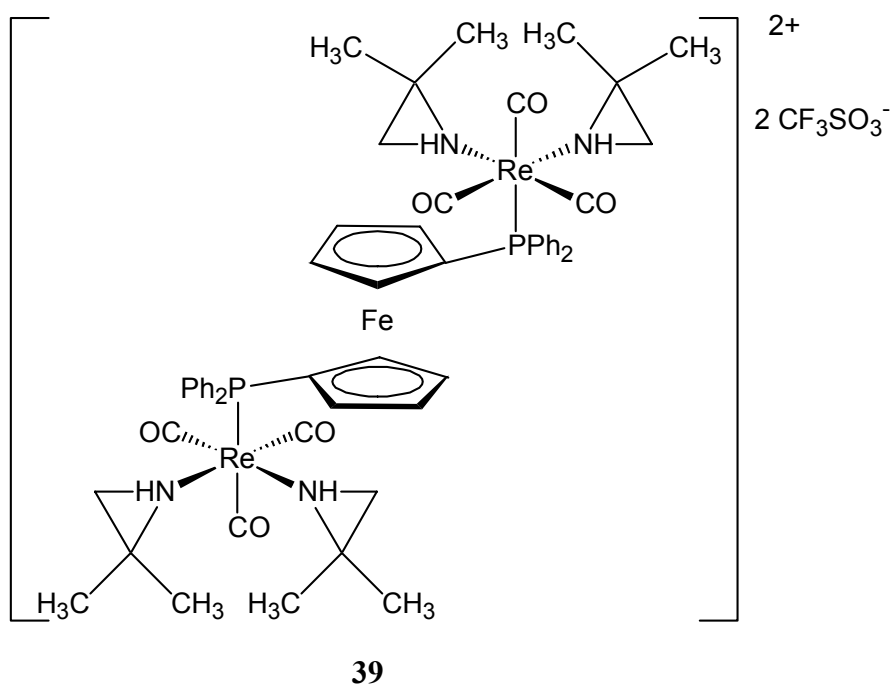
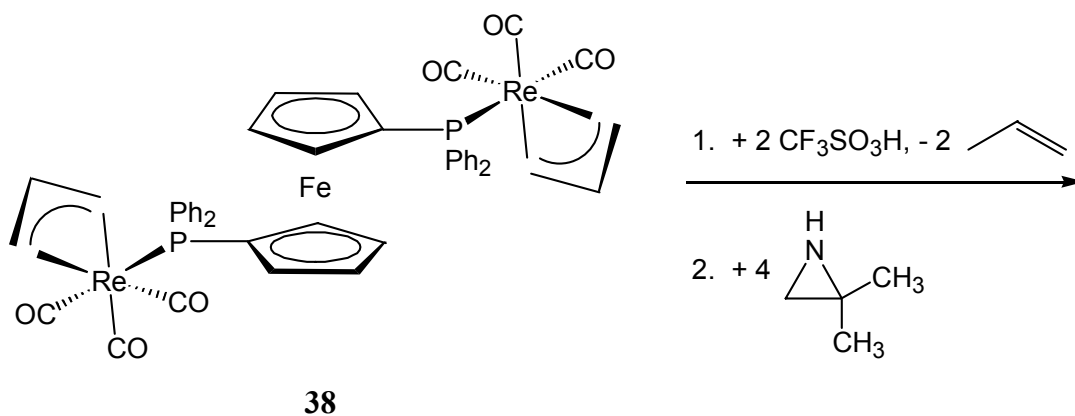
Obwohl bisher schon Bis-Aziridin-Komplexe beschrieben wurden,²² gelang noch niemandem der endgültige Beweis durch eine Röntgenstrukturanalyse. Im Folgenden werden fünf Bis-Aziridin-Komplexe beschrieben, von denen drei eindeutig durch Molekülstrukturen belegt werden konnten.

2.2.1 Synthese aus η^3 -Allyl-Komplexen

Wie schon B. Aechter⁵⁹ gezeigt hat, sind η^3 -Allyl-Komplexe sehr reaktive und interessante Ausgangsverbindungen. Durch Protonierung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ mit HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gelangt man zum Lewis-sauren System „ $\text{Re}(\text{CO})_4^{+}$ “, das mit einer Vielzahl von Nucleophilen augenblicklich reagieren kann.

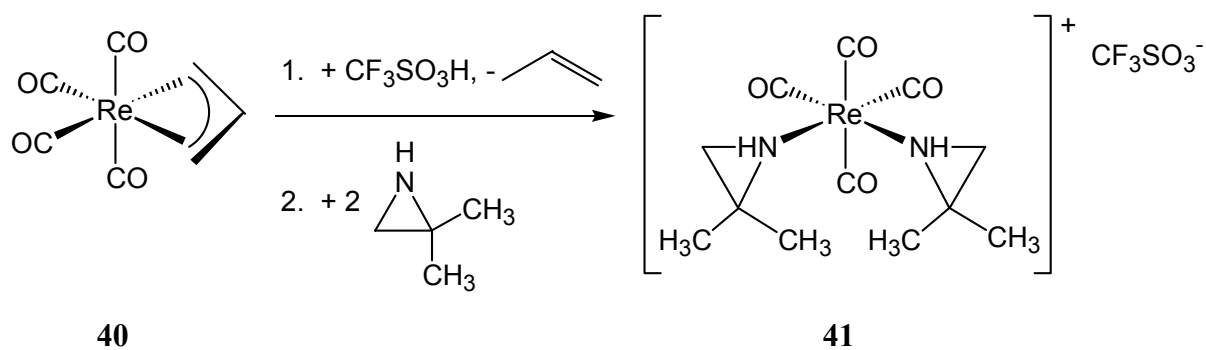
Auch der von B. Aechter⁵⁹ hergestellte η^3 -Allyl-Komplex **38** reagiert auf diese Weise mit Trifluormethansulfonsäure unter Propenabspaltung zur entsprechenden Lewis-Säure, die sofort mit dem Nucleophil 2,2-Dimethylaziridin zur Reaktion gebracht wird. Es entsteht das Komplex-Salz **39** in Form eines orangen Pulvers (Schema 18). Die Löslichkeit von **39** in Dichlormethan oder Aceton ist mäßig.

Im IR-Spektrum von **39** erkennt man drei intensitätsstarke $\nu(\text{CO})$ -Banden, die für eine *faciale* Anordnung der Liganden sprechen. Die Entartung der Rasse *E* (bei C_{3v} -Symmetrie) ist durch den unterschiedlichen Donorcharakter der Liganden aufgehoben.



Schema 18: Darstellung von **39**

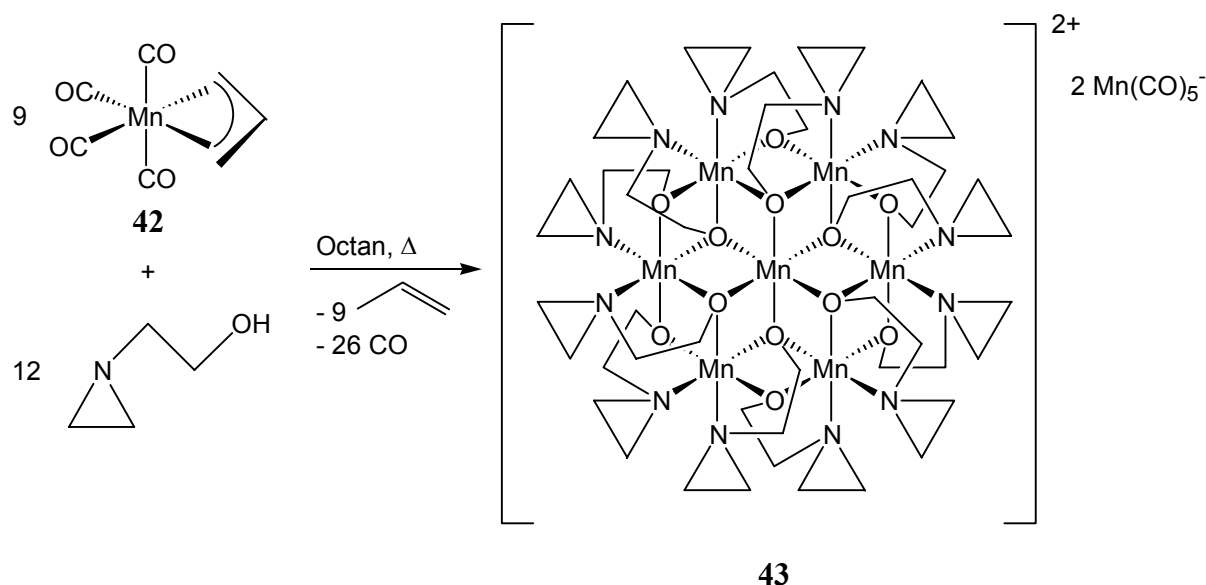
Selbstverständlich lässt sich auch der einfache Grundkörper, das η^3 -Allyl-tetracarbonylrhenium(I) (**40**), in analoger Weise zum Bis-Aziridin-Komplex **41** umsetzen (Schema 19).



Schema 19: Darstellung von **41** aus **40**

Im IR-Spektrum von **41** sieht man nun vier CO-Valenzschwingungen der Rassen $2A_1+B_1+B_2$, wie man es für ein Molekül mit C_{2v} -Symmetrie erwartet.

Das dritte Beispiel für einen Bis-Aziridin-Komplex ist sehr komplex, aber umso interessanter. Bringt man η^3 -Allyl-tetracarbonyl-mangan(I) (**42**) mit *N*-Hydroxyethylaziridin in siedendem Octan zur Reaktion, so entsteht das 7-kernige Komplexsalz **43** (Schema 20) in Form eines beigen Pulvers, das sich an der Luft rasch braun färbt. Unter Argon ist **43** bei Raumtemperatur beliebig lagerbar. Lösungen von **43** in Aceton färben sich langsam unter Zersetzung dunkel. Die geringe Luftstabilität ist auf die sehr instabilen $Mn(CO)_5^-$ -Anionen zurückzuführen. Ob die Bildung von **43** über einen zu **69** (siehe Seite 70) analogen Zweikern-Komplex von Mangan verläuft, der im Vergleich zur Rhenium-Verbindung **69** instabil ist, konnte bisher nicht geklärt werden.



Schema 20: Darstellung von **43** aus **42**

Da das Komplexsalz **43** wegen sieben Mn(II)-Ionen stark paramagnetisch ist, ist seine NMR-spektroskopische Untersuchung praktisch nicht möglich und nur wenig aussagekräftig. Verbindung **43** kristallisiert in Form von gelben Nadeln in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe $C2/c$ an. Abbildung 15 zeigt die Molekülstruktur von **43** im Kristall. Zur Vereinfachung wurden die Wasserstoffatome in der Darstellung weggelassen.

Ein zentrales Mn(II)-Ion ist verzerrt oktaedrisch von 6 weiteren Mn(II)-Zentren umgeben. Die Mn(II)-Ionen sind jeweils über zwei Sauerstoffatome aus den deprotonierten *N*-Hydroxyethyl-Gruppen miteinander verbrückt. An den äußeren 6 Mn(II)-Zentren sind je

zwei Aziridin-Liganden koordiniert. Hier tritt *N*-Hydroxyethylaziridin als zweizähniger Chelat-Ligand auf; es koordiniert sowohl mit dem Stickstoff-, als auch mit dem Sauerstoff-Atom an die Mangan(II)-Zentren.

Ein ähnlicher Mn-Cluster wurde von A. Geißelmann⁶⁰ durch Reaktion einer methanolischen Lösung von $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ und Triethanolamin unter Zugabe von Triethylamin bis zur Sättigung mit Sauerstoff hergestellt. Er enthält drei Mn^{3+} - ($S = 4/2$) und vier $\text{Mn}(\text{II})$ -Zentren ($S = 5/2$). Magnetische Messungen ergaben, dass ein Spingrundzustand mit $S = 11$ vorliegt.⁶¹ Ein Komplex mit identischem Mangan-Sauerstoffgerüst wird auch von Christou *et al.*⁶² beschrieben.

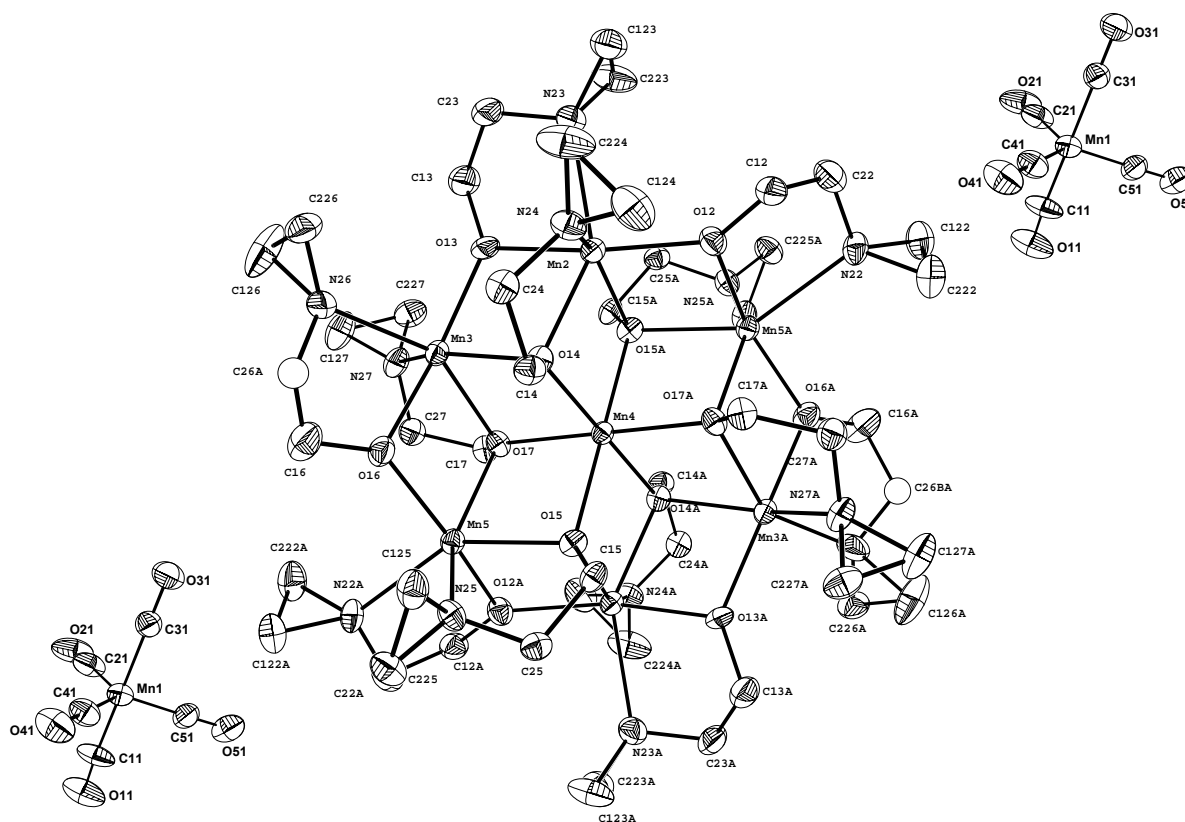


Abbildung 15: Molekülstruktur von **43** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Mn(2)-O(12) 2.096(6), Mn(2)-O(13) 2.132(6), Mn(2)-O(14) 2.198(5), Mn(2)-O(15A) 2.283(5), Mn(2)-N(24) 2.338(7), Mn(2)-N(23) 2.373(8), Mn(3)-O(13) 2.092(5), Mn(3)-O(16) 2.126(6), Mn(3)-O(17) 2.208(6), Mn(3)-O(14) 2.250(5), Mn(3)-N(27) 2.341(7), Mn(3)-N(26) 2.365(9), Mn(4)-O(17) 2.144(5), Mn(4)-O(17A) 2.144(5), Mn(4)-O(15) 2.174(5), Mn(4)-O(15A) 2.174(5), Mn(4)-O(14A) 2.178(5), Mn(4)-O(14) 2.178(5), Mn(5)-O(16) 2.087(6), Mn(5)-O(12A) 2.112(6), Mn(5)-O(15) 2.195(5), Mn(5)-O(17) 2.278(5), Mn(5)-N(25) 2.339(7), Mn(5)-N(22A) 2.400(7), O(12)-C(12) 1.402(9), O(12)-Mn(5A)

2.112(6), C(12)-C(22) 1.507(12), N(22)-C(22) 1.452(12), N(22)-C(122) 1.457(11), N(22)-C(222) 1.473(12), N(22)-Mn(5A) 2.400(7), C(122)-C(222) 1.472(13), O(13)-C(13) 1.395(10), C(13)-C(23) 1.491(12), C(23)-N(23) 1.480(11), N(23)-C(123) 1.463(11), N(23)-C(223) 1.480(11), C(123)-C(223) 1.456(13), O(14)-C(14) 1.418(9), C(14)-C(24) 1.528(11), C(24)-N(24) 1.493(10), N(24)-C(124) 1.448(12), N(24)-C(224) 1.494(12), C(124)-C(224) 1.481(16), O(15)-C(15) 1.410(8), O(15)-Mn(2A) 2.283(5), C(15)-C(25) 1.509(10), C(25)-N(25) 1.483(10), N(25)-C(225) 1.459(10), N(25)-C(125) 1.464(11), C(125)-C(225) 1.461(12), O(16)-C(16) 1.402(11), C(16)-C(26A) 1.367(17), C(16)-C(26B) 1.43(3), C(26A)-N(26) 1.615(16), C(26B)-N(26) 1.37(3), N(26)-C(226) 1.447(11), N(26)-C(126) 1.455(14), C(126)-C(226) 1.444(14), O(17)-C(17) 1.419(9), C(17)-C(27) 1.516(11), C(27)-N(27) 1.468(11), N(27)-C(227) 1.474(10), N(27)-C(127) 1.482(11), C(127)-C(227) 1.456(13), O(1A)-C(1A) 1.2056, O(1A)-C(21AB) 1.754(14), C(1A)-C(1AB) 1.118(17), C(1A)-C(21AB) 1.253(7), C(1A)-C(21A) 1.4080, C(1A)-C(11A) 1.6062; O(12)-Mn(2)-O(13) 156.1(2), O(12)-Mn(2)-O(14) 117.8(2), O(13)-Mn(2)-O(14) 77.8(2), O(12)-Mn(2)-O(15A) 76.5(2), O(13)-Mn(2)-O(15A) 89.7(2), O(14)-Mn(2)-O(15A) 79.96(18), O(12)-Mn(2)-N(24) 97.3(2), O(13)-Mn(2)-N(24) 104.4(3), O(14)-Mn(2)-N(24) 75.7(2), O(15A)-Mn(2)-N(24) 148.4(2), O(12)-Mn(2)-N(23) 95.3(2), O(13)-Mn(2)-N(23) 75.2(2), O(14)-Mn(2)-N(23) 145.0(2), O(15A)-Mn(2)-N(23) 121.4(2), N(24)-Mn(2)-N(23) 89.8(3), O(13)-Mn(3)-O(16) 161.8(2), O(13)-Mn(3)-O(17) 116.2(2), O(16)-Mn(3)-O(17) 77.1(2), O(13)-Mn(3)-O(14) 77.5(2), O(16)-Mn(3)-O(14) 93.8(2), O(17)-Mn(3)-O(14) 79.77(19), O(13)-Mn(3)-N(27) 97.1(2), O(16)-Mn(3)-N(27) 98.5(2), O(17)-Mn(3)-N(27) 75.2(2), O(14)-Mn(3)-N(27) 148.7(2), O(13)-Mn(3)-N(26) 94.1(3), O(16)-Mn(3)-N(26) 74.3(3), O(17)-Mn(3)-N(26) 149.5(2), O(14)-Mn(3)-N(26) 112.6(3), N(27)-Mn(3)-N(26) 98.4(3), O(17)-Mn(4)-O(17A) 180.00(14), O(17)-Mn(4)-O(15) 82.52(19), O(17A)-Mn(4)-O(15) 97.48(19), O(17)-Mn(4)-O(15A) 97.48(19), O(17A)-Mn(4)-O(15A) 82.52(19), O(15)-Mn(4)-O(15A) 180.000(1), O(17)-Mn(4)-O(14A) 97.2(2), O(17A)-Mn(4)-O(14A) 82.8(2), O(15)-Mn(4)-O(14A) 82.86(19), O(15A)-Mn(4)-O(14A) 97.14(19), O(17)-Mn(4)-O(14) 82.8(2), O(17A)-Mn(4)-O(14) 97.2(2), O(15)-Mn(4)-O(14) 97.14(19), O(15A)-Mn(4)-O(14) 82.86(19), O(14A)-Mn(4)-O(14) 180.0(2), O(16)-Mn(5)-O(12A) 155.4(2), O(16)-Mn(5)-O(15) 119.1(2), O(12A)-Mn(5)-O(15) 78.1(2), O(16)-Mn(5)-O(17) 76.4(2), O(12A)-Mn(5)-O(17) 91.2(2), O(15)-Mn(5)-O(17) 79.05(18), O(16)-Mn(5)-N(25) 97.5(2), O(12A)-Mn(5)-N(25) 104.3(2), O(15)-Mn(5)-N(25) 75.2(2), O(17)-Mn(5)-N(25) 146.3(2), O(16)-Mn(5)-N(22A) 94.2(3), O(12A)-Mn(5)-N(22A) 74.9(2), O(15)-Mn(5)-N(22A) 144.6(2), O(17)-Mn(5)-N(22A) 123.5(2),

N(25)-Mn(5)-N(22A) 89.7(2), C(12)-O(12)-Mn(2) 136.6(6), C(12)-O(12)-Mn(5A) 117.1(5), Mn(2)-O(12)-Mn(5A) 106.3(2), O(12)-C(12)-C(22) 110.2(7), C(22)-N(22)-C(122) 112.9(8), C(22)-N(22)-C(222) 117.0(8), C(122)-N(22)-C(222) 60.3(6), C(22)-N(22)-Mn(5A) 105.8(5), C(122)-N(22)-Mn(5A) 133.8(6), C(222)-N(22)-Mn(5A) 121.3(6), N(22)-C(22)-C(12) 109.0(8), N(22)-C(122)-C(222) 60.4(6), C(122)-C(222)-N(22) 59.3(6), C(13)-O(13)-Mn(3) 137.5(5), C(13)-O(13)-Mn(2) 116.5(5), Mn(3)-O(13)-Mn(2) 105.4(2), O(13)-C(13)-C(23) 112.0(8), N(23)-C(23)-C(13) 107.7(8), C(123)-N(23)-C(23) 113.2(8), C(123)-N(23)-C(223) 59.3(6), C(23)-N(23)-C(223) 114.4(9), C(123)-N(23)-Mn(2) 133.0(6), C(23)-N(23)-Mn(2) 105.5(5), C(223)-N(23)-Mn(2) 125.6(7), C(223)-C(123)-N(23) 60.9(6), C(123)-C(223)-N(23) 59.8(6), C(14)-O(14)-Mn(4) 126.5(5), C(14)-O(14)-Mn(2) 114.3(4), Mn(4)-O(14)-Mn(2) 98.2(2), C(14)-O(14)-Mn(3) 118.3(5), Mn(4)-O(14)-Mn(3) 96.08(19), Mn(2)-O(14)-Mn(3) 98.2(2), O(14)-C(14)-C(24) 109.9(7), N(24)-C(24)-C(14) 107.0(7), C(124)-N(24)-C(24) 113.9(7), C(124)-N(24)-C(224) 60.4(7), C(24)-N(24)-C(224) 113.6(8), C(124)-N(24)-Mn(2) 126.0(7), C(24)-N(24)-Mn(2) 106.5(5), C(224)-N(24)-Mn(2) 130.4(6), N(24)-C(124)-C(224) 61.3(7), C(124)-C(224)-N(24) 58.3(6), C(15)-O(15)-Mn(4) 127.2(5), C(15)-O(15)-Mn(5) 115.9(4), Mn(4)-O(15)-Mn(5) 98.6(2), C(15)-O(15)-Mn(2A) 116.3(5), Mn(4)-O(15)-Mn(2A) 95.83(18), Mn(5)-O(15)-Mn(2A) 97.49(19), O(15)-C(15)-C(25) 109.8(6), N(25)-C(25)-C(15) 108.8(7), C(225)-N(25)-C(125) 60.0(5), C(225)-N(25)-C(25) 113.8(7), C(125)-N(25)-C(25) 113.7(7), C(225)-N(25)-Mn(5) 132.6(6), C(125)-N(25)-Mn(5) 124.7(6), C(25)-N(25)-Mn(5) 105.9(5), C(225)-C(125)-N(25) 59.8(6), N(25)-C(225)-C(125) 60.2(5), C(16)-O(16)-Mn(5) 136.6(6), C(16)-O(16)-Mn(3) 116.7(6), Mn(5)-O(16)-Mn(3) 106.5(3), C(26A)-C(16)-O(16) 114.9(11), C(26A)-C(16)-C(26B) 51.1(13), C(26B)-N(26)-Mn(3) 102.6(14), C(226)-N(26)-Mn(3) 130.4(6), C(126)-N(26)-Mn(3) 129.5(8), C(26A)-N(26)-Mn(3) 104.4(8), C(226)-C(126)-N(26) 59.9(7), C(126)-C(226)-N(26) 60.4(7), C(17)-O(17)-Mn(4) 129.6(5), C(17)-O(17)-Mn(3) 114.8(5), Mn(4)-O(17)-Mn(3) 98.32(19), C(17)-O(17)-Mn(5) 113.9(4), Mn(4)-O(17)-Mn(5) 96.92(19), Mn(3)-O(17)-Mn(5) 97.6(2), O(17)-C(17)-C(27) 110.0(7), N(27)-C(27)-C(17) 108.4(7), C(27)-N(27)-C(227) 113.1(7), C(27)-N(27)-C(127) 113.5(8), C(227)-N(27)-C(127) 59.0(6), C(27)-N(27)-Mn(3) 106.4(5), C(227)-N(27)-Mn(3) 124.6(6), C(127)-N(27)-Mn(3) 133.1(7), C(227)-C(127)-N(27) 60.2(6), C(127)-C(227)-N(27) 60.8(6).

Die Herstellung und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von neuen molekularen Clustern, die paramagnetische Übergangsmetallionen enthalten, ist ein Thema, das zurzeit sehr intensiv bearbeitet wird. Einige Clusterverbindungen besitzen bei sehr tiefen Temperatu-

ren die Eigenschaft, als nanoskopische Magnete zu fungieren.⁶³ Diese Verbindungen werden durch die ungewöhnlich große Zahl ungepaarter Elektronen im Grundzustand charakterisiert. Eine hohe Spinquantenzahl S und eine große magnetische Anisotropie bilden die Voraussetzungen für diese „Einzelmolekül-Magnete“. ⁶⁴ Das am intensivsten studierte System dieser Art ist der polynukleare Carboxylato-Komplex mit Mangan(II)- und Mangan(III)-Zentren der allgemeinen Formel $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}]$ und variierender Zahl von Wassermolekülen. ⁶⁵ Für das Acetatderivat wurde ein Grundzustandsspin von $S = 10$ ermittelt. ⁶⁵ Mit $S = 51/2$ hat ein Cyano-verbrückter molekularer $\text{Mn}_9^{\text{II}}\text{Mo}_6^{\text{V}}$ -Cluster den größten bisher bekannten Grundzustandsspin sowie *ferromagnetische* Intercluster-Ordnung bei tiefen Temperaturen. ⁶³ Da Mn^{2+} eine Spinquantenzahl von $S = 5/2$ besitzt, sollte für den eigenen Komplex **43** eine Spinquantenzahl von $S = 35/2$ resultieren. Die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab jedoch viel zu kleine Werte. Insgesamt sind die Momente *antiferromagnetisch* gekoppelt, so dass sich bei **43** ein $S = 0$ - Grundzustand ergibt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 16 und 17 wiedergegeben.

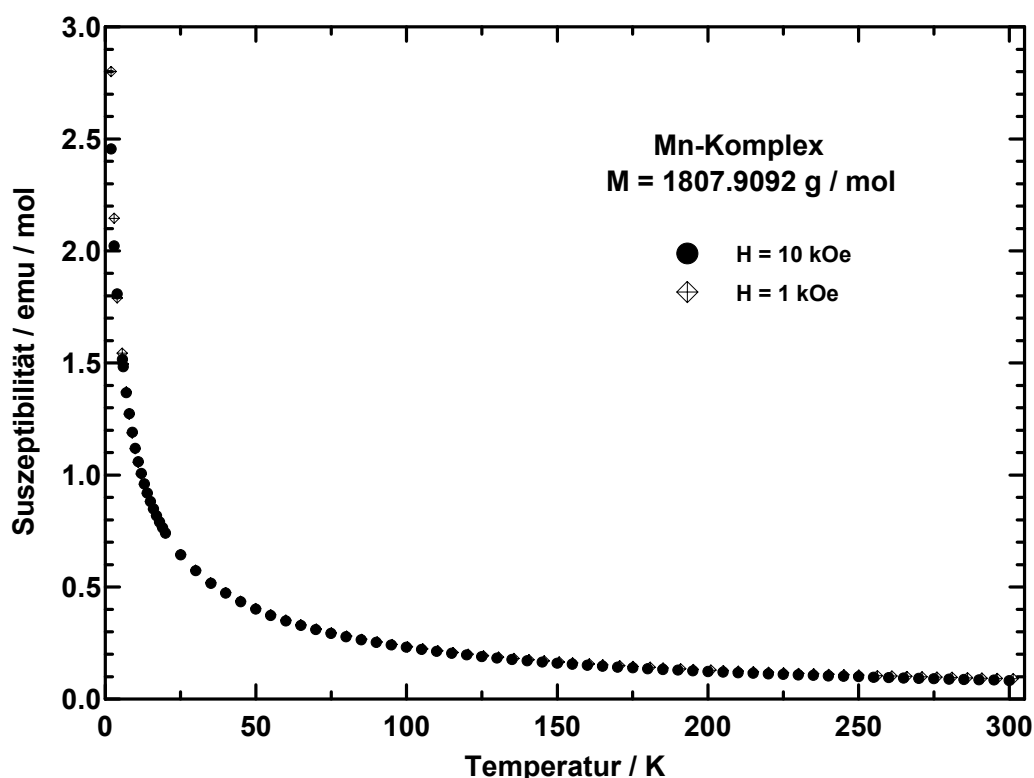
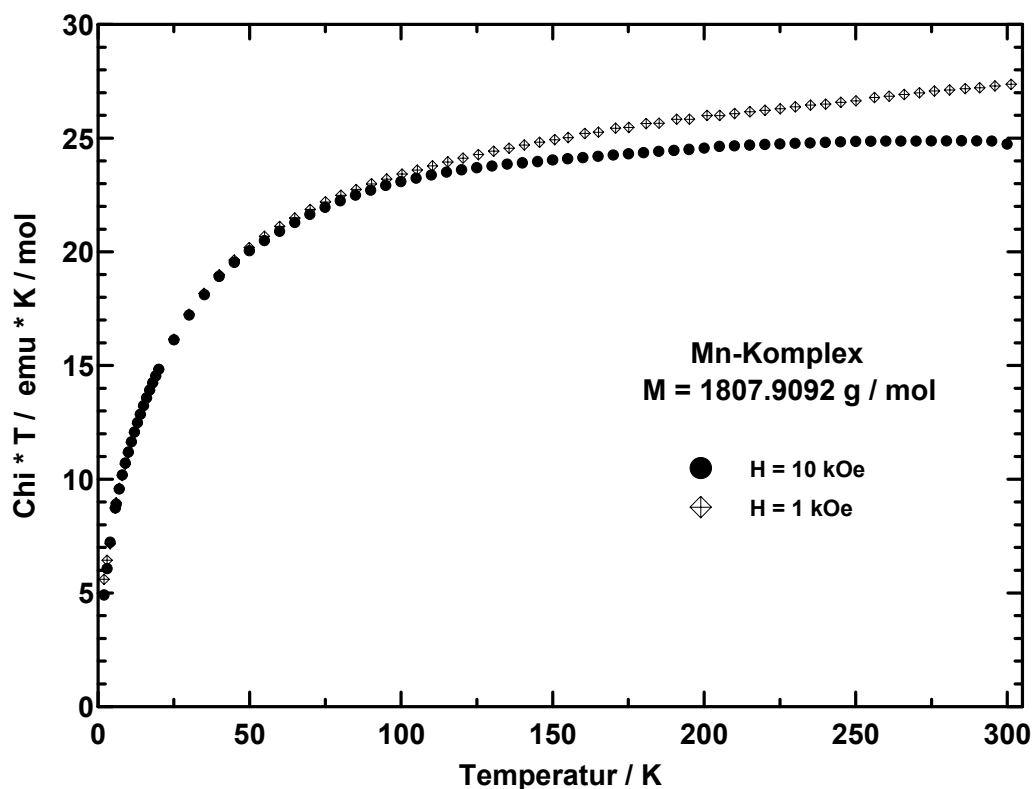
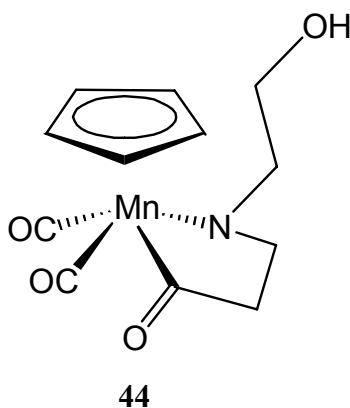


Abbildung 16: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **43**

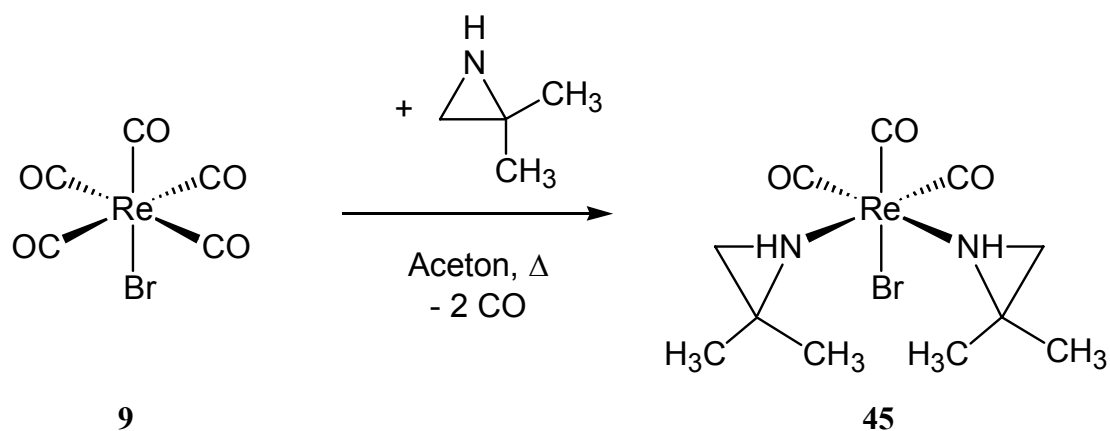
Abbildung 17: χT -Auftragung von 43

2.2.2 Synthese aus Halogeno-Komplexen

Auch Halogeno-Komplexe sind interessante Edukte für die Darstellung von Bis-Aziridin-Komplexen. Während S. v. Beckerath durch thermische Reaktion von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit *N*-Hydroxyethylaziridin unter Ringöffnung und CO-Insertion den β -Aminoacyl-Komplex 44 erhielt (Abbildung 18),⁶⁶ gelangt man bei Pentacarbonyl-halogeno-rhenium(I)-Komplexen über eine thermische Reaktion zu Bis-Aziridin-Komplexen.

Abbildung 18: β -Aminoacyl-Komplex 44

Erhitzt man **9** mit 2,2-Dimethylaziridin in Aceton, so entsteht nach zweimaliger CO-Substitution das thermodynamisch begünstigte *facial*-substituierte Produkt, der Bis-Aziridin-Komplex **45** (Schema 21).



Schema 21: Darstellung von **45** aus **9**

Durch Eindiffundieren von Pentan in die Aceton-Lösung von **45** erhält man farblose prismenförmige Einkristalle, die in einer orthorhombischen Elementarzelle mit 8 Formeleinheiten kristallisieren; sie gehören der Raumgruppe *Pccn* an. Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur von **45** im Kristall.

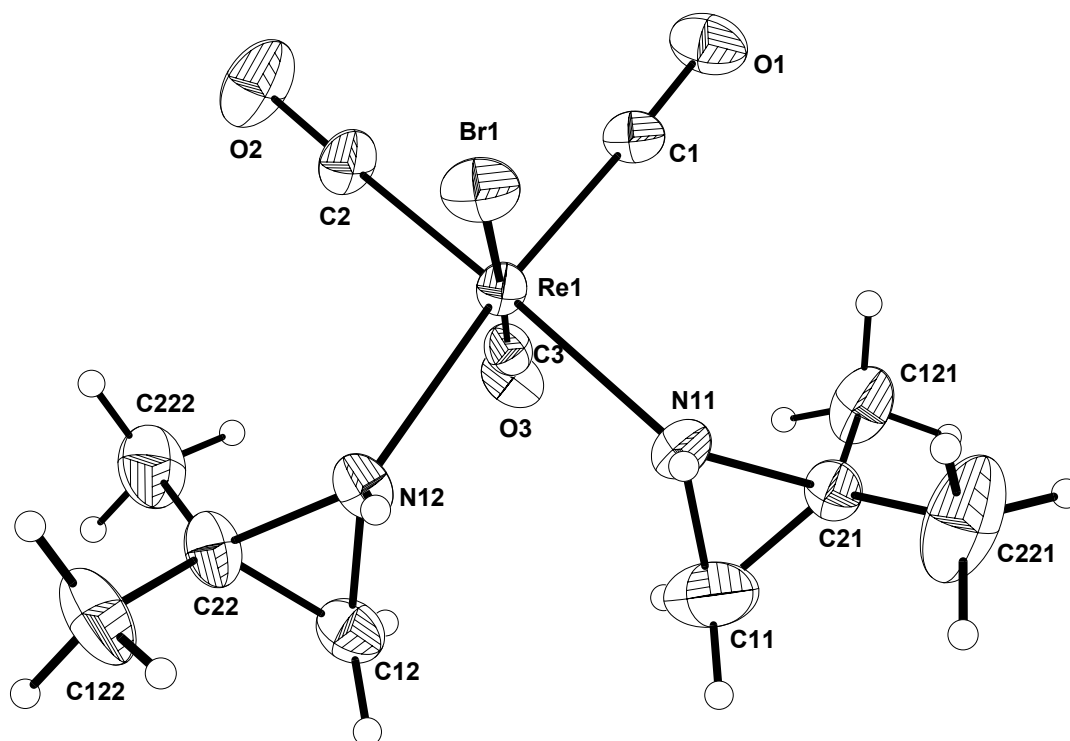
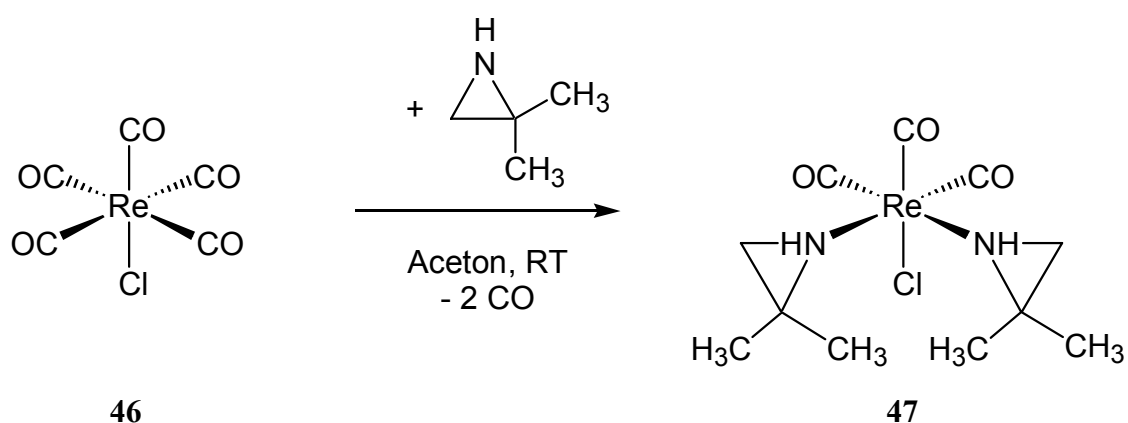


Abbildung 19: Molekülstruktur von **45** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(2) 1.871(11), Re-C(1) 1.898(11), Re-C(3) 1.902(12), Re-N(12) 2.199(8),

Re-N(11) 2.202(8), Re-Br 2.6314(12), C(1)-O(1) 1.158(12), C(2)-O(2) 1.168(13), C(3)-O(3) 1.141(12), N(11)-C(21) 1.530(12), N(11)-C(11) 1.531(15), C(11)-C(21) 1.432(16), C(21)-C(121) 1.474(16), C(21)-C(221) 1.488(19), N(12)-C(22) 1.491(12), N(12)-C(12) 1.504(13), C(12)-C(22) 1.438(15), C(22)-C(222) 1.48(2), C(22)-C(122) 1.491(17); C(2)-Re-C(1) 88.1(5), C(2)-Re-C(3) 89.4(5), C(1)-Re-C(3) 88.6(4), C(2)-Re-N(12) 98.6(4), C(1)-Re-N(12) 172.3(4), C(3)-Re-N(12) 95.3(4), C(2)-Re-N(11) 173.0(4), C(1)-Re-N(11) 95.6(4), C(3)-Re-N(11) 96.7(4), N(12)-Re-N(11) 77.4(3), C(2)-Re-Br 89.7(4), C(1)-Re-Br 93.1(3), C(3)-Re-Br 178.1(3), N(12)-Re-Br 83.2(2), N(11)-Re-Br 84.2(2), O(1)-C(1)-Re 177.6(9), O(2)-C(2)-Re 178.4(11), O(3)-C(3)-Re 179.0(10), C(21)-N(11)-C(11) 55.8(7), C(21)-N(11)-Re 133.8(7), C(11)-N(11)-Re 124.3(9), C(21)-C(11)-N(11) 62.1(8), C(11)-C(21)-C(121) 118.3(12), C(11)-C(21)-C(221) 117.5(14), C(121)-C(21)-C(221) 120.1(11), C(11)-C(21)-N(11) 62.1(7), C(121)-C(21)-N(11) 115.9(10), C(221)-C(21)-N(11) 108.0(10), C(22)-N(12)-C(12) 57.4(6), C(22)-N(12)-Re 135.9(8), C(12)-N(12)-Re 128.5(7), C(22)-C(12)-N(12) 60.8(7), C(12)-C(22)-C(222) 118.3(11), C(12)-C(22)-N(12) 61.8(7), C(222)-C(22)-N(12) 116.2(11), C(12)-C(22)-C(122) 116.9(13), C(222)-C(22)-C(122) 117.7(11), N(12)-C(22)-C(122) 113.7(10).

Das Rhenium(I)-Zentrum ist oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die drei Carbonyl-Liganden sind *facial* an das Zentralatom koordiniert. Der Aziridin-Stickstoff hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung und koordiniert über das freie Elektronenpaar an Rhenium.

Die analoge Chlorverbindung **47** lässt sich bereits bei Raumtemperatur herstellen (Schema 22).



Schema 22: Darstellung von **47** aus **46**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Chloroformlösung von **47** wurden Einkristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Verbindung **47** kristallisiert in

einer triklinen Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten in Form von farblosen Prismen und gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Abbildung 20 zeigt die Molekülstruktur von **47**.

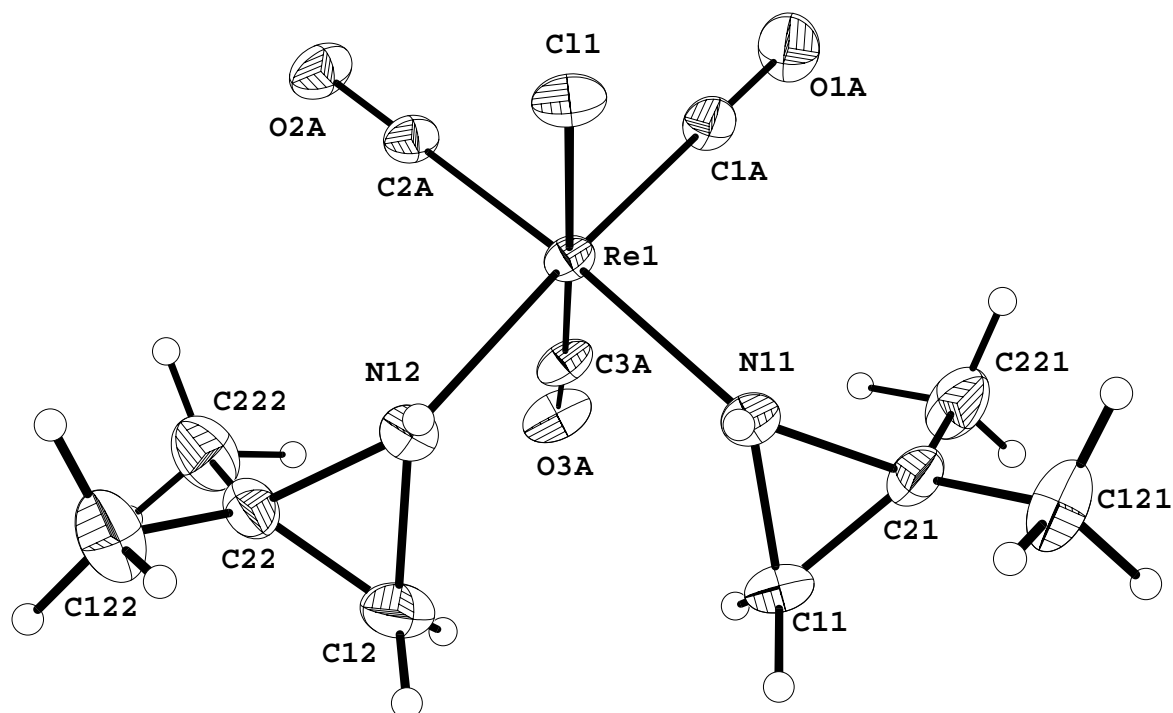


Abbildung 20: Molekülstruktur von **47** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(3A) 1.883(6), Re-C(1A) 1.902(5), Re-C(2A) 1.903(6), Re-N(12) 2.206(4), Re-N(11) 2.206(4), Re-Cl 2.4988(12), C(1A)-O(1A) 1.157(6), C(2A)-O(2A) 1.154(6), C(3A)-O(3A) 1.165(6), N(11)-C(21) 1.498(7), N(11)-C(11) 1.515(6), C(11)-C(21) 1.462(8), N(12)-C(22) 1.498(7), N(12)-C(12) 1.522(7), C(12)-C(22) 1.473(9); C(3A)-Re-C(1A) 90.5(2), C(3A)-Re-C(2A) 88.7(2), C(1A)-Re-C(2A) 89.3(2), C(3A)-Re-N(12) 94.3(2), C(1A)-Re-N(12) 173.19(19), C(2A)-Re-N(12) 95.64(19), C(3A)-Re-N(11) 95.31(19), C(1A)-Re-N(11) 96.85(19), C(2A)-Re-N(11) 172.61(18), N(12)-Re-N(11) 77.88(16), C(3A)-Re-Cl 177.03(15), C(1A)-Re-Cl 92.34(16), C(2A)-Re-Cl 92.26(15), N(12)-Re-Cl 82.84(12), N(11)-Re-Cl 83.48(12), O(1A)-C(1A)-Re 179.6(5), O(2A)-C(2A)-Re 179.0(5), O(3A)-C(3A)-Re 177.6(5), C(21)-N(11)-C(11) 58.0(3), C(21)-N(11)-Re 136.2(3), C(11)-N(11)-Re 125.3(3), C(21)-C(11)-N(11) 60.4(3), C(11)-C(21)-N(11) 61.6(3), C(22)-N(12)-C(12) 58.4(4), C(22)-N(12)-Re 135.7(3), C(12)-N(12)-Re 126.4(4), C(22)-C(12)-N(12) 60.0(3), C(12)-C(22)-N(12) 61.6(4).

2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung von 39 und 41

Betrachtet man die CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, so findet man für **39** drei und für **41** vier Absorptionen. Verbindung **41** besitzt C_{2v} Symmetrie und somit erwartet man vier $\nu(\text{CO})$ der Rassen $2A_1 + B_1 + B_2$. Bei Verbindung **39** sind die drei CO-Liganden *facial* angeordnet (C_{3v}) und somit erwartet man zwei $\nu(\text{CO})$ der Rassen $A_1 + E$. Da aber die *trans* ständigen Liganden (Aziridin und PPh_2) nicht äquivalent sind, kommt es zu einer Symmetrierniedrigung und zur Aufhebung der Entartung. Daher beobachtet man drei $\nu(\text{CO})$ im IR-Spektrum von **39**. Die CO-Valenzschwingungen des Edukts **40**, der lewis-sauren Zwischenstufe $\text{Re}(\text{CO})_4^+ \text{TfO}^-$ (**40'**) sowie der Bis-Aziridin-Komplexe **39** und **41** werden in Tabelle 15 gegenübergestellt.

Tabelle 15: CO-Valenzschwingungen von **39** - **41** in CH_2Cl_2

Verbindung	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$			
	$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ (40)	2090.0	1992.0	1979.0
$\text{Re}(\text{CO})_4^+ \text{TfO}^-$ (40')	2130.3	2041.0	2011.2	1973.0
$\{[(\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2)_2(\text{CO})_3\text{Re}]_2([\text{Fc})]^{2+} 2 \text{TfO}^-$ (39)	---	2027.2	1927.4	1910.1
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{HN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2)_2]^+ \text{TfO}^-$ (41)	2117.3	2018.2	1989.0	1954.4

[Fc] = $\mu\text{-Ph}_2\text{P-Fc-PPh}_2$

Auch hier zeigt die freie Lewis-Säure $\text{Re}(\text{CO})_4^+ \text{TfO}^-$ die höchsten Wellenzahlen für die CO-Valenzschwingungen, da hier am wenigsten Ladung für eine Rückbindung in die π^* -Orbitale des CO-Liganden zur Verfügung steht.

2.2.4 Spektroskopische Charakterisierung von 45 und 47

Die Verbindungen **45** und **47** gehören der Punktgruppe C_s an und zeigen somit im IR-Spektrum drei CO-Valenzschwingungen der Rassen $2A' + A''$ (Tabelle 16).

Tabelle 16: CO-Valenzschwingungen von **9**, **45** und **47** in CH₂Cl₂

Verbindung	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
Re(CO) ₅ Br (9)	2154, a ₁ (eq)	2045, e	1988, a ₁ (ax)
Re(CO) ₃ (HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂) ₂ Br (45)	2024, a'	1914, a'	1884, a''
Re(CO) ₃ (HN-C(CH ₃) ₂ -CH ₂) ₂ Cl (47)	2023, a'	1912, a'	1883, a''

Durch Koordination von zwei Aziridin-Liganden in **45** und **47** wird die Elektronendichte am Zentralatom deutlich erhöht. Es steht mehr Ladung für eine Rückbindung zum CO-Liganden über π^* -Orbitale zur Verfügung, die CO-Bindungen werden geschwächt und es resultieren niedrigere Wellenzahlen für die $\nu(\text{CO})$ bei **45** und **47** im Vergleich zum Edukt **9**.

Einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt Tabelle 17.

Tabelle 17: Vergleich der Bindungslängen [\AA] und -winkel[$^\circ$] von **45** und **47**

Abstände / Winkel	[Re] Br (45)	[Re] Cl (47)
Re-N	2.199 / 2.202	2.206 / 2.206
Re-Hal	2.631	2.499
Re-C (<i>trans</i> Az)	1.871 / 1.898	1.903 / 1.902
Re-C (<i>trans</i> Hal)	1.902	1.883
C-O (<i>trans</i> Az)	1.168 / 1.158	1.154 / 1.157
C-O (<i>trans</i> Hal)	1.141	1.165
C-Re-C (eq)	88.1	89.3



Wie man anhand der Daten in Tabelle 17 erkennen kann, ist die Rückbindung zum CO-Liganden bei **45** *trans* zum Aziridin-Liganden besser ausgeprägt als bei **47**; die Re-C-Bindung ist kürzer, die C-O-Bindung länger als bei **47**. Dies lässt sich dadurch erklären, dass

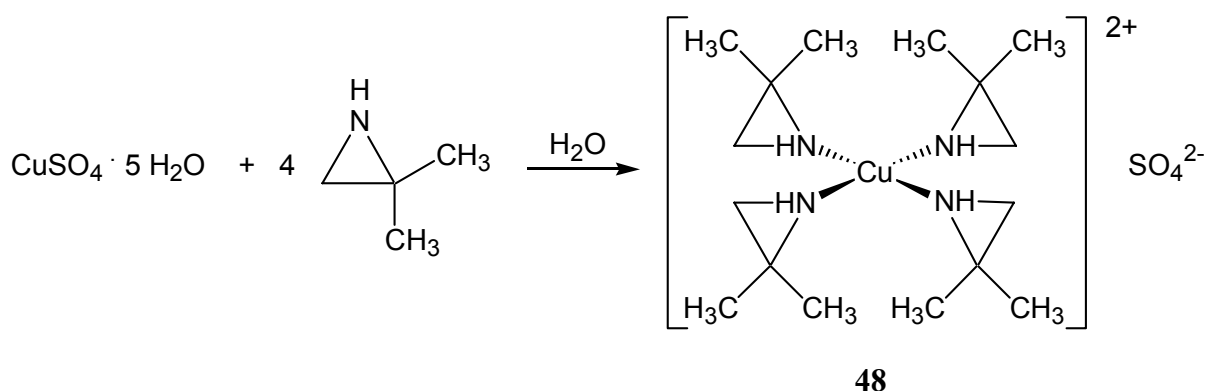
der weiche Bromo-Ligand einen geringeren Elektronenzug auf den Komplex ausübt als das härtere Chlor. Somit ist **45** elektronenreicher und die Rückbindung zum CO *trans* zum Aziridin-Liganden stärker. *Trans* zum Halogeno-Liganden macht sich jedoch auch die σ -/ π -Donor Eigenschaft des Chloro-Liganden bemerkbar. Chlor ist ein besserer σ -/ π -Donor als Brom. Dieser zur Elektronegativität gegenläufige Effekt hat bei **47** eine stärkere Rückbindung *trans* zum Chloro-Liganden zur Folge. Die Re-C-Bindung in *trans*-Position zum Halogen ist bei **47** um ca. 2 pm kürzer als bei **45**, während die CO-Bindung um ca. 2 pm länger ist.

2.3 Homoleptische Aziridin-Komplexe

Kationische, homoleptische Aziridin-Komplexe waren die ersten Aziridin-Komplexe, die beschrieben wurden.^{15-19,21} Auch in dieser Arbeit sollen einige dieser „Klassiker“ vorgestellt werden.

2.3.1 Darstellung der Verbindungen 48 - 52

Aus der analytischen Chemie ist der tiefblaue Kupfertetrammin-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ wohl bekannt. Versetzt man eine wässrige Kupfersalz-Lösung mit Ammoniak, so bildet sich dieser augenblicklich. Im Prinzip lässt sich der *N*-Donor-Ligand NH_3 auch durch Aziridin ersetzen. Tropft man deshalb zu einer wässrigen Kupfersulfat-Lösung 2,2-Dimethylaziridin, so bildet sich sofort der tiefblau gefärbte Kupfertetraaziridin-Komplex **48** (Schema 23). Er ist gut löslich in Wasser und Ethanol, mäßig in Aceton und unlöslich in Diethylether.



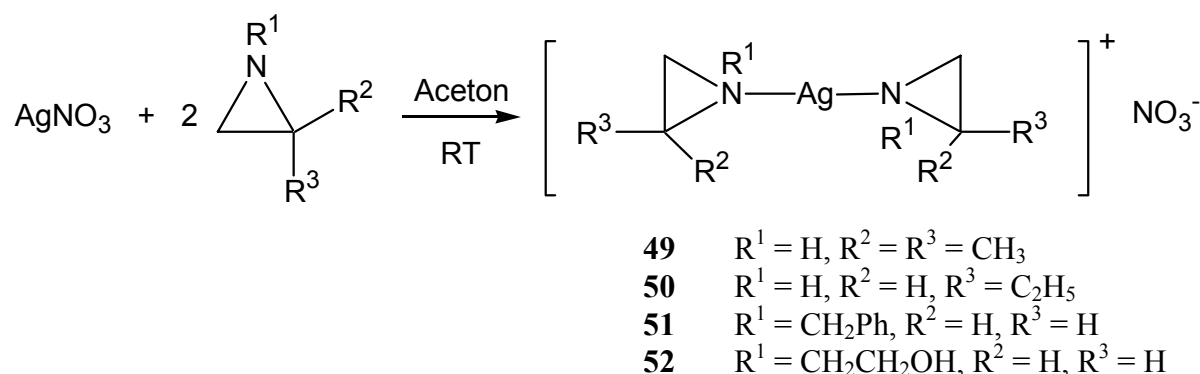
Schema 23: Darstellung von **48**

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **48** ist jedoch schwierig, da Cu^{2+} (d^9) paramagnetisch ist und im NMR-Spektrum nur sehr breite Signale liefert. Bereits 1960 stellten T. B. Jackson *et al.*¹⁶ die quadratisch-planaren Kupfertetraaziridin-Komplexe mit dem unsubsti-

tuierten Aziridin her, konnten ihr Ergebnis aber lediglich durch eine Elementaranalyse belegen.

Ein weiterer „Klassiker“ ist der Silberdiammin-Komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$. Analog zu seiner Bildung erfolgt die Reaktion von AgNO_3 mit verschiedenen Aziridinen zu den Bis-Aziridin-Komplexen **49** - **52**.

Rührt man Silbernitrat in Aceton, so löst es sich erst bei Zugabe von Aziridinen augenblicklich auf. Man kann Aceton i. Vak. entfernen und erhält **49** als amorphen Feststoff bzw. die Verbindungen **50** - **52** in Form von beigen Ölen (Schema 24), die sich an Licht unter Zersetzung langsam dunkel färben.



Schema 24: Darstellung von **49** - **52**

2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von **48** - **52**

Aziridine zeigen im IR-Spektrum charakteristische Frequenzen für die drei Normalschwingungen des Ringskeletts, nämlich der Pulsationsschwingung (A') sowie der symmetrischen (A') und antisymmetrischen (A'') Ringdeformationsschwingung.

In Tabelle 18 sind die Ringdeformationsschwingungen sowie die $\nu(\text{NH})$ -Schwingung der Verbindungen **48** - **52** sowie die der freien Aziridine vergleichend gegenübergestellt. Die Ringpulsationsschwingung lässt sich bei **48**, **49**, **51** und **52** nicht eindeutig zuordnen, da in diesem Bereich die Valenzschwingungen der Anionen (SO_4^{2-} und NO_3^-) die Ringpulsationsschwingung von Aziridin überdecken.

Tabelle 18: Typische Aziridin-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von **48** - **52**

Verbindung	ν (NH)	Ring- puls. ^{c)}	δ (Ring) ^{c)}	
			A'	A''
$\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	3245.6	1234.0	891.5	945.6
$\overline{\text{HN-CH(Et)-CH}_2}$ ^{a)}	3238.3	1225.1	884.4	920.6
$\overline{\text{N(CH}_2\text{Ph)-CH}_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	---	1267.0	865.0	911.0
$\overline{\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2}$ ^{a)}	---	1265.6	886.0	931.0
$\text{Cu}(\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2})_4\text{SO}_4$ ^{b)} (48)	3231.0	---	923.6	960.4
$\text{Ag}(\overline{\text{HN-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2})_2\text{NO}_3$ ^{b)} (49)	3267.6	---	903.1	959.9
$\text{Ag}(\overline{\text{HN-CH(Et)-CH}_2})_2\text{NO}_3$ ^{a)} (50)	3245.6	1238.3	906.6	983.9
$\text{Ag}(\overline{\text{N(CH}_2\text{Ph)-CH}_2\text{-CH}_2})_2\text{NO}_3$ ^{a)} (51)	---	---	864.0	922.0
$\text{Ag}(\overline{\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-CH}_2})_2\text{NO}_3$ ^{a)} (52)	---	---	884.0	937.0

^{a)} in Substanz, ^{b)} in KBr, ^{c)} Normalschwingungen zugeordnet nach Literatur^{18,52}

Bei den komplexierten *C*-substituierten Aziridinen erkennt man deutlich eine Verschiebung der IR-Banden zu höheren Wellenzahlen, während die *N*-substituierten Verbindungen fast lagekonstante Ringdeformationsschwingungen zeigen. Lediglich die asymmetrische Ringdeformationsschwingung (A'') ist leicht zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Diese Tendenz wurde auch schon von H. P. Fritz *et al.*¹⁸ beobachtet. Erklären lässt sich die Erhöhung aller Ringfrequenzen durch die einfache Vorstellung, dass die *N*-Koordination den Winkel α aufweitet (s. Abbildung 21), d. h. der *s*-Anteil der exocyclischen Bindungen am Stickstoff wird größer. Entsprechend muss der fast reine *p*-Charakter⁶⁷ der endocyclischen Orbitale am Stickstoff noch weiter zunehmen, was sich in einer Verkleinerung des Winkels β auswirkt. Dadurch nimmt die Ringspannung ab und die Ringbindung wird durch bessere Überlappung gestärkt. Logischerweise werden aber nicht nur die Valenz-, sondern auch die Deformationskraftkonstanten vergrößert, da zunehmender *p*-Charakter der Bindung ihre Deformation erschwert. Somit lässt sich aus den IR-Daten ablesen, dass der Dreiring von 2,2-Dimethylaziridin und 2-Ethylaziridin durch die Komplexierung stabilisiert wird. Dies ist eventuell der

Hauptgrund, dass Aziridine im Gegensatz zu Thiiranen keinerlei Tendenz zur Ethenabspaltung zeigen.

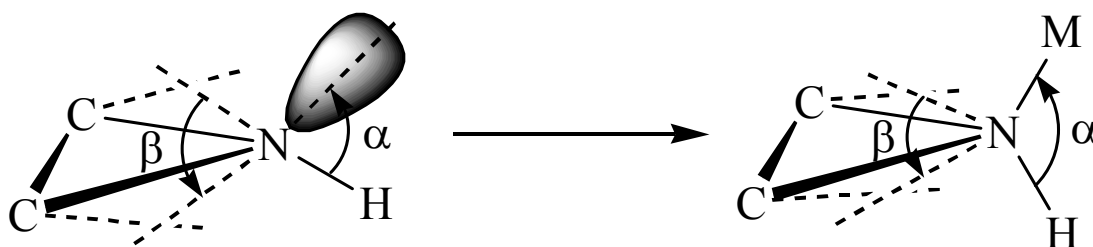


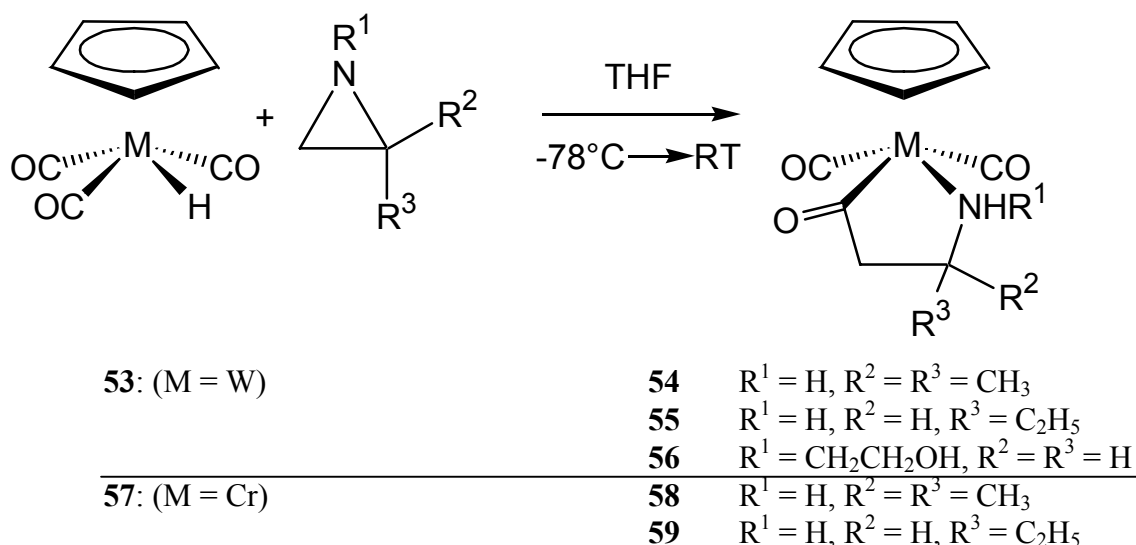
Abbildung 21: Winkelvergrößerung als Folge der N-Koordination von Aziridinen

2.4 Ringöffnungsreaktionen zu β -Aminoacyl-Komplexen

Aziridine können nicht nur unter Ringerhalt eine Substitutionsreaktion eingehen, sie können auch unter Ringöffnung bei gleichzeitiger CO-Insertion zu β -Aminoacyl-Komplexen reagieren. Beispiele hierfür wurden erstmals von Beck *et al.*²³⁻²⁶ und später von S. v. Beckerath⁶⁶ beschrieben.

2.4.1 Darstellung der Verbindungen 54, 55, 56, 58 und 59 durch Addition an M-C-Bindung

Im Folgenden werden verschieden substituierte Aziridine mit den Hydrido-Komplexen $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (**53**) und $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$ (**57**) zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung die β -Aminoacyl-Komplexe **54**, **55**, **56**, **58** und **59**.



Schema 25: Darstellung von **54** - **56** aus **53** sowie **58** und **59** aus **57**

Bei den Verbindungen **54**, **55**, **56**, **58** und **59** handelt es sich um gelbe Pulver, die gut in Aceton, Acetonitril oder Dichlormethan löslich sind. Unlöslich sind sie in unpolaren Solventien wie z. B. Pentan. Kristallisation der Verbindungen gelang nicht, da sich die Lösungen auch unter Schutzgas langsam zersetzen. Die festen Verbindungen sind unter Schutzgas bei -30°C beliebig lagerbar.

Der Mechanismus der Reaktion könnte folgendermaßen ablaufen: Setzt man ein genügend acids Carbonylmetallhydrid mit Aziridin um, so wird das Aziridin in einem ersten Schritt am Stickstoff protoniert. Danach greift das resultierende Carbonylmetallat nucleophil am Stickstoff des Aziridins an, was zur Ringöffnung führt. In einem letzten Schritt kommt es schließlich zur Insertion einer CO-Gruppe.⁶⁸ Die eingesetzten Carbonylmetallhydride müssen also zum einen genügend „sauer“, zum anderen muss das entstehende Carbonylmetallat-Anion genügend nucleophil sein. Die Extremfälle HAuCl_4 (nur acid) und $\text{HMo}(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{Cp}^*$ (protoniert Aziridin nicht mehr) erfüllen diese Bedingungen nicht.

2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung von **54**, **55**, **56**, **58** und **59**

Durch die Insertion einer CO-Gruppe zwischen Metall und Aziridin zur Acylfunktion tritt neben den üblichen IR-Frequenzen für die CO-Liganden bei $1810 - 1940 \text{ cm}^{-1}$ noch eine IR-Absorption für die neue Carbonyl-Gruppe um 1700 cm^{-1} auf. Die CO-Valenzschwingungen der Verbindungen **54**, **55**, **56**, **58** und **59** sind in Tabelle 19 enthalten.

Tabelle 19: CO-Valenzschwingungen von **54**, **55**, **56**, **58** und **59**

Verbindung	$\nu(\text{N-H})^{\text{a}}$ [cm^{-1}]		$\nu(\text{C=O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}]	
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\overline{\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2}$ (54)	3311.5	3238.3	1714.3 ^{b)}	1925.1 ^{b)}	1826.9 ^{b)}
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\overline{\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Et})-\text{NH}_2}$ (55)	3326.2	3231.0	1714.0 ^{b)}	1924.4 ^{b)}	1826.9 ^{b)}
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\overline{\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{NH}((\text{CH}_2)_2\text{OH})}$ (56)	3238.3	3194.3	---	1914.2 ^{c)}	1816.9 ^{c)}
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}-\overline{\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2}$ (58)	3326.2	3260.2	1773.3 ^{b)}	1932.9 ^{b)}	1845.0 ^{b)}
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}-\overline{\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Et})-\text{NH}_2}$ (59)	3326.2	3267.6	---	1931.4 ^{b)}	1844.6 ^{b)}

^{a)} in KBr, ^{b)} in CH_3CN , ^{c)} in DMSO

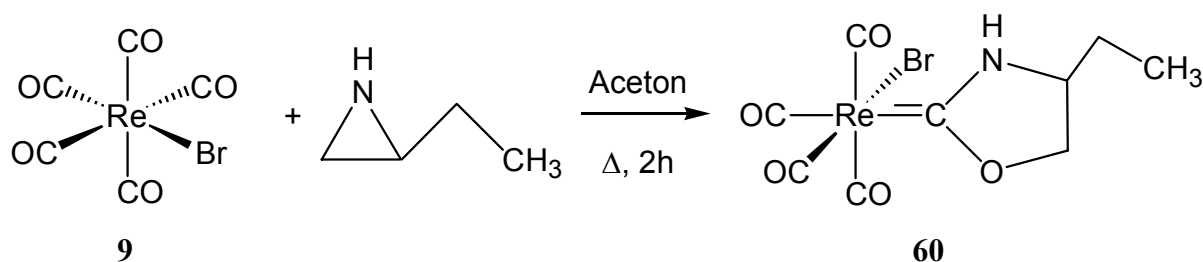
Die Verbindungen **54**, **55**, **56**, **58** und **59** besitzen außer der Identität keine weitere Symmetrieelemente und gehören somit der Punktgruppe C_1 an. Im IR-Spektrum erwartet man zwei CO-Valenzschwingungen der Rasse *A*.

2.5 Ringöffnungsreaktionen zu cyclischen Hetero-Carben-Komplexen

1964 synthetisierten E. O. Fischer *et al.*⁶⁹ den ersten Carben-Komplex $(CO)_5WC(OCH_3)CH_3$. Als Carben-Komplexe bezeichnet man allgemein Verbindungen, in denen Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen zu trigonal-planar konfigurierten C-Einheiten vorliegen.⁷⁰ Sind an das Carbenkohlenstoffatom keine Heteroatome gebunden, so spricht man im engeren Sinne von Metall-Alkyliden-Komplexen bzw. von *Schrock*-Carbenen. Sind Heteroatome substituiert, so bezeichnet man sie auch als *Fischer*-Carbene. Bis heute hat das Interesse an Carbenen nicht nachgelassen. Ganz aktuell sind in der Literatur Veröffentlichungen über sogenannte „stabile Carbene“⁷¹ (Arduengo-Carbene) sowie deren Komplexierung an Übergangsmetalle.⁷² Im Folgenden wird noch eine weitere Ringöffnungsreaktion mit Aziridinen beschrieben. Hierbei wird ebenfalls eine CO-Gruppe insertiert, jedoch wird diese nicht wie bei der Bildung von β -Aminoacyl-Komplexen über die M-C-Bindung addiert, sondern über die C-O-Bindung, so dass Komplexe mit cyclischen Hetero-Carbenen entstehen.

2.5.1 Synthese der Carben-Komplexe **60** und **61** durch Addition an C-O-Bindung

Erhitzt man **9** mit 2-Ethylaziridin in Aceton, so erhält man **60** (Schema 26).



Schema 26: Darstellung von **60** aus **9**

60 fällt als farbloses Pulver an und löst sich gut in Aceton und Dichlormethan. Von Verbindung **60** konnten farblose, prismenförmige Kristalle erhalten werden. Sie kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur von **60**.

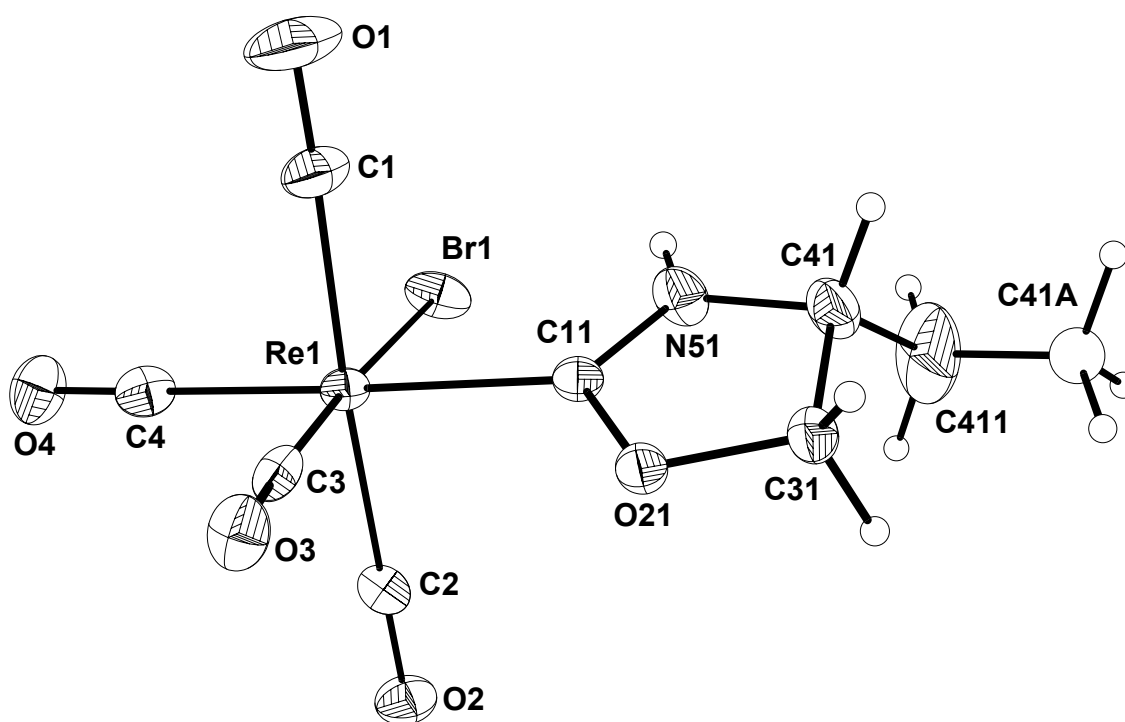
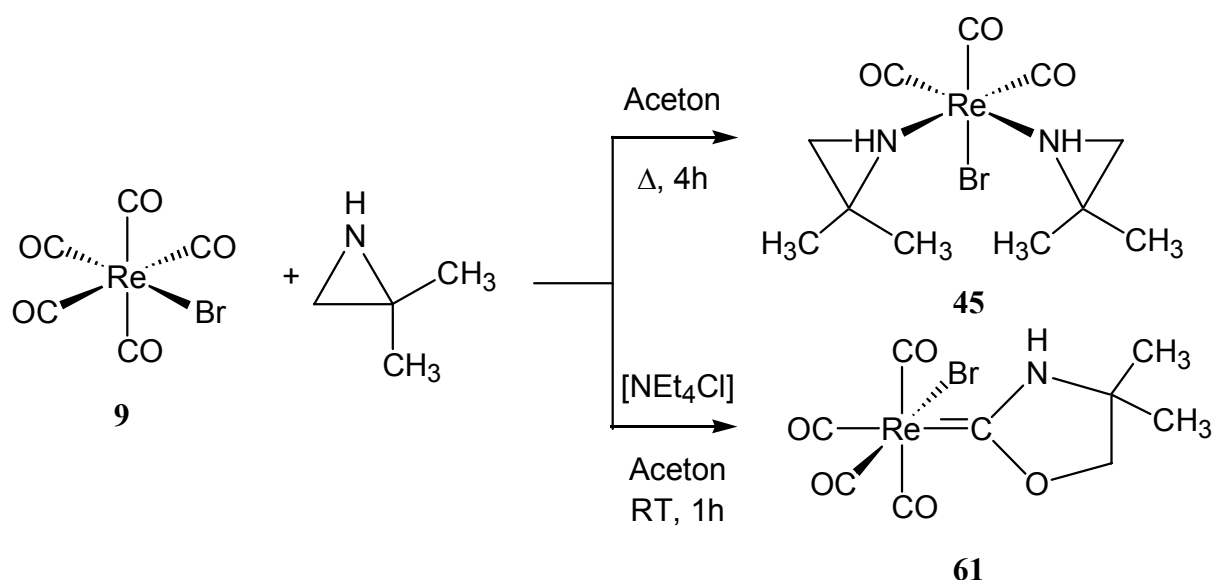


Abbildung 22: Molekülstruktur von **60** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(3) 1.9274(18), Re-C(4) 1.991(2), Re-C(2) 1.993(2), Re-C(1) 1.997(2), Re-C(11) 2.147(7), Re-Br 2.6145(9), C(11)-N(51) 1.298(6), C(11)-O(21) 1.327(8), O(21)-C(31) 1.456(8), C(31)-C(41) 1.534(10), C(41)-N(51) 1.435(9), C(41)-C(411) 1.508(14), C(1)-O(1) 1.1295, C(2)-O(2) 1.1322, C(3)-O(3) 1.1258, C(4)-O(4) 1.1301; C(3)-Re-C(4) 93.72(9), C(3)-Re-C(2) 89.05(9), C(4)-Re-C(2) 92.19(8), C(3)-Re-C(1) 91.69(8), C(4)-Re-C(1) 90.54(10), C(2)-Re-C(1) 177.12(12), C(3)-Re-C(11) 90.35(16), C(4)-Re-C(11) 175.91(15), C(2)-Re-C(11) 88.28(19), C(1)-Re-C(11) 88.94(19), C(3)-Re-Br 176.57(6), C(4)-Re-Br 89.62(6), C(2)-Re-Br 91.61(6), C(1)-Re-Br 87.49(6), C(11)-Re-Br 86.31(14), N(51)-C(11)-O(21) 109.1(5), N(51)-C(11)-Re 129.4(4), O(21)-C(11)-Re 121.5(4), C(11)-O(21)-C(31) 110.5(5), O(21)-C(31)-C(41) 104.6(6), N(51)-C(41)-C(411) 110.8(8), N(51)-C(41)-C(31) 99.5(5), C(411)-C(41)-C(31) 115.1(10), C(11)-N(51)-C(41) 116.2(4), O(1)-C(1)-Re 177.94(6), O(2)-C(2)-Re 176.56(5), O(3)-C(3)-Re 177.99(7), O(4)-C(4)-Re 178.64(6).

Das Rhenium(I)-Zentrum ist oktaedrisch von vier CO- und je einem Br- und Carben-Liganden in *cis*-Position umgeben. Der cyclische Carben-Ligand ist planar, da sowohl der Carben-Kohlenstoff als auch der Stickstoff sp^2 -hybridisiert sind und Sauerstoff sich anpasst.

Versuche, die gleiche Reaktion mit 2,2-Dimethylaziridin durchzuführen, führten bei analogen Reaktionsbedingungen zur Bildung von **45**. Verfolgt man den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch, so erkennt man schon nach kurzer Reaktionszeit $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von **45**, während erst nach ca. einer Stunde die ersten $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen des Carben-Komplexes **61** zu erkennen sind. Nach 4 Stunden ist alles Edukt verbraucht. Die Probe enthält merkliche Mengen des Carbens **61**, jedoch überwiegt der Anteil des Bis-Aziridin-Komplexes **45**. Um nun ausschließlich **61** zu erhalten, muss man bei gleichen Edukten die Reaktionsbedingungen modifizieren. Wie schon von Angelici *et al.*^{31,73,74} beschrieben, erhält man aus Metallcarbonylen und Aziridinen unter Halogenid-Katalyse cyclische Carbene. Reaktion von **9** mit 2,2-Dimethylaziridin bei Raumtemperatur unter Katalyse von Tetraethylammoniumchlorid führt bereits nach einer Stunde zum analysenreinen Carben-Produkt **61** (Schema 27).



Schema 27: Mögliche Produkte bei der Reaktion von **9** mit 2,2-Dimethylaziridin

Führt man die oben genannte Cl⁻-katalysierte Reaktion in siedendem Aceton durch, so wandelt sich das zunächst gebildete Carben **61** nach und nach in **45** um.

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **61** in Aceton erhält man farblose Plättchen, von denen ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte. **61** kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Die Molekülstruktur im Kristall sowie die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zeigt Abbildung 23.

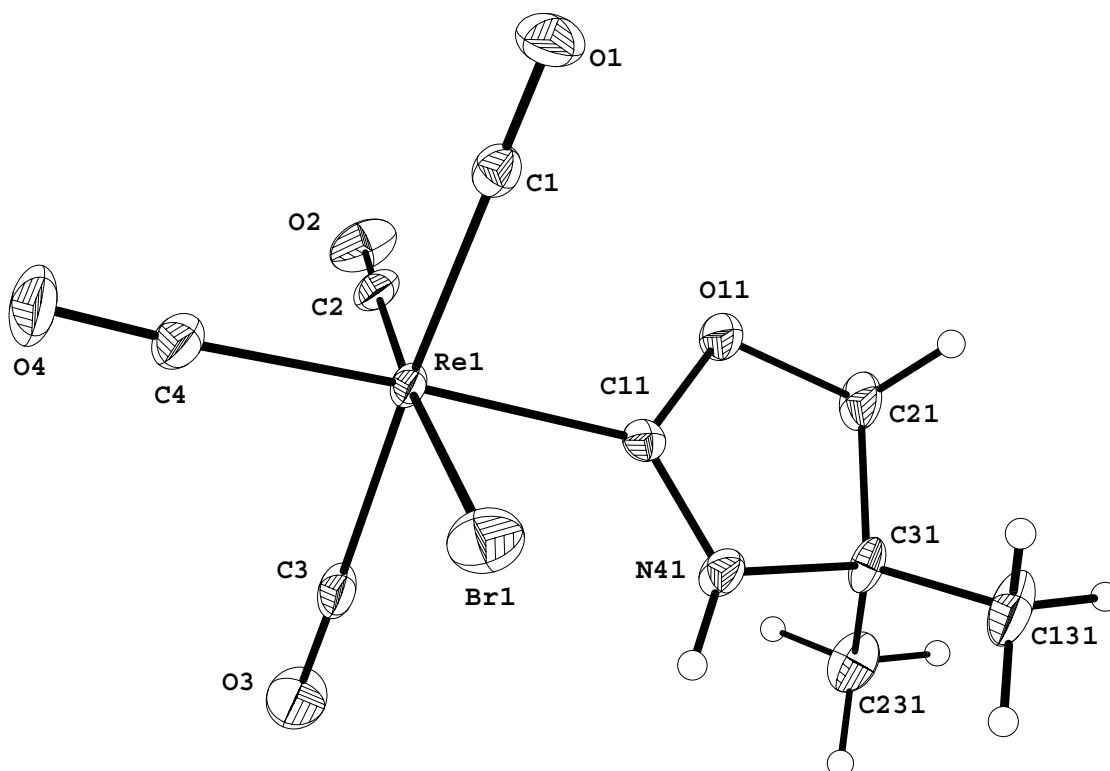


Abbildung 23: Molekülstruktur von **61** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(2) 1.940(11), Re-C(4) 1.947(11), Re-C(1) 1.989(10), Re-C(3) 1.998(10), Re-C(11) 2.143(9), Re-Br 2.5808(12), C(1)-O(1) 1.142(12), C(2)-O(2) 1.094(13), C(3)-O(3) 1.128(13), C(4)-O(4) 1.168(13), C(11)-N(41) 1.310(12), C(11)-O(11) 1.325(11), O(11)-C(21) 1.469(12), C(21)-C(31) 1.531(15), C(31)-N(41) 1.472(12); C(2)-Re-C(4) 92.8(4), C(2)-Re-C(1) 91.2(4), C(4)-Re-C(1) 93.0(4), C(2)-Re-C(3) 91.4(4), C(4)-Re-C(3) 88.9(4), C(1)-Re-C(3) 176.7(4), C(2)-Re-C(11) 90.1(4), C(4)-Re-C(11) 176.9(4), C(1)-Re-C(11) 88.1(4), C(3)-Re-C(11) 89.9(3), C(2)-Re-Br 176.6(3), C(4)-Re-Br 90.4(3), C(1)-Re-Br 87.5(3), C(3)-Re-Br 89.8(3), C(11)-Re-Br 86.7(2), O(1)-C(1)-Re 179.2(8), O(2)-C(2)-Re 179.6(11), O(3)-C(3)-Re 178.6(9), O(4)-C(4)-Re 177.0(10), N(41)-C(11)-O(11) 110.4(8), N(41)-C(11)-Re 129.0(6), O(11)-C(11)-Re 120.5(6), C(11)-O(11)-C(21) 109.7(7), O(11)-C(21)-C(31) 106.0(8), N(41)-C(31)-C(21) 98.9(7), C(11)-N(41)-C(31) 115.0(8).

Hahn *et al.* gelang ebenfalls die Synthese und röntgenographische Strukturaufklärung eines ähnlichen Rhenium(V)-Carben-Komplexes ($[\overline{\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N(H)C}}]_2\text{ReOCl}_3$).⁷⁵ Die Synthese verläuft hier allerdings über einen 2-(Trimethylsiloxy)phenyl-isocyanid-Komplex.

2.5.2 Spektroskopische Charakterisierung von **60** und **61**

In Tabelle 20 sind einige NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **60** und **61** vergleichend zusammengestellt. Deutlich erkennt man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen ein Signal bei ca. 207 ppm, typisch für Kohlenstoffatome von Carben-Liganden und drei Signale bei 185 – 188 ppm für die CO-Liganden.

Tabelle 20: Vergleich relevanter ^1H - und ^{13}C -NMR Daten [ppm] in CD_3CN von **60** und **61**

Verbindung	^1H -NMR	^{13}C -NMR			
	δ N-H	δ Carben	δ CO		
$[\text{Re}]=\overline{\text{C}-\text{NH}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2-\text{O}}$ (60)	9.07	207.93	185.15	186.12	188.51
$[\text{Re}]=\overline{\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}}$ (61)	9.74	206.92	185.35	186.23	188.57

$[\text{Re}] = \text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}$

Tabelle 21 zeigt einen Vergleich der IR-Daten von **60** und **61**, für die man wegen der C_s -Symmetrie vier CO-Valenzschwingungen der Rassen $3A' + A''$ für die Carbonylgruppen erwartet. Bei **60** und **61** beobachtet man allerdings nur drei $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen, da sich wohl zwei überlagern. Abbildung 24 zeigt das IR-Spektrum des Carbonylbereichs von **61** in CH_2Cl_2 . Weiterhin sieht man im IR-Spektrum von **60** und **61** eine starke Absorption bei ca. 1150 cm^{-1} für die C-O-Valenzschwingung im 5-Ring sowie bei 3300 cm^{-1} für die N-H-Valenzschwingung.

Tabelle 21: Vergleich der IR-Frequenzen [cm^{-1}] von **60** und **61**

Verbindung	ν (N-H) ^{a)}	ν (C-O) ^{a)}	ν (CO) ^{b)}		
$[\text{Re}]=\overline{\text{C}-\text{NH}-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2-\text{O}}$ (60)	3326.2	1161.7	2108.5	2005.5	1942.2
$[\text{Re}]=\overline{\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}}$ (61)	3274.9	1128.6	2108.2	2005.5	1941.7

$[\text{Re}] = \text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}$, ^{a)} in KBr, ^{b)} in CH_2Cl_2

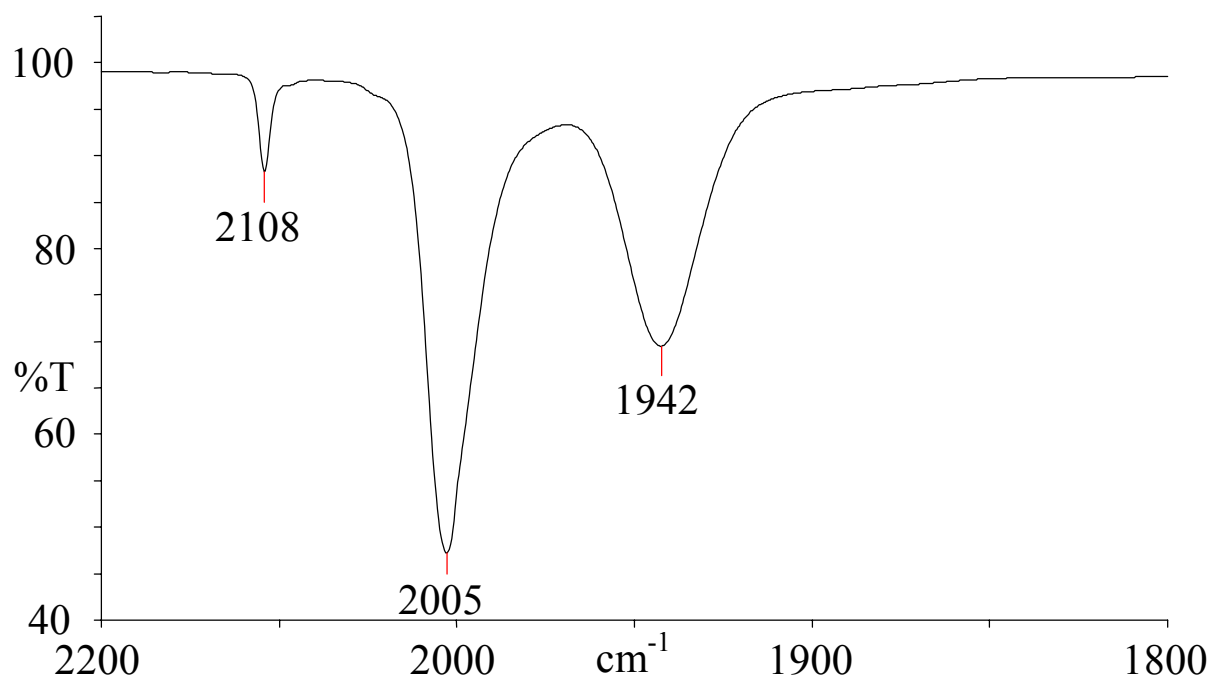


Abbildung 24: IR-Spektrum im sogenannten Carbonylbereich von **61** in CH_2Cl_2

Wichtige Bindungslängen der Verbindungen **60** und **61** sind in Tabelle 22 dargestellt. Die Bindungslängen für die Re-Carben-Bindungen entsprechen gut den Literaturdaten⁷⁶ anderer Re-Carben-Komplexe. So beträgt der Re=C-Abstand 2.08 Å bei $(\text{CO})_8\text{Re}_2[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$,⁷⁷ 2.14 Å bei $[(\text{CO})_4\text{ReC}(\text{Me})\text{OGeMe}_2]_2$ ⁷⁸ und 2.20 Å bei $[(\text{CO})_4\text{ReC}(\text{ORe}(\text{CO})_5\text{O})]_2$.⁷⁹

Der von F. E. Hahn *et al.* vorgestellte cyclische *Bis*-carben-rhenium-Komplex $([(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{NH})\text{C}]_2\text{ReOCl}_3)$ ⁷⁵ weist einen Re=C-Abstand von 2.095 Å bzw. 2.097 Å auf.

Ein Vergleich der übrigen Abstände von **60** und **61** zeigt, dass die Re-C-Bindung *trans* zum Carben bei **61** gegenüber **60** um 4.4 pm verkürzt und die C-O-Bindung dafür um 3.7 pm länger ist. Dies weist auf eine bessere Rückbindung $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ bei **61** und somit auf bessere Donor-Eigenschaften des Carben-Liganden bei **61** hin, was vermutlich auf die beiden Methyl-Gruppen in β -Position zurückzuführen ist.

Tabelle 22: Vergleich wichtiger Bindungslängen von **60** und **61**

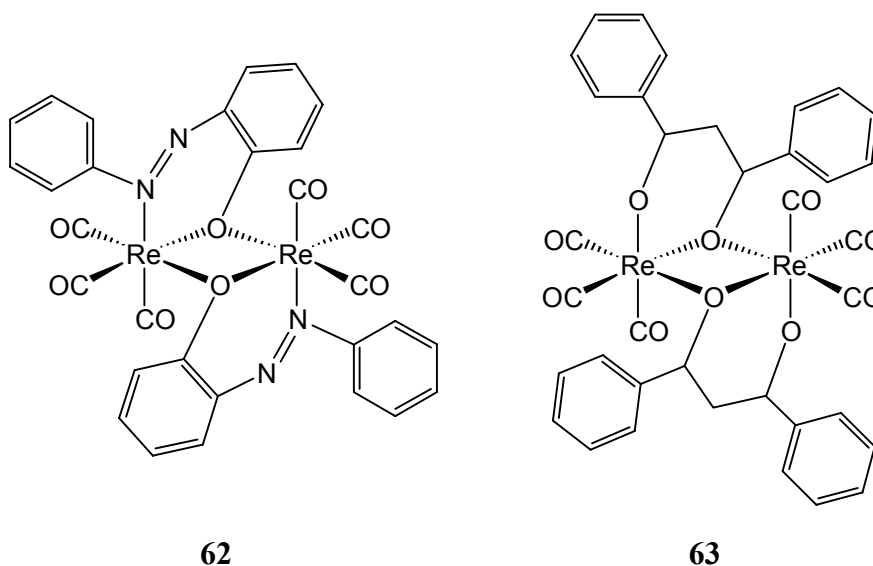
Abstand [Å]	[Re]= $\overline{\text{C-NH-CH(Et)-CH}_2\text{-O}}$ (60)	[Re]= $\overline{\text{C-NH-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-O}}$ (61)
Re=C	2.147	2.143
Re-Br	2.6145	2.5808
Re-C (<i>trans</i> Carben)	1.991	1.947
Re-C (<i>trans</i> Hal)	1.9274	1.940
Re-C (<i>trans</i> CO)	1.997 / 1.993	1.989 / 1.998
C-O (<i>trans</i> Carben)	1.1301	1.168
C-O (<i>trans</i> Hal)	1.1258	1.094
C-O (<i>trans</i> CO)	1.1295 / 1.1322	1.142 / 1.128

[Re] = Re(CO)₄Br

2.6 Tricyclische Rhenium-Komplexe aus β -Aminoalkoholen und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$

Die interessanten Verbindungen dieses Kapitels wurden durch Zufall erhalten, als $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ versehentlich mit einem β -Aminoalkohol, dem Edukt für Aziridine, umgesetzt wurde. Es entstanden völlig überraschend zweikernige, tricyclische Rhenium-Komplexe mit η^3 -Alkoxy-Brücken.

Für mehrkernige, über Sauerstoff verbrückte Rhenium-Komplexe gibt es bisher nicht viele Beispiele. So werden z. B. die zweikernigen, über drei μ_2 -verbrückende Liganden verbundene, Rhenium-Komplexe $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-OMe})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^{80}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-DPPM})]^{81}$ beschrieben. Beck *et al.*⁸² beschreibt ebenfalls einen zweikernigen sowie einen vierkernigen, über Methoxy-Gruppen verbrückten Rhenium-Komplex. Durch Reaktion von *o*-Phenylazophenol-Kaliumsalz mit Bromo-pentacarbonyl-rhenium(I) gelang Struchkov *et al.* die Synthese und röntgenographische Untersuchung des tricyclischen, zweikernigen Rhenium-Komplexes **62**.⁸³



Weiterhin stellten Lock *et al.* aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und β -Diketonen zweikernige tricyclische Komplexe her. Von **63** gelang ihnen die Aufklärung der Molekülstruktur aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse.⁸⁴ Beide Verbindungen ähneln in struktureller Sicht den folgenden eigenen Rhenium(I)-Komplexen.

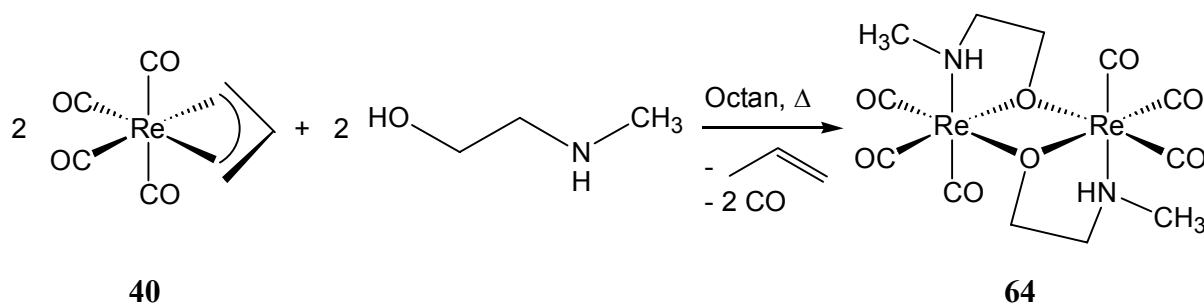
Wie eigene Untersuchungen zeigen, lässt sich durch thermische Reaktion von η^3 -Allyltetracarbonylrhenium(I) mit β -Aminoalkoholen in Octan eine Vielzahl von zweikernigen Rhenium-Komplexen erzeugen. Dabei wird zuerst thermisch eine CO-Gruppe eliminiert, danach an die freie Koordinationsstelle sofort der Stickstoff des β -Aminoalkohols angelagert. Die acide OH-Funktion des β -Aminoalkohols protoniert anschließend die Allylgruppe, welche als Propen abgespalten wird, worauf der Sauerstoff an das Rhenium koordinieren kann. Das dadurch entstehende 16 VE Fragment dimerisiert und es bilden sich relativ stabile tricyclische Zweikern-Komplexe von Rhenium.

Im Folgenden werden einige Komplexe dieses Typs mit unterschiedlichen Ringgrößen und Substituenten in systematischer Weise hergestellt und untereinander verglichen.

2.6.1 Darstellung *N*-substituierter tricyclischer Zweikern-Komplexe

Zunächst wird der sterische Einfluss auf die Produktbildung und -eigenschaften durch Variation der Substituenten am Stickstoff untersucht.

Bringt man **40** mit 2-(*N*-Methylamino)ethanol zur Reaktion, so entsteht analysenrein der Zweikern-Komplex **64** (Schema 28).



Schema 28: Darstellung von **64** aus **40**

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **64** in Aceton erhält man farblose, prismenförmige Kristalle. Die monokline Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an; Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur von **64** im Kristall.

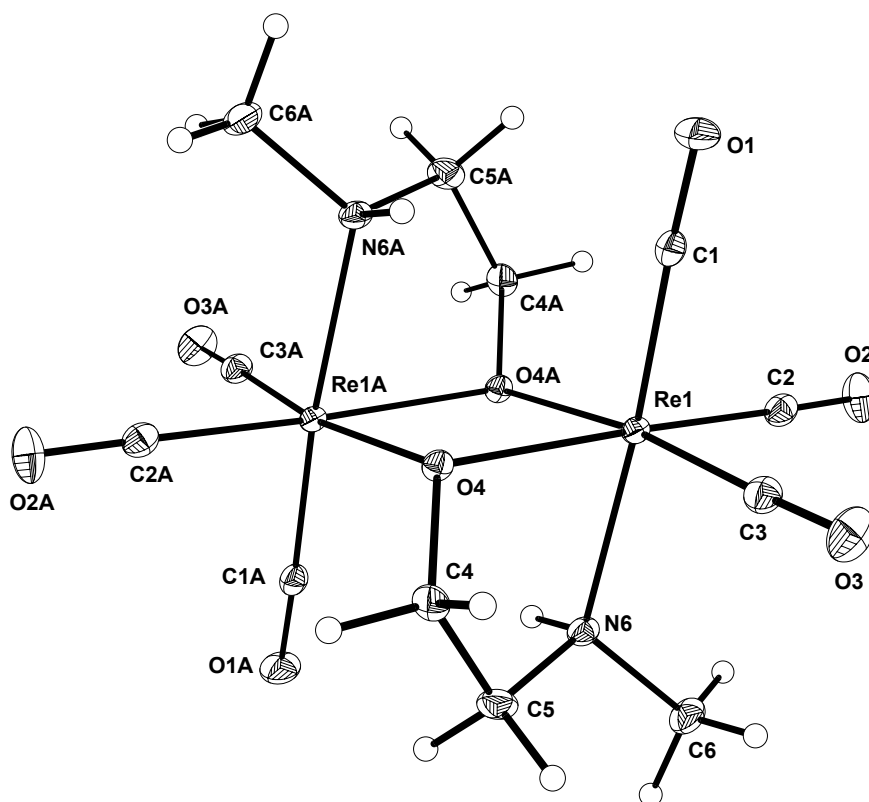
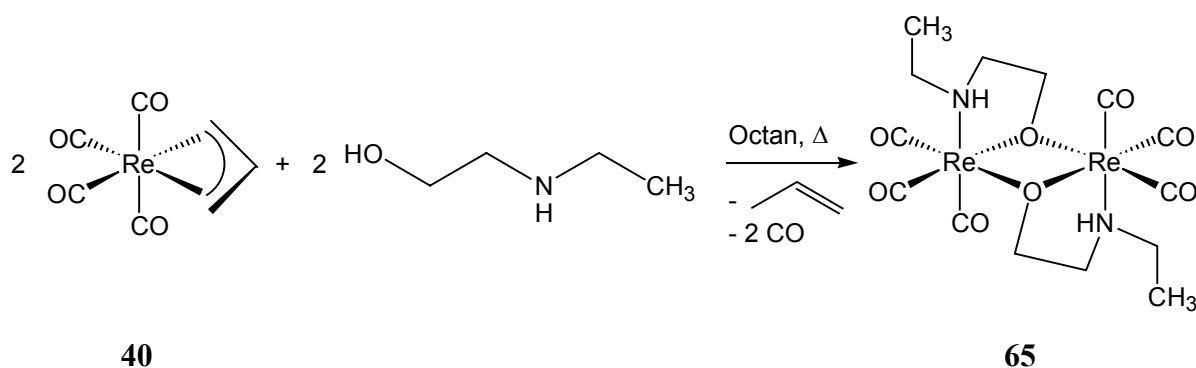


Abbildung 25: Molekülstruktur von **64** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(1) 1.907(5), Re-C(3) 1.912(5), Re-C(2) 1.913(6), Re-O(4) 2.136(3), Re-O(4A) 2.150(4), Re-N(6) 2.225(4), C(1)-O(1) 1.155(6), C(2)-O(2) 1.151(8), C(3)-O(3) 1.150(7), O(4)-C(4) 1.423(6), O(4)-Re(A) 2.150(4), C(4)-C(5) 1.522(9), C(5)-N(6) 1.508(7), N(6)-C(6) 1.492(7); C(1)-Re-C(3) 86.8(2), C(1)-Re-C(2) 86.6(2), C(3)-Re-C(2) 87.1(2), C(1)-Re-O(4) 99.79(17), C(3)-Re-O(4) 101.62(18), C(2)-Re-O(4) 169.39(17), C(1)-Re-O(4A) 98.67(17), C(3)-Re-O(4A) 172.52(18), C(2)-Re-O(4A) 98.22(16), O(4)-Re-O(4A) 72.56(14),

C(1)-Re-N(6) 173.45(18), C(3)-Re-N(6) 91.4(2), C(2)-Re-N(6) 99.6(2), O(4)-Re-N(6) 74.37(14), O(4A)-Re-N(6) 82.52(14), O(1)-C(1)-Re 176.8(4), O(2)-C(2)-Re 179.2(6), O(3)-C(3)-Re 177.9(5), C(4)-O(4)-Re 109.0(3), C(4)-O(4)-Re(A) 120.0(3), Re-O(4)-Re(A) 107.44(14), O(4)-C(4)-C(5) 111.0(4), N(6)-C(5)-C(4) 111.9(4), C(6)-N(6)-C(5) 110.4(4), C(6)-N(6)-Re 118.4(3), C(5)-N(6)-Re 109.0(3).

Der zentrale (Re-O)₂-Vierring ist annähernd planar; die beiden Rhenium-Zentralatome sind verzerrt oktaedrisch von drei CO-, zwei Sauerstoff- und einem Stickstoff-Liganden in *facialer* Anordnung umgeben. Da der verbrückende Amin-Stickstoff sp³-hybridisiert ist, kommt es analog zum Cyclopentan zu einer leicht verzerrten Envelope-Konformation im Metalla-aza-oxa-cyclopentan. Die Abwinkelung erfolgt entlang der N-O-Achse, so dass das Rhenium aus der Ringebene herausragt.

Zum analogen *N*-Ethyl-Derivat **65** gelangt man durch Reaktion von 2-(*N*-Ethyl-amino)ethanol mit **40** (Schema 29).



Schema 29: Darstellung von **65** aus **40**

Verbindung **65** löst sich mäßig in heißem Octan. Lässt man die heiße Octanlösung langsam abkühlen, so scheidet sich **65** in Form von farblosen quaderförmigen Kristallen ab. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe C2/c enthält 4 Formeleinheiten; Abbildung 26 zeigt die Molekülstruktur von **65**. Der strukturelle Aufbau von **65** ist der gleiche wie in **64**.

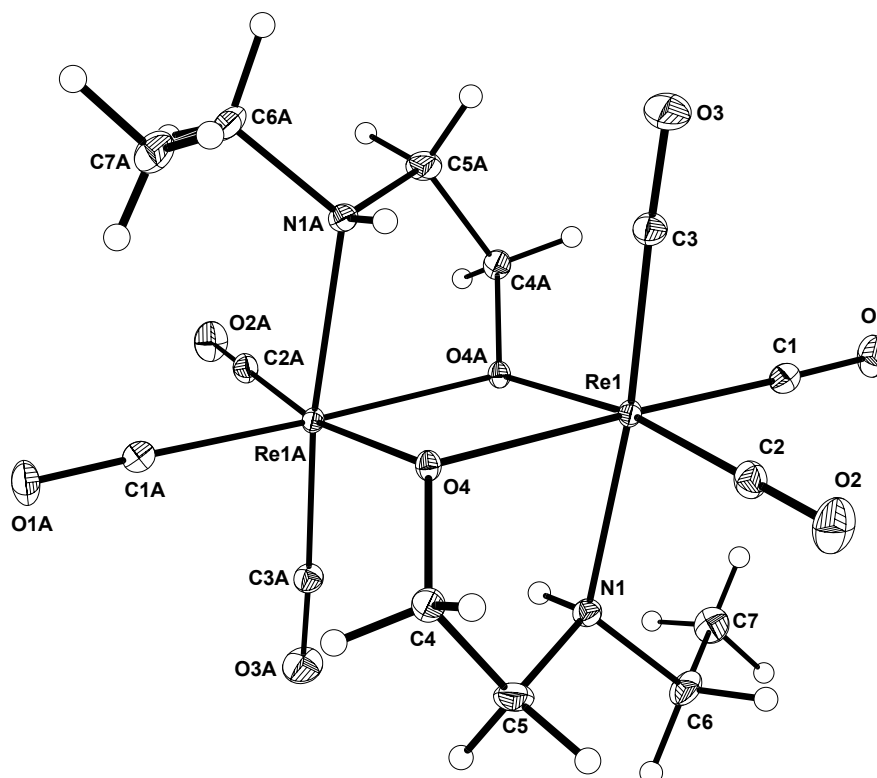
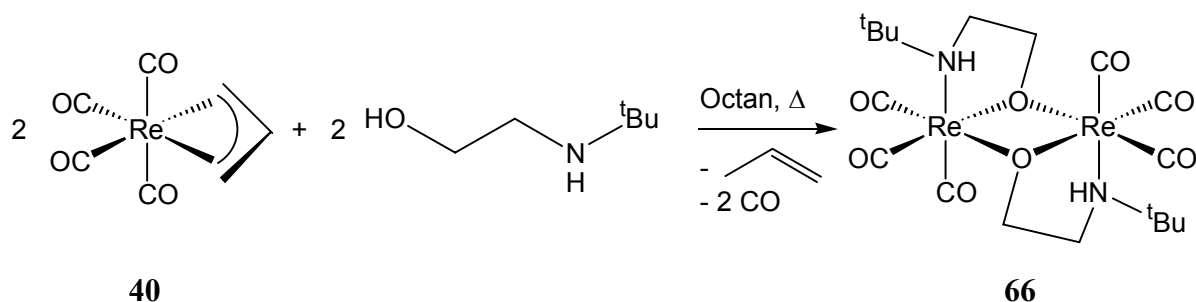


Abbildung 26: Molekülstruktur von **65** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(1) 1.904(4), Re(1)-C(2) 1.908(4), Re(1)-C(3) 1.909(3), Re(1)-O(4) 2.144(3), Re(1)-O(4A) 2.147(2), Re(1)-N 2.218(3), O(1)-C(1) 1.152(5), O(2)-C(2) 1.152(5), O(3)-C(3) 1.152(5), O(4)-C(4) 1.420(5), O(4)-Re(1A) 2.147(2), N-C(5) 1.491(5), N-C(6) 1.494(5), C(4)-C(5) 1.526(6), C(6)-C(7) 1.495(7); C(1)-Re(1)-C(2) 86.25(17), C(1)-Re(1)-C(3) 85.05(16), C(2)-Re(1)-C(3) 87.89(16), C(1)-Re(1)-O(4) 171.51(12), C(2)-Re(1)-O(4) 100.46(14), C(3)-Re(1)-O(4) 100.28(14), C(1)-Re(1)-O(4A) 99.73(13), C(2)-Re(1)-O(4A) 171.68(13), C(3)-Re(1)-O(4A) 98.33(13), O(4)-Re(1)-O(4A) 73.08(11), C(1)-Re(1)-N 101.79(13), C(2)-Re(1)-N 92.11(14), C(3)-Re(1)-N 173.15(15), O(4)-Re(1)-N 72.98(10), O(4A)-Re(1)-N 81.05(11), C(4)-O(4)-Re(1) 108.8(2), C(4)-O(4)-Re(1A) 121.2(2), Re(1)-O(4)-Re(1A) 106.92(11), C(5)-N-C(6) 110.8(3), C(5)-N-Re(1) 108.1(2), C(6)-N-Re(1) 122.0(2), O(1)-C(1)-Re(1) 178.1(3), O(2)-C(2)-Re(1) 178.6(4), O(3)-C(3)-Re(1) 177.7(3), O(4)-C(4)-C(5) 111.0(3), N-C(5)-C(4) 111.4(3), N-C(6)-C(7) 111.7(3).

Um den sterischen Anspruch noch weiter zu erhöhen, bringt man **40** mit 2-(*N*-*tert*-Butylamino)ethanol zur Reaktion. Es entsteht das *N*-*tert*-Butyl-Derivat **66** (Schema 30).



Schema 30: Darstellung von **66** aus **40**

Auch von dieser Verbindung wurden Einkristalle erhalten. Verbindung **66** kristallisiert in Form von farblosen Prismen in einer monoklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur von **66**, die analog der von **64** und **65** ist.

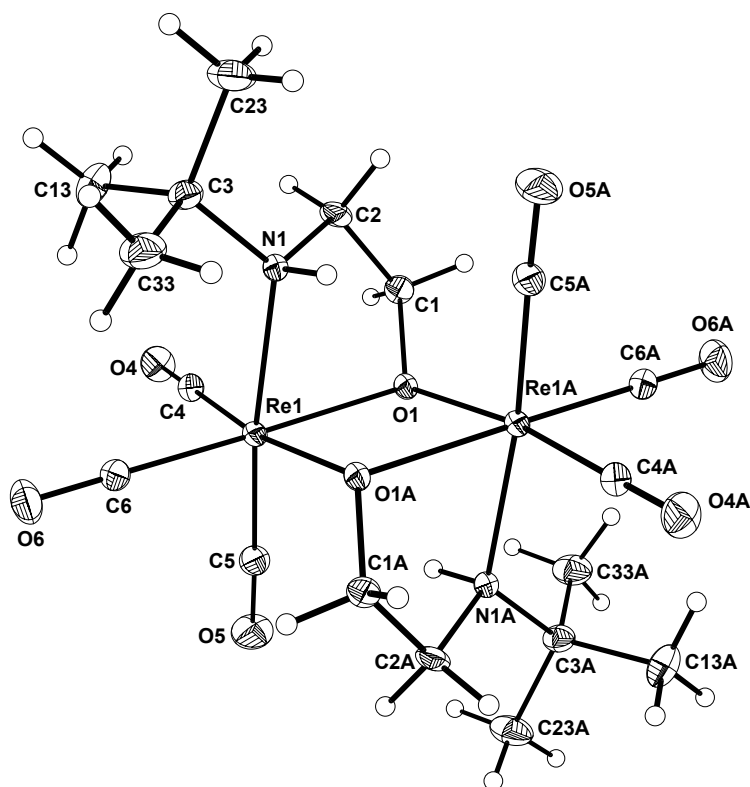
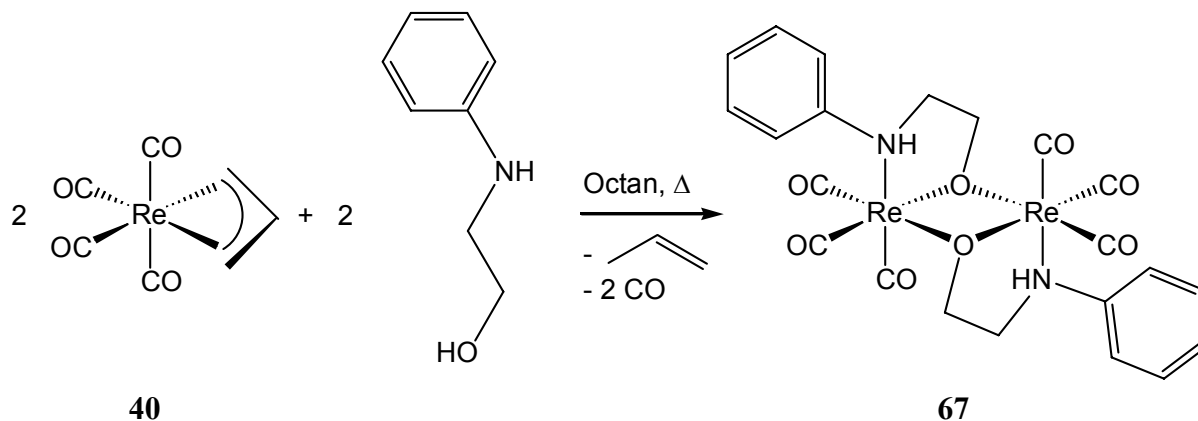


Abbildung 27: Molekülstruktur von **66** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(5) 1.896(6), Re(1)-C(4) 1.901(5), Re(1)-C(6) 1.909(6), Re(1)-O(1) 2.143(4), Re(1)-O(1A) 2.148(3), Re(1)-N(1) 2.255(4), O(4)-C(4) 1.142(7), O(6)-C(6) 1.143(8), O(5)-C(5) 1.152(7), O(1)-C(1) 1.427(6), O(1)-Re(1A) 2.148(3), C(1)-C(2) 1.517(8), C(2)-N(1) 1.504(6), N(1)-C(3) 1.513(7), C(3)-C(33) 1.502(9), C(3)-C(13) 1.509(9), C(3)-C(23) 1.530(9); C(5)-Re(1)-C(4) 86.8(2), C(5)-Re(1)-C(6) 84.5(3), C(4)-Re(1)-C(6) 86.1(2),

C(5)-Re(1)-O(1) 100.3(2), C(4)-Re(1)-O(1) 100.0(2), C(6)-Re(1)-O(1) 172.4(2), C(5)-Re(1)-O(1A) 98.1(2), C(4)-Re(1)-O(1A) 171.99(19), C(6)-Re(1)-O(1A) 100.61(19), O(1)-Re(1)-O(1A) 72.97(14), C(5)-Re(1)-N(1) 173.1(2), C(4)-Re(1)-N(1) 93.6(2), C(6)-Re(1)-N(1) 102.4(2), O(1)-Re(1)-N(1) 72.90(15), O(1A)-Re(1)-N(1) 80.77(14), O(4)-C(4)-Re(1) 179.3(5), O(6)-C(6)-Re(1) 177.8(6), O(5)-C(5)-Re(1) 178.3(6), C(1)-O(1)-Re(1) 108.7(3), C(1)-O(1)-Re(1A) 120.8(3), Re(1)-O(1)-Re(1A) 107.03(14), O(1)-C(1)-C(2) 112.1(4), N(1)-C(2)-C(1) 111.4(4), C(2)-N(1)-C(3) 113.7(4), C(2)-N(1)-Re(1) 106.7(3), C(3)-N(1)-Re(1) 125.4(3), C(33)-C(3)-C(13) 110.0(6), C(33)-C(3)-N(1) 107.8(5), C(13)-C(3)-N(1) 110.6(5), C(33)-C(3)-C(23) 106.7(5), C(13)-C(3)-C(23) 110.6(6), N(1)-C(3)-C(23) 110.9(5).

Auf analoge Weise lassen sich auch die *N*-arylierten Derivate herstellen; durch Einsatz von 2-Anilinoethanol erhält man das *N*-Phenyl-Derivat **67** (Schema 31).



Schema 31: Darstellung von **67** aus **40**

Auch von dieser Verbindung konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erzeugt werden. Verbindung **67** kristallisiert in Form von farblosen Prismen. Die trigonale Elementarzelle enthält 9 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $R\bar{3}$ an. Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur von **67**. Sie gleicht prinzipiell denen der Verbindungen **64** - **66**.

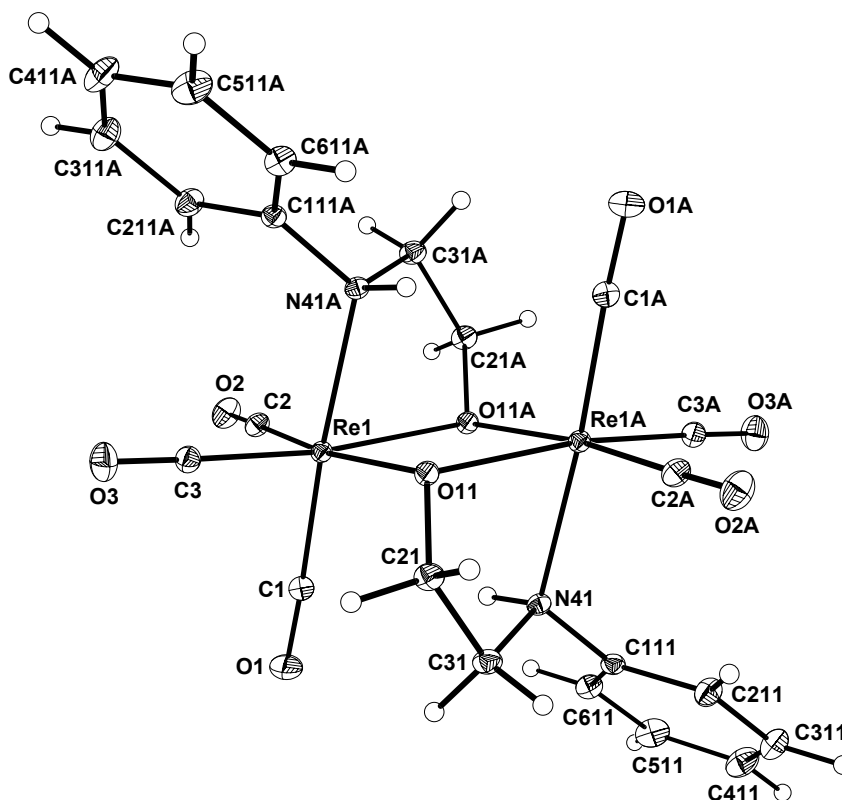
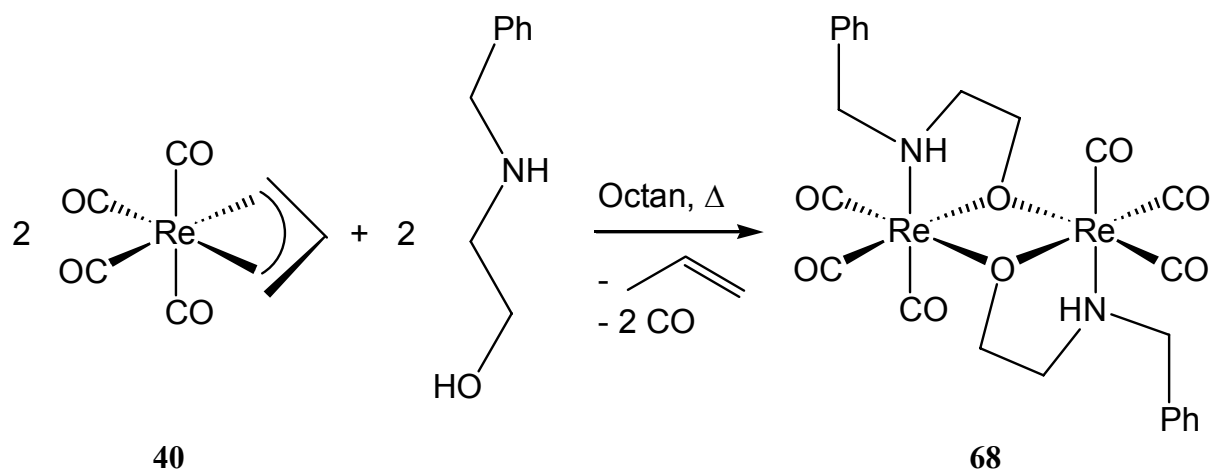


Abbildung 28: Molekülstruktur von **67** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(2) 1.909(5), Re-C(1) 1.916(5), Re-C(3) 1.919(4), Re-O(11A) 2.154(3), Re-O(11) 2.161(3), Re-N(41A) 2.231(4), C(1)-O(1) 1.154(6), C(2)-O(2) 1.151(6), C(3)-O(3) 1.145(6), O(11)-C(21) 1.427(5), O(11)-Re(A) 2.154(3), C(21)-C(31) 1.548(6), C(31)-N(41) 1.509(6), N(41)-C(111) 1.453(5), N(41)-Re(A) 2.231(4); C(2)-Re-C(1) 86.1(2), C(2)-Re-C(3) 89.11(19), C(1)-Re-C(3) 86.2(2), C(2)-Re-O(11A) 98.33(16), C(1)-Re-O(11A) 103.88(16), C(3)-Re-O(11A) 167.79(16), C(2)-Re-O(11) 171.53(16), C(1)-Re-O(11) 98.37(16), C(3)-Re-O(11) 98.31(15), O(11A)-Re-O(11) 73.67(13), C(2)-Re-N(41A) 95.39(17), C(1)-Re-N(41A) 176.31(16), C(3)-Re-N(41A) 97.20(17), O(11A)-Re-N(41A) 72.58(12), O(11)-Re-N(41A) 79.70(12), O(1)-C(1)-Re 177.4(4), O(2)-C(2)-Re 177.1(4), O(3)-C(3)-Re 177.9(5), C(21)-O(11)-Re(A) 109.5(2), C(21)-O(11)-Re 119.9(3), Re(A)-O(11)-Re 106.33(13), O(11)-C(21)-C(31) 111.1(3), N(41)-C(31)-C(21) 110.0(3), C(111)-N(41)-C(31) 113.6(3), C(111)-N(41)-Re(A) 119.0(3), C(31)-N(41)-Re(A) 109.1(3).

Verwendet man in analoger Weise 2-(*N*-Benzylamino)ethanol, so gelangt man zu Verbindung **68** (Schema 32).



Schema 32: Darstellung von **68** aus **40**

Durch Kristallisation erhält man farblose Prismen. **68** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an. Abbildung 29 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **68**.

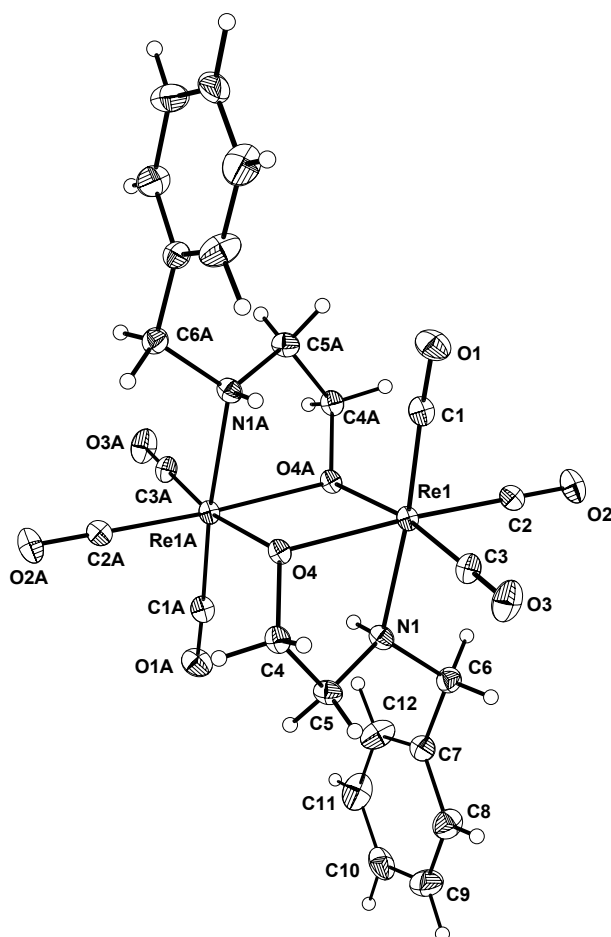
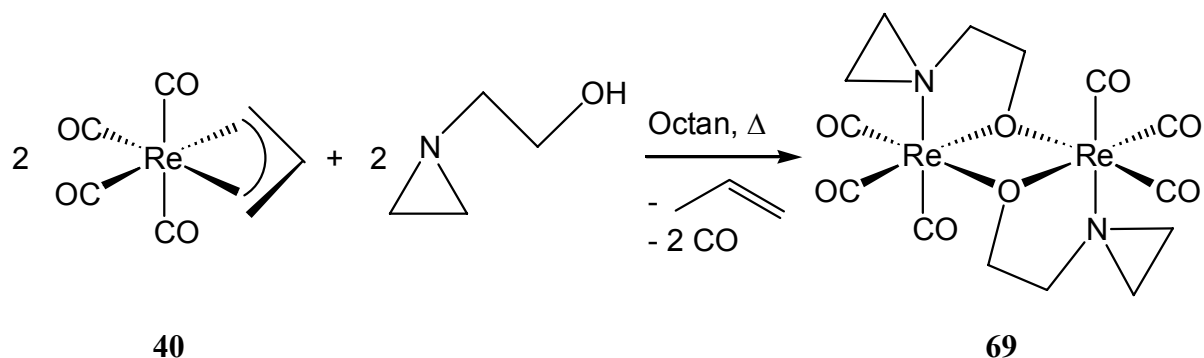


Abbildung 29: Molekülstruktur von im **68** Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(3) 1.901(5), Re-C(1) 1.907(5), Re-C(2) 1.913(5), Re-O(4) 2.148(3), Re-

O(4A) 2.157(3), Re-N 2.213(4), C(1)-O(1) 1.157(6), C(2)-O(2) 1.151(6), C(3)-O(3) 1.163(6), O(4)-C(4) 1.427(6), O(4)-Re(A) 2.157(3), C(4)-C(5) 1.538(7), C(5)-N 1.494(6), N-C(6) 1.478(7); C(3)-Re-C(1) 85.9(2), C(3)-Re-C(2) 87.7(2), C(1)-Re-C(2) 86.6(2), C(3)-Re-O(4) 99.03(17), C(1)-Re-O(4) 101.31(17), C(2)-Re-O(4) 169.90(15), C(3)-Re-O(4A) 171.00(17), C(1)-Re-O(4A) 99.70(17), C(2)-Re-O(4A) 99.65(16), O(4)-Re-O(4A) 73.04(12), C(3)-Re-N 93.7(2), C(1)-Re-N 174.45(18), C(2)-Re-N 98.88(17), O(4)-Re-N 73.28(13), O(4A)-Re-N 80.08(14), O(1)-C(1)-Re 176.0(5), O(2)-C(2)-Re 179.5(5), O(3)-C(3)-Re 178.6(4), C(4)-O(4)-Re 108.2(3), C(4)-O(4)-Re(A) 120.3(3), Re-O(4)-Re(A) 106.96(12), O(4)-C(4)-C(5) 111.1(4), N-C(5)-C(4) 110.3(4), C(6)-N-C(5) 113.4(4), C(6)-N-Re 118.2(3), C(5)-N-Re 109.9(3).

Auch *N*-Hydroxyethylaziridin ist für diese Reaktion prinzipiell geeignet. Es vereint wie bisher einen nucleophilen Stickstoff-Donor als Ringglied mit einer zusätzlichen β -ständigen aciden OH-Gruppe. Wie erwartet führt auch diese Reaktion zur analysenreinen Verbindung **69** (Schema 33). *N*-Hydroxyethylaziridin koordiniert hier im Gegensatz zu den Verbindungen **4**, **8**, **15**, **20**, **23**, **28** und **52** gleichzeitig über Stickstoff und Sauerstoff an Rhenium und wirkt somit als zweizähniger und verbrückender Ligand. Somit liegt eine ähnliche Komplexierung wie im Mn₇-Komplex **43** (siehe Seite 39) vor.



Schema 33: Darstellung von **69** aus **40**

Kristallisation durch Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung von **69** in Aceton ergab farblose Prismen von **69**. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 wiedergegeben. Bei **69** kommt es durch den Aziridin-Dreiring am Stickstoff zu einer stärkeren Verzerrung der trigonal pyramidalen Umgebung am Stickstoff und damit zu einer stärkeren Verzerrung im Metallaheterocyclopentan.

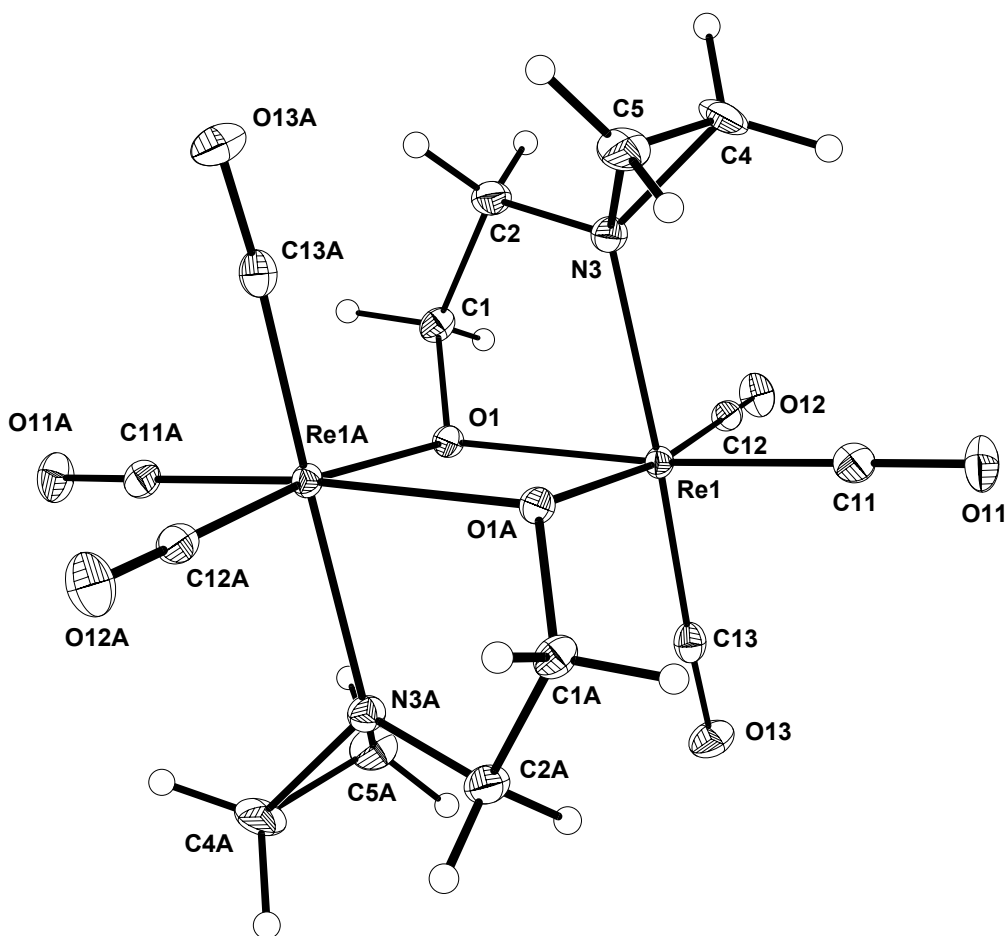


Abbildung 30: Molekülstruktur von **69** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(12) 1.898(5), Re-C(11) 1.904(5), Re-C(13) 1.906(5), Re-O(1) 2.136(3), Re-O(1A) 2.158(3), Re-N(3) 2.208(4), C(11)-O(11) 1.164(6), C(12)-O(12) 1.157(6), C(13)-O(13) 1.165(6), O(1)-C(1) 1.427(6), O(1)-Re(A) 2.158(3), C(1)-C(2) 1.527(6), C(2)-N(3) 1.499(6), N(3)-C(4) 1.485(6), N(3)-C(5) 1.487(6), C(4)-C(5) 1.472(8); C(12)-Re-C(11) 90.0(2), C(12)-Re-C(13) 84.56(19), C(11)-Re-C(13) 88.6(2), C(12)-Re-O(1) 100.28(17), C(11)-Re-O(1) 166.65(17), C(13)-Re-O(1) 100.68(16), C(12)-Re-O(1A) 172.79(17), C(11)-Re-O(1A) 94.96(16), C(13)-Re-O(1A) 100.74(16), O(1)-Re-O(1A) 74.05(12), C(12)-Re-N(3) 89.41(17), C(11)-Re-N(3) 97.09(18), C(13)-Re-N(3) 171.69(16), O(1)-Re-N(3) 74.74(13), O(1A)-Re-N(3) 84.82(13), O(11)-C(11)-Re 177.3(4), O(12)-C(12)-Re 178.4(4), O(13)-C(13)-Re 173.7(4), C(1)-O(1)-Re 108.8(3), C(1)-O(1)-Re(A) 120.0(3), Re-O(1)-Re(A) 105.95(12), O(1)-C(1)-C(2) 111.4(4), N(3)-C(2)-C(1) 109.5(4), C(4)-N(3)-C(5) 59.4(3), C(4)-N(3)-C(2) 115.5(4), C(5)-N(3)-C(2) 116.8(4), C(4)-N(3)-Re 122.8(3), C(5)-N(3)-Re 120.0(3), C(2)-N(3)-Re 112.6(3), C(5)-C(4)-N(3) 60.4(3), C(4)-C(5)-N(3) 60.2(3).

2.6.2 Spektroskopische Charakterisierung von 64 - 69

Vergleicht man die Daten aus den Röntgenstrukturanalysen von **64 - 69** (Tabelle 23), so sieht man, dass die unterschiedlichen *N*-Substituenten R einen deutlichen sterischen Einfluss auf die N-R-Bindung zeigen: Je größer R, desto länger ist N-R. Die Geometrie des planaren (Re-O)₂-Vierrings bleibt dagegen praktisch unverändert. Die Bindung Re-O innerhalb des Fünfrings ist stets kürzer als die andere zum benachbarten Re-Atom.

Tabelle 23: Vergleich wichtiger Bindungslängen von **64 - 69**

Abstand [Å]	64	65	66	67	68	69	
	R = Me	R = Et	R = ^t Bu	R = Ph	R = Bz	R = Az	
Re-N	2.225	2.218	2.255	2.231	2.213	2.208	
N-R	1.492	1.494	1.513	1.453	1.478	1.485	1.487
Re-O (5-Ring)	2.136	2.144	2.143	2.154	2.148	2.136	
Re-O	2.150	2.147	2.148	2.161	2.157	2.158	

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **64 - 69** (Tabelle 24) zeigt ebenfalls den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff. Mit größer werdendem Substituenten (**64** bis **67**) verschiebt sich das Signal der dem Stickstoff benachbarten CH₂-Gruppe immer mehr zu hohem Feld. Der Stickstoff kann sich bei den größeren Substituenten besser „elektronisch bedienen“, da diese eine positive Teilladung besser stabilisieren können. Dadurch lässt die abschirmende Wirkung von Stickstoff auf die benachbarte CH₂-Gruppe nach und ihr Signal wird zu hohem Feld verschoben. Eine Phenylgruppe (**67**) vermag den Stickstoff nicht besonders gut elektronisch abzusättigen. Ihr Einfluss ist mit einer Methylgruppe (**64**) vergleichbar. Die Benzyl-Gruppe (**68**) stabilisiert ähnlich wie die Ethyl-Gruppe (**65**). Ganz anders sieht es beim *N*-Hydroxyethylaziridin-Derivat **69** aus. Hier ist das Signal der dem Stickstoff benachbarten CH₂-Gruppe im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **74** (vgl. Tabelle 31, Seite 85) sogar zu tiefem Feld verschoben, d.h. die elektronenziehende Wirkung des Stickstoffs wird durch das Einbinden in den Aziridin-Ring noch erhöht. Die Verschiebungen der dem Sauerstoff benachbarten CH₂-Gruppe korrelieren zwar mit der N-CH₂-

Gruppe, jedoch sind die Differenzen durch den größeren Abstand zum Stickstoff deutlich abgeschwächt.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **64** - **69**

^{13}C -NMR δ [ppm]	64 ^{a)}	65 ^{b)}	66 ^{b)}	67 ^{b)}	68 ^{b)}	69 ^{a)}
	R = Me	R = Et	R = ^t Bu	R = Ph	R = Bz	R = Az
N-CH₂	53.17	50.89	45.67	53.80	50.95	62.83
O-CH₂	78.73	77.82	76.82	78.44	77.77	79.50

^{a)} in $[\text{D}_6]$ -Aceton, ^{b)} in CD_2Cl_2

Auch die CO-Valenzschwingungen sind von Bedeutung und werden miteinander verglichen (Tabelle 25). Hier lassen sich allerdings keine großen Substituenten-Effekte beobachten. Lediglich die CO-Valenzschwingung der Rasse *E* (Lokalsymmetrie C_{3v}) wird mit größer werdendem Substituenten am Stickstoff leicht zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

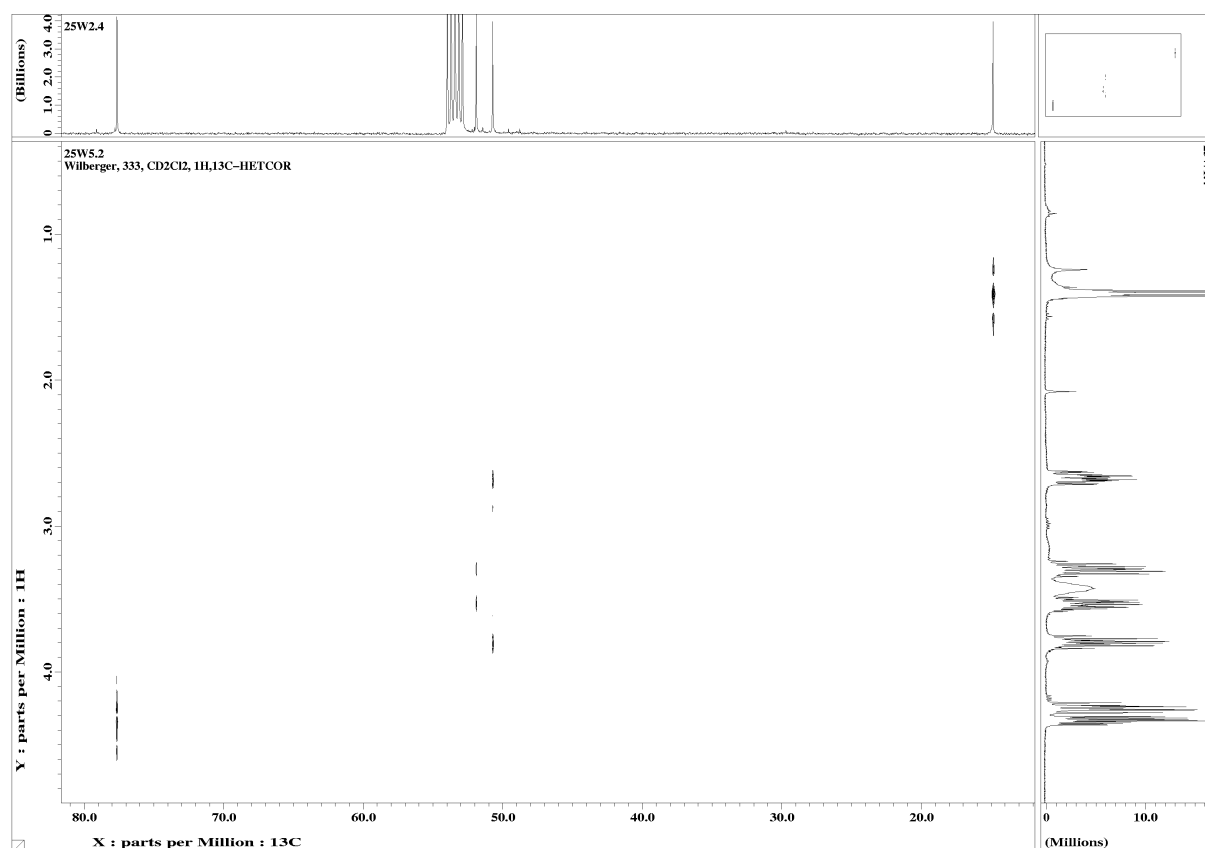
Tabelle 25: $\nu(\text{CO})$ der Verbindungen **64** - **69** in CH_2Cl_2

$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	64	65	66	67	68	69
	R = Me	R = Et	R = ^t Bu	R = Ph	R = Bz	R = Az
<i>A₁</i>	2011.0	2010.0	2010.4	2015.0	2011.1	2008.0
<i>E</i>	1898.2	1896.0	1895.3	1892.9	1898.5	1891.9

Von Verbindung **65** und **69** wurden 2D-NMR-Spektren (COSY45, HETCOR, HMQC) aufgenommen, um eine eindeutige Zuordnung der Signale zu ermöglichen. Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen beispielhaft das COSY45- und HETCOR-Spektrum von Verbindung **65**. Das COSY45-Spektrum verdeutlicht, dass die Multipletts bei 2.66-2.75 ppm und bei 3.79-3.87 ppm zu der im Fünfring liegenden, dem Stickstoff-Atom benachbarten CH_2 -Gruppe gehören. Die Multipletts bei 3.28-3.38 ppm und bei 3.52-3.62 ppm zeigen die beiden H-Atome der CH_2 -Gruppe der Ethylseitenkette. Diese koppeln mit sich selbst und mit dem Triplet bei 1.44 ppm. Die Protonen der dem Sauerstoff-Atom benachbarten CH_2 -Gruppe des Fünfringes sieht man als Multipletts bei einer Verschiebung von 4.25-4.31 ppm und bei 4.34-4.40 ppm.

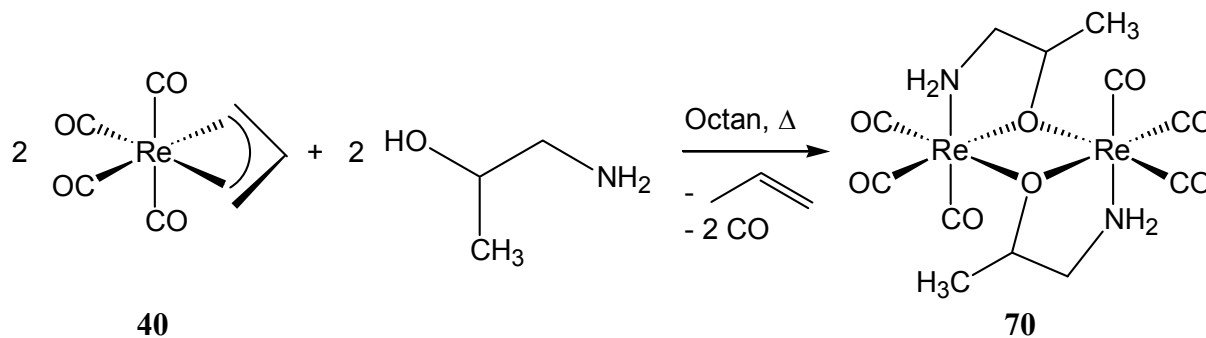
Abbildung 31: COSY45-Spektrum von Verbindung **65**

Abbildung 32 zeigt das HETCOR-Spektrum von Verbindung **65**. Mit Hilfe des HETCOR-Spektrums lassen sich die Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig den Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum zuordnen. So gehört das Triplet bei 1.44 ppm im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig zum entsprechenden C-Atom der CH_3 -Gruppe der Ethylseitenkette bei 15.03 ppm (^{13}C -NMR). Die beiden Multipletts bei 2.66-2.75 ppm und 3.79-3.87 ppm lassen sich dem Signal der dem Stickstoff benachbarten CH_2 -Gruppe bei 50.89 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum zuordnen. Auch die Zusammengehörigkeit der beiden Multipletts im ^1H -NMR-Spektrum bei 3.28-3.38 ppm und 3.52-3.62 ppm mit dem C-Atom der CH_2 -Gruppe der Ethyl-Seitenkette ($\delta = 52.07$ ppm im ^{13}C -NMR) ist eindeutig. Letztendlich lassen sich auch noch die beiden Multipletts bei 4.25-4.31 ppm und 4.34-4.40 ppm im ^1H -NMR-Spektrum der dem O-Atom benachbarten CH_2 -Gruppe ($\delta = 77.82$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum) zuordnen.

Abbildung 32: ^1H , ^{13}C -HETCOR-Spektrum von Verbindung **65**

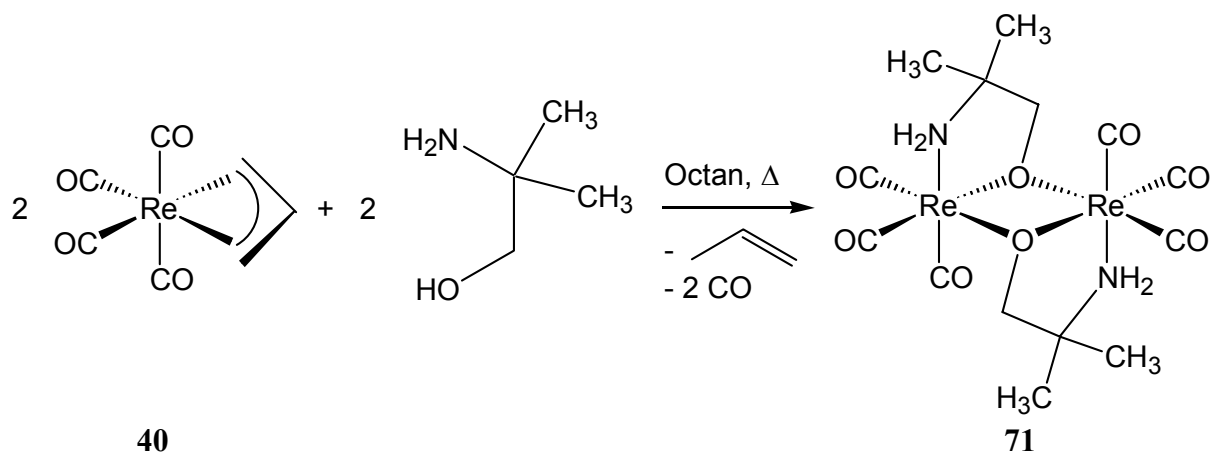
2.6.3 Darstellung C-substituierter Zweikern-Komplexe

Verwendet man C-verzweigte β -Amino-alkohole für die Umsetzung mit $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_4$, so erhält man die entsprechenden C-substituierten tricyclischen Zweikern-Komplexe. Beispielsweise liefert 1-Amino-propan-2-ol den tricyclischen Komplex **70** (Schema 34).



Schema 34: Darstellung von **70** aus **40**

Hier ist das dem Sauerstoff benachbarte C-Atom mit einer CH_3 -Gruppe substituiert. Verwendet man 2-Amino-2-methylpropanol, so entsteht der Dimethyl-Komplex **71** (Schema 35).



Schema 35: Darstellung von **71** aus **40**

Auch bei diesen Verbindungen handelt es sich um farblose Pulver, die sich nur sehr schlecht in Aceton oder Dichlormethan lösen.

2.6.4 Spektroskopische Charakterisierung von **70** und **71**

Durch unterschiedliche Substitutionen an den C-Atomen der zentralen 5-Ringe wird die elektronische Situation des Komplexes genauso verändert wie durch Substituenten am Stickstoff. Durch zwei Methyl-Gruppen am α -ständigen C-Atom kann dort eine Teilladung besser stabilisiert werden. Die Frequenzen der CO- (C_{3v} -Lokalsymmetrie) bzw. NH-Valenzschwingungen sind in Tabelle 26 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 26: IR-Absorptionen der Verbindungen **70** und **71**

Verbindung	$\nu(\text{CO})^{\text{a)}}$ [cm^{-1}]		$\nu(\text{NH})^{\text{b)}}$ [cm^{-1}]	
	A_1	E		
70	2009.8	1893.9	3362.8	3296.9
71	2015.3	1892.8	3333.5	3245.6

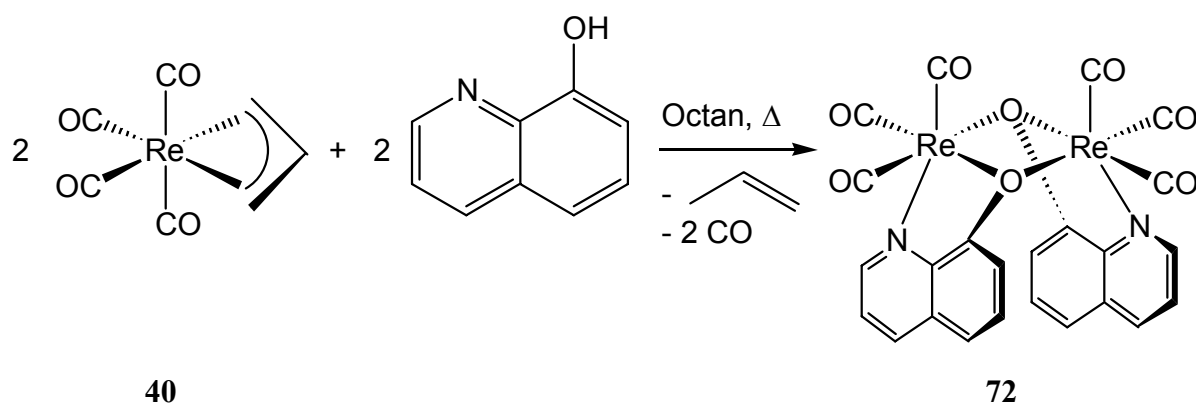
^{a)} in CH_2Cl_2 , ^{b)} in KBr

Es fällt auf, dass bei Verbindung **71** die CO-Valenzschwingung der Rasse A_1 bei etwas höherer Wellenzahl liegt, die NH_2 -Valenzschwingungen dagegen bei tieferen Wellenzahlen. Dies bedeutet, dass die NH-Bindung geschwächt ist, d. h. dem Stickstoff weniger Elektronendichte für eine Bindung zur Verfügung steht. Diese Tendenz spiegelt sich auch in der $\nu(\text{CO})$ -

Frequenz wider: Dem Metall steht weniger Ladung für eine Rückbindung zum CO zur Verfügung, d. h. die CO-Bindung ist stärker, weshalb die höheren Wellenzahlen resultieren.

2.6.5 Darstellung cisoid-substituierter Zweikern-Komplexe

Während bei allen bisher vorgestellten tricyclischen Zweikern-Komplexen von Rhenium die Liganden in *trans*-Position zueinander stehen (Vorliegen eines Inversionszentrums *i*), kommt es bei der Reaktion von 8-Hydroxychinolin mit **40** zur Bildung von Verbindung **72** mit einer *cisoiden* Anordnung der Liganden (Schema 36), d. h. die Fünfringe weisen in die gleiche Richtung.



Schema 36: Darstellung von **72** aus **40**

Diese Ligandenanordnung ergab sich eindeutig durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse. Verbindung **72** kristallisiert in Form von farblosen Stäbchen in einer orthorhombischen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten; sie gehört der Raumgruppe $P2_12_12_1$ an. Die Molekülstruktur von **72** zeigt Abbildung 33.

Die Tendenz der aromatischen Liganden zur gegenseitigen π -Stapelung ist so groß, dass eine *cisoiden* Anordnung erzwungen wird, obwohl dadurch der $(\text{Re-O})_2$ -Vierring seine Planarität aufgeben muss.

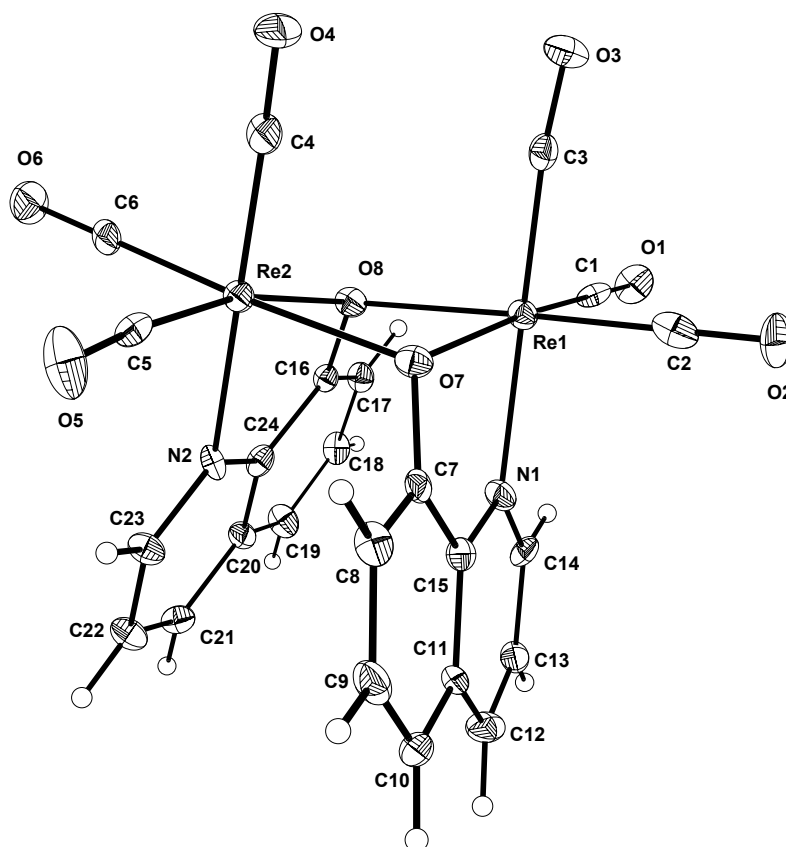
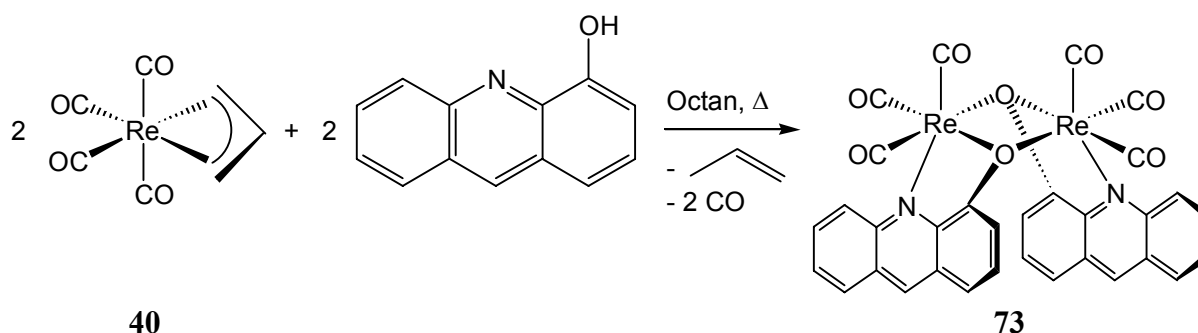


Abbildung 33: Molekülstruktur von **72** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(2) 1.902(19), Re(1)-C(1) 1.902(18), Re(1)-C(3) 1.912(16), Re(1)-O(7) 2.167(10), Re(1)-N(1) 2.191(12), Re(1)-O(8) 2.217(10), Re(2)-C(6) 1.901(19), Re(2)-C(5) 1.914(18), Re(2)-C(4) 1.918(17), Re(2)-O(8) 2.165(10), Re(2)-N(2) 2.197(13), Re(2)-O(7) 2.207(10), O(8)-C(16) 1.365(16), C(20)-C(19) 1.39(2), C(20)-C(24) 1.41(2), C(20)-C(21) 1.42(2), O(3)-C(3) 1.165(18), O(2)-C(2) 1.18(2), C(24)-N(2) 1.37(2), C(24)-C(16) 1.42(2), O(1)-C(1) 1.17(2), O(7)-C(7) 1.372(18), O(4)-C(4) 1.146(19), O(6)-C(6) 1.16(2), N(1)-C(15) 1.378(19), O(5)-C(5) 1.15(2), C(7)-C(15) 1.41(2); C(2)-Re(1)-C(1) 86.8(7), C(2)-Re(1)-C(3) 86.4(6), C(1)-Re(1)-C(3) 84.3(7), C(2)-Re(1)-O(7) 96.7(5), C(1)-Re(1)-O(7) 173.1(5), C(3)-Re(1)-O(7) 101.8(5), C(2)-Re(1)-N(1) 92.2(6), C(1)-Re(1)-N(1) 97.9(5), C(3)-Re(1)-N(1) 177.2(6), O(7)-Re(1)-N(1) 76.1(4), C(2)-Re(1)-O(8) 171.7(5), C(1)-Re(1)-O(8) 101.5(5), C(3)-Re(1)-O(8) 94.3(5), O(7)-Re(1)-O(8) 75.1(4), N(1)-Re(1)-O(8) 86.9(4), C(6)-Re(2)-C(5) 87.6(7), C(6)-Re(2)-C(4) 87.0(7), C(5)-Re(2)-C(4) 87.7(7), C(6)-Re(2)-O(8) 100.1(5), C(5)-Re(2)-O(8) 167.7(5), C(4)-Re(2)-O(8) 102.2(6), C(6)-Re(2)-N(2) 91.3(6), C(5)-Re(2)-N(2) 95.0(6), C(4)-Re(2)-N(2) 176.8(6), O(8)-Re(2)-N(2) 75.4(4), C(6)-Re(2)-O(7) 174.8(6), C(5)-Re(2)-O(7) 97.4(5), C(4)-Re(2)-O(7) 91.5(6), O(8)-Re(2)-O(7) 75.3(4), N(2)-Re(2)-O(7) 89.9(4), C(16)-O(8)-Re(2) 114.1(8), C(16)-O(8)-Re(1) 115.3(8), Re(2)-O(8)-Re(1) 102.6(4),

N(2)-C(24)-C(16) 117.7(13), C(7)-O(7)-Re(1) 112.5(9), C(7)-O(7)-Re(2) 114.7(8), Re(1)-O(7)-Re(2) 102.9(4), O(1)-C(1)-Re(1) 177.2(15), C(24)-N(2)-Re(2) 112.8(10), O(8)-C(16)-C(24) 116.5(13), C(15)-N(1)-Re(1) 112.0(10), O(2)-C(2)-Re(1) 179.0(14), O(5)-C(5)-Re(2) 174.9(15), O(7)-C(7)-C(8) 122.0(14), O(7)-C(7)-C(15) 117.3(15), O(3)-C(3)-Re(1) 174.4(13), N(1)-C(15)-C(7) 117.8(14), O(4)-C(4)-Re(2) 178.3(15), O(6)-C(6)-Re(2) 178.4(15).

Vergrößert man das aromatische System des Liganden, so sollte die Tendenz zur π -Stapelung der Liganden noch stärker werden und die *cisoid*e Anordnung bevorzugt sein. Ein geeigneter Ligand hierfür ist 4-Hydroxy-acridin; dessen Reaktion mit **40** ergibt Verbindung **73** (Schema 37).



Schema 37: Darstellung von **73** aus **40**

Leider gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, röntgenfähige Einkristalle von **73** herzustellen, um auch hier die *cisoid*e Anordnung eindeutig zu beweisen.

Bei **72** und **73** handelt es sich um gelbliche bzw. orange Pulver. Die Löslichkeit in Solventien wie Aceton und Dichlormethan nimmt von **72** zu **73** ab, ebenso die Stabilität ihrer Lösungen.

2.6.6 Spektroskopische Charakterisierung von **72** und **73**

Durch die *cisoid*e Anordnung kommt es zu einer Verzerrung der Struktur und somit zu einer Symmetrierniedrigung. Im IR-Spektrum beider Verbindungen findet man nicht mehr nur zwei (Kapitel 2.6.1 - 2.6.4), sondern vier CO-Valenzschwingungen. Die lokale Pseudosymmetrie von C_{3v} in **64** - **69** liegt anscheinend nicht mehr vor, die beiden $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmente scheinen in Lösung nicht mehr identisch zu sein, weshalb dem Intensitätsverhältnis zufolge zwei $A_1 + E$ -Systeme vorliegen. Tabelle 27 zeigt diese IR-Frequenzen von **72** und **73** im Vergleich.

Tabelle 27: Vergleich der $\nu(\text{CO})$ von **72** und **73**

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 [cm^{-1}]			
	72	2037.1	2020.8	1932.5
73	2035.0	2020.0	1929.0	1907.0

Anzahl, Intensität und Lage der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im IR-Spektrum stimmen bei **72** und **73** gut überein. Daher kann man davon ausgehen, dass auch bei **73** die Liganden in einer *cisoiden* Anordnung vorliegen. Einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der verbrückenden C-Atome sowie der Carbonyl-Kohlenstoffatome zeigt Tabelle 28.

Tabelle 28: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von **72** und **73**

Verbindung	^{13}C -NMR [ppm]				
	$\delta(\text{N-C})^{\text{c)}$	$\delta(\text{C-O})^{\text{c)}$	$\delta(\text{C}\equiv\text{O})$		
72 ^{a)}	141.36	164.56	194.76	196.35	198.78
73 ^{b)}	141.78	170.19	197.15	198.29	200.16

^{a)} in CD_2Cl_2 , ^{b)} in $[\text{D}_8]$ -THF, ^{c)} verbrückende, aromatische C-Atome

Da beide Verbindungen gelb bzw. orange gefärbt sind, ist auch die Aufnahme von UV/VIS-Spektren von Interesse. Tabelle 29 zeigt die Absorptionen von **72** und **73** im Vergleich.

Tabelle 29: UV/VIS-Spektren von **72** und **73**

Verbindung	λ [nm]	
	in Aceton	in CHCl_3
72	428	372
73	520	512

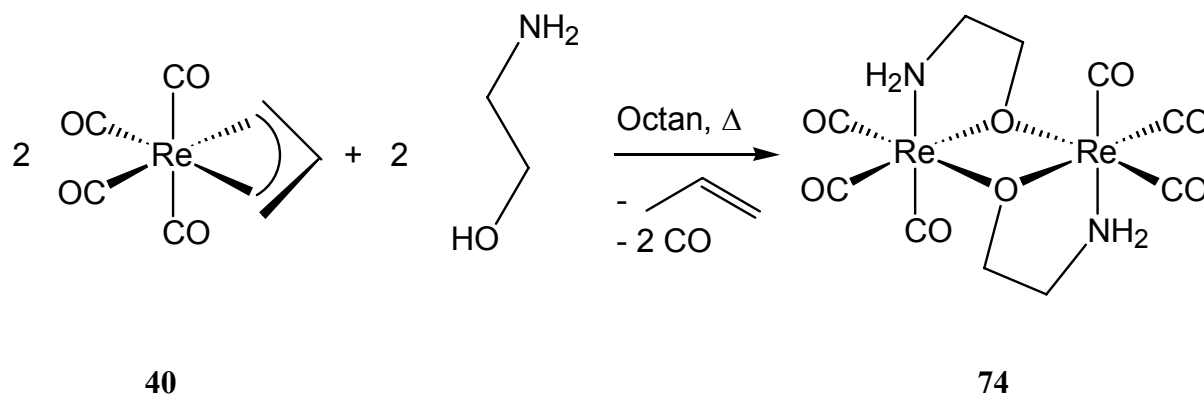
Durch das stärker ausgedehnte π -System bei **73** kommt es zu einem bathochromen Shift, d.h. die Verbindung absorbiert bei höherer Wellenlänge. Verbindung **72** absorbiert im blauvioletten Bereich und ist gelb gefärbt, während **73** im blaugrünen absorbiert und somit rot erscheint. Bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet man Absorptionen durch einen $d\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT)) zwischen 300 und 400 nm,

während Absorptionen, die auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang im Liganden zurückzuführen sind, unter 300 nm zu erwarten sind.⁸⁵ Daraus lässt sich schließen, dass die für die Farbe der Komplexe **72** und **73** verantwortlichen Absorptionen (Tabelle 29) auf einen $d\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang (MLCT) zurückzuführen sind.

2.6.7 Aufbau unterschiedlich großer Ringsysteme

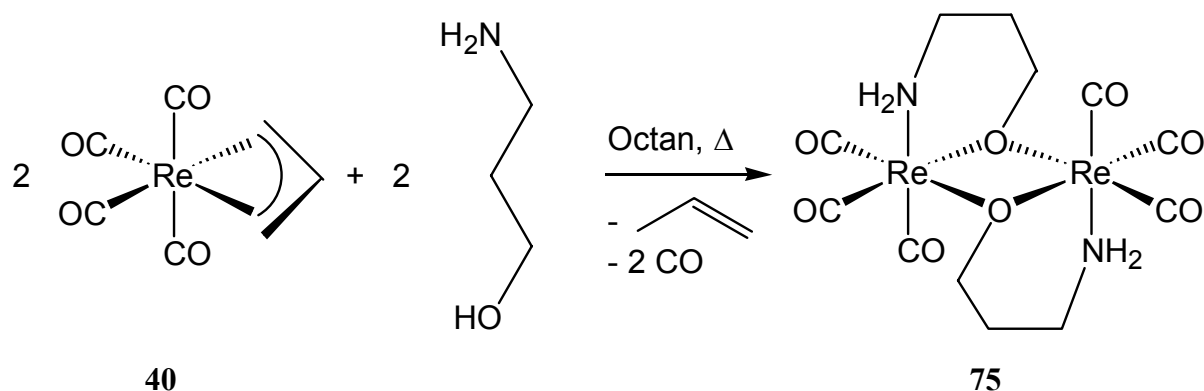
Verwendet man β -, γ -, δ - und ε -Aminoalkohole, so lassen sich 5-, 6-, 7- und 8-gliedrige Metallacyclen in den Zweikern-Komplexen aufbauen. Mit zunehmender Ringgröße nimmt die Löslichkeit der Komplexe stark ab.

Der kleinste Ring, der sich nach dieser Methode aufbauen lässt, ist erwartungsgemäß der 5-Ring (vgl. Kapitel 2.6.1). Durch Reaktion von 2-Aminoethanol mit **40** erhält man die im Ring unsubstituierte Verbindung **74** (Schema 38).



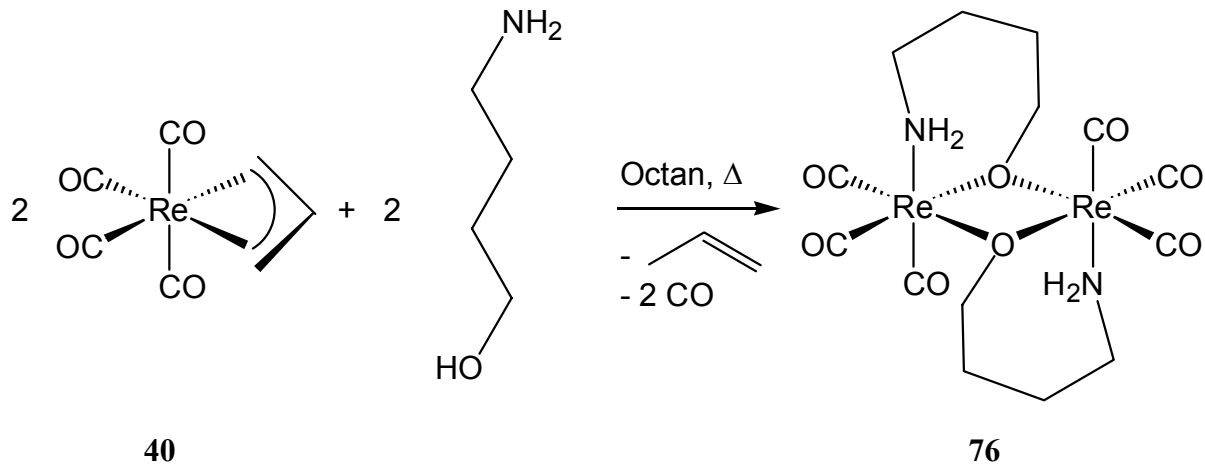
Schema 38: Darstellung von **74** aus **40**

Auch die analoge Reaktion mit 3-Aminopropanol verläuft glatt und führt zum Sechsringsystem **75** (Schema 39).



Schema 39: Darstellung von **75** aus **40**

Das aliphatische 7-Ring-System **76** erhält man durch Reaktion von **40** mit 4-Amino-butanol (Schema 40).



Schema 40: Darstellung von **76** aus **40**

Verbindung **76** kristallisiert in Form von farblosen Prismen in einer monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält; sie gehört der Raumgruppe $C2_1/c$ an. Abbildung 34 zeigt die Molekülstruktur von **76** im Kristall.

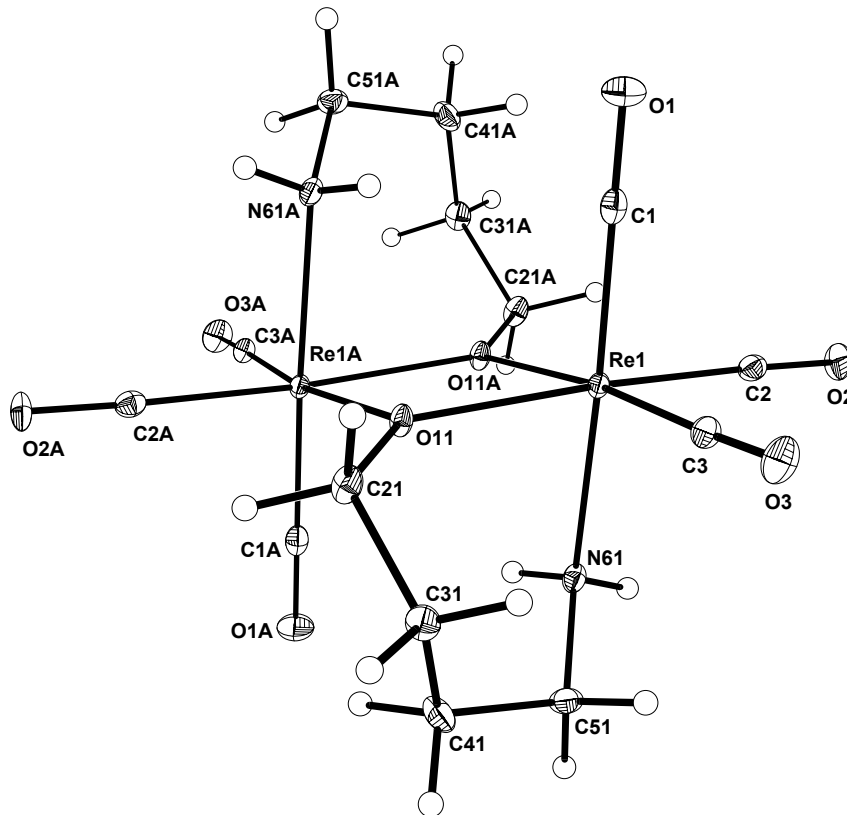
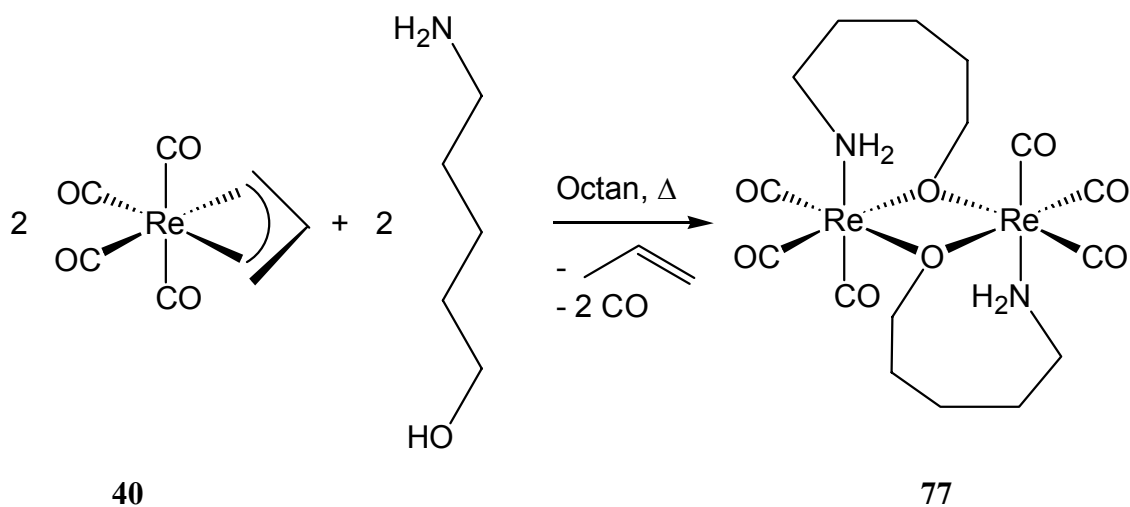


Abbildung 34: Molekülstruktur von **76** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(3) 1.902(3), Re-C(1) 1.905(3), Re-C(2) 1.916(4), Re-O(11) 2.131(2), Re-

O(11A) 2.148(2), Re-N(61) 2.232(3), C(1)-O(1) 1.164(4), C(2)-O(2) 1.151(4), C(3)-O(3) 1.157(4), O(11)-C(21) 1.427(4), O(11)-Re(A) 2.148(2), C(21)-C(31) 1.519(4), C(31)-C(41) 1.517(5), C(41)-C(51) 1.523(5), C(51)-N(61) 1.493(4); C(3)-Re-C(1) 86.17(13), C(3)-Re-C(2) 86.13(13), C(1)-Re-C(2) 88.96(13), C(3)-Re-O(11) 102.74(11), C(1)-Re-O(11) 98.04(11), C(2)-Re-O(11) 168.99(11), C(3)-Re-O(11A) 172.85(11), C(1)-Re-O(11A) 97.56(11), C(2)-Re-O(11A) 99.99(11), O(11)-Re-O(11A) 70.77(9), C(3)-Re-N(61) 95.43(12), C(1)-Re-N(61) 177.83(12), C(2)-Re-N(61) 92.61(12), O(11)-Re-N(61) 80.19(9), O(11A)-Re-N(61) 80.70(9), O(1)-C(1)-Re 178.3(3), O(2)-C(2)-Re 178.0(3), O(3)-C(3)-Re 177.7(3), C(21)-O(11)-Re 125.65(18), C(21)-O(11)-Re(A) 124.36(19), Re-O(11)-Re(A) 109.23(9), O(11)-C(21)-C(31) 114.2(3), C(41)-C(31)-C(21) 114.8(3), C(31)-C(41)-C(51) 117.1(3), N(61)-C(51)-C(41) 114.1(3), C(51)-N(61)-Re 122.3(2).

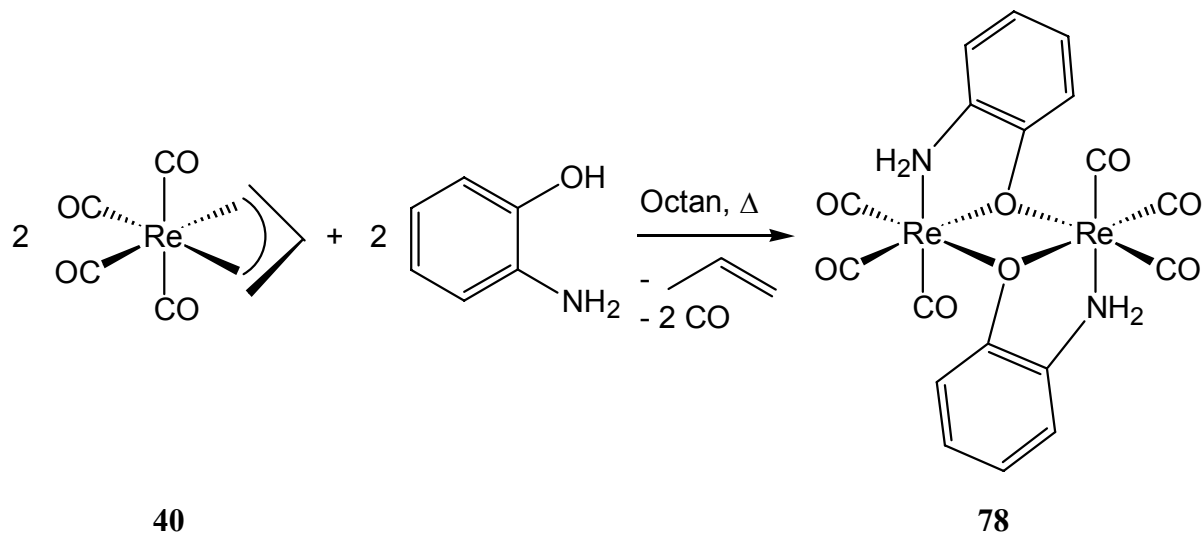
Auch hier ist der zentrale $(\text{Re-O})_2$ -Vierring planar. Der 7-gliedrige Metallacyclus enthält mit Ausnahme des trigonal planaren Sauerstoffs (sp^2) und des oktaedrischen Rhenium(I)-Zentrums (d^2sp^3) lauter sp^3 -Zentren; es resultiert eine leicht vertwistete Sesselkonformation in der das Re(I)-Zentralatom sowie das zum Sauerstoff γ -ständige C-Atom (C41) aus der Ringebene herausragen, während die übrigen Atome annähernd planar sind.

Auch die Synthese eines Achtring-Systems ist mit der Isolierung und Charakterisierung von **77** aus der Reaktion von **40** mit 5-Aminopentanol möglich (Schema 41). Mit steigender Ringgröße nimmt allerdings die Löslichkeit der Komplexe stark ab, was die Analytik erschwert. So ist **77** nur noch in heißem Dimethylsulfoxid für eine NMR-Messung in ausreichender Menge in Lösung zu bringen.



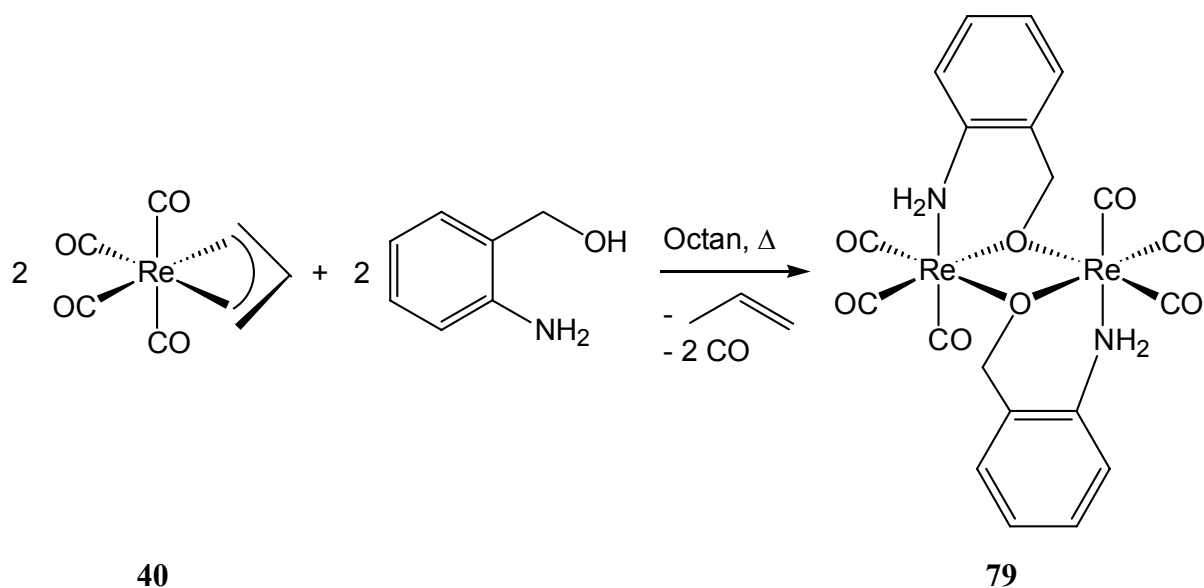
Schema 41: Darstellung von **77** aus **40**

Neben der bisher behandelten μ_2 -O-(η^2 -N,O)-1,2-Aminooxoethan-Verbrückung aliphatischer Systeme ist auch die analoge Verbrückung aromatischer Systeme möglich. Durch Reaktion von 2-Aminophenol mit **40** erhält man in guter Ausbeute **78**, das zwei ungesättigte 5-gliedrige Ringsysteme enthält (Schema 42).



Schema 42: Darstellung von **78** aus **40**

Das analoge ungesättigte sechsgliedrige Ringsystem **79** lässt sich durch Reaktion von **40** mit 2-Aminobenzylalkohol erzeugen (Schema 43).



Schema 43: Darstellung von **79** aus **40**

2.6.8 Spektroskopische Charakterisierung von 74 - 79

Auch in dieser Verbindungsreihe bietet sich ein Vergleich der wichtigsten spektroskopischen Daten an. Tabelle 30 zeigt die $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **74** - **79**. Deutlich ist zu erkennen, dass sowohl die $\nu(\text{NH})$ - als auch die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen mit steigender Ringgröße kontinuierlich zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben werden, d. h. die Bindungen werden mit steigender Ringgröße geschwächt. Für die CO-Bindung lässt sich dies mit einer stärkeren Rückbindung vom Metall erklären. Die über eine 2-Aminophenoxy- bzw. 2-Aminophenylmethoxy-Gruppe verbrückten Komplexe **78** und **79** zeigen im Vergleich zu den rein aliphatischen Komplexen gleicher Ringgröße (**74** und **75**) zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind jedoch zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch die bessere Ladungsstabilisierung aufgrund mesomerer Effekte im aromatischen Ring kommt es zum Ladungstransfer vom Stickstoff auf den aromatischen Ring. Dadurch wird die σ -Donor-Wirkung von Stickstoff abgeschwächt und dem Metall steht weniger Ladung für eine Rückbindung zum CO-Liganden zur Verfügung, was eine Erhöhung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zur Folge hat.

Tabelle 30: Vergleich ausgewählter IR-Absorptionen von **74** - **79**

Verbindung	$\nu(\text{CO})^{\text{a)}} [\text{cm}^{-1}]$		$\nu(\text{NH})^{\text{b)}} [\text{cm}^{-1}]$	
	A_1	E		
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]_2$ (74)	2010	1896	3350	3286
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]_2$ (75)	2006	1892	3343	3285
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]_2$ (76)	2006	1890	3330	3279
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]_2$ (77)	2004	1852	3326	3274
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ (78)	2024	1902	3333	3260
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{NH}_2]_2$ (79)	2013	1900 / 1867	3319	3246

^{a)} in CH_2Cl_2 , ^{b)} in KBr

Von Interesse ist auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Veränderung der chemischen Verschiebungen mit steigender Ringgröße; einen entsprechenden Vergleich der chemischen Verschiebungen von **74** - **79** zeigt Tabelle 31.

Tabelle 31: ^1H - und ^{13}C -NMR Daten von **74** - **79**

Verbindung	^1H -NMR [ppm]		^{13}C -NMR [ppm]	
	δ (HNH)	δ (H $\overline{\text{N}}\text{H}$)	δ (N-C)	δ (O-C)
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2]_2$ ^{a)} (74)	2.35	2.61	55.48	77.82
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]_2$ ^{a)} (75)	1.76	4.97	45.88	77.98
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]_2$ ^{a)} (76)	---	---	47.57	81.01
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]_2$ ^{b)} (77)	3.76	4.01	41.26	60.46
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ ^{c)} (78)	3.20	4.70	129.27	161.66
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{NH}_2]_2$ ^{a)} (79)	---	---	137.89	80.84

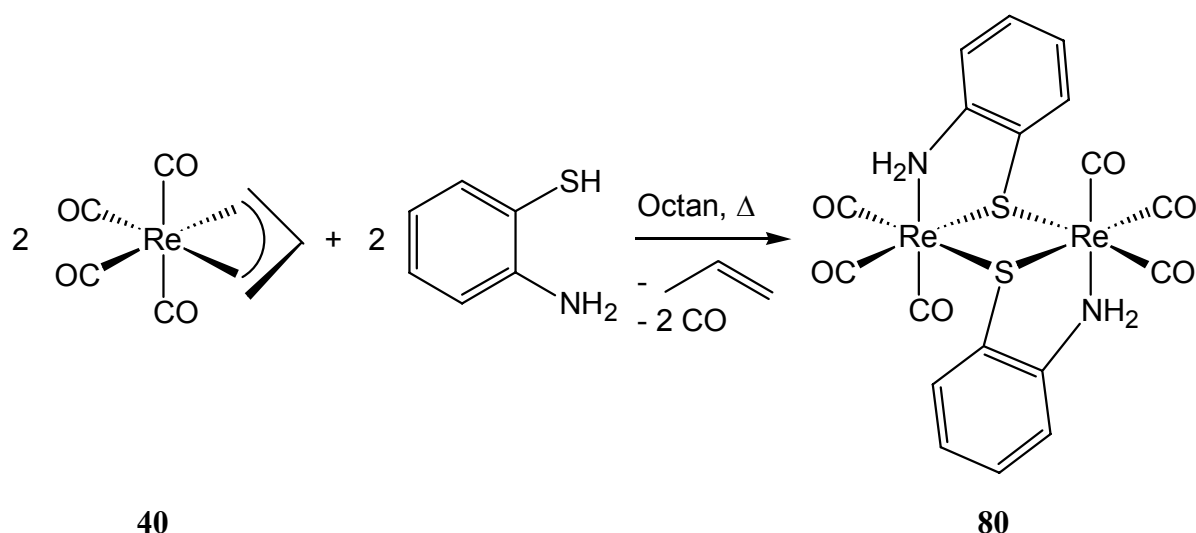
^{a)} in $[\text{D}_6]$ -Aceton, ^{b)} in $[\text{D}_6]$ -DMSO, ^{c)} in CD_2Cl_2

2.6.9 Tricyclische Zweikern-Komplexe aus β -Aminothioalkoholen und $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$

Ein dimerer über Schwefel verbrückter Rhenium(IV)-Komplex wurde von Espenson *et al.* beschrieben.⁸⁶ Auch Schwefel-verbrückte Komplexe vom Ruthenium,⁸⁷ Nickel⁸⁸ und Magnesium⁸⁹ sind bekannt.

2.6.9.1 Darstellung von Verbindung **80**

Verwendet man anstatt der β -Aminoalkohole β -Aminothioalkohole bzw. 2-Aminothiophenole, so entstehen die analogen über Schwefel verbrückten tricyclischen Zweikern-Komplexe von Rhenium. Im Folgenden wird die Reaktion von 2-Aminothiophenol mit **40** unter Bildung von **80** gezeigt (Schema 44).



Schema 44: Darstellung von **80** aus **40**

80 kristallisiert aus Aceton als NH_2 -funktionelle Verbindung mit ungesättigten 5-Ringen aus, was anhand einer Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte. Verbindung **80** kristallisiert in Form von Stäbchen in einer monoklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten. Sie gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an; die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 wiedergegeben. Auch der zentrale $(\text{Re-S})_2$ -Vierring ist planar. Trotz der beiden sp^2 -hybridisierten C-Atome in der 2-Aminothiophenoxy-Brücke und des stark trigonal-pyramidal verzerrten μ_2 -Brückenschwefels (Winkelsumme 300.22°) ist der gesamte 5-gliedrige Metallacyclus nicht ganz planar, sondern liegt wie Cyclopentan in der Envelope-Konformation vor. Es erfolgt eine Abwinkelung entlang der N-S-Achse, so dass das Rhenium(I)-Zentrum aus der Ringebene herausragt. Die Abwinkelung ist allerdings nicht so stark wie beim Ketimin-Derivat der analogen Sauerstoff-Verbindung **87** (s. Seite 97), bei der die Winkelsumme am μ_2 -Sauerstoff 330.88° beträgt und somit eine stärkere Verzerrung des Rings resultiert.

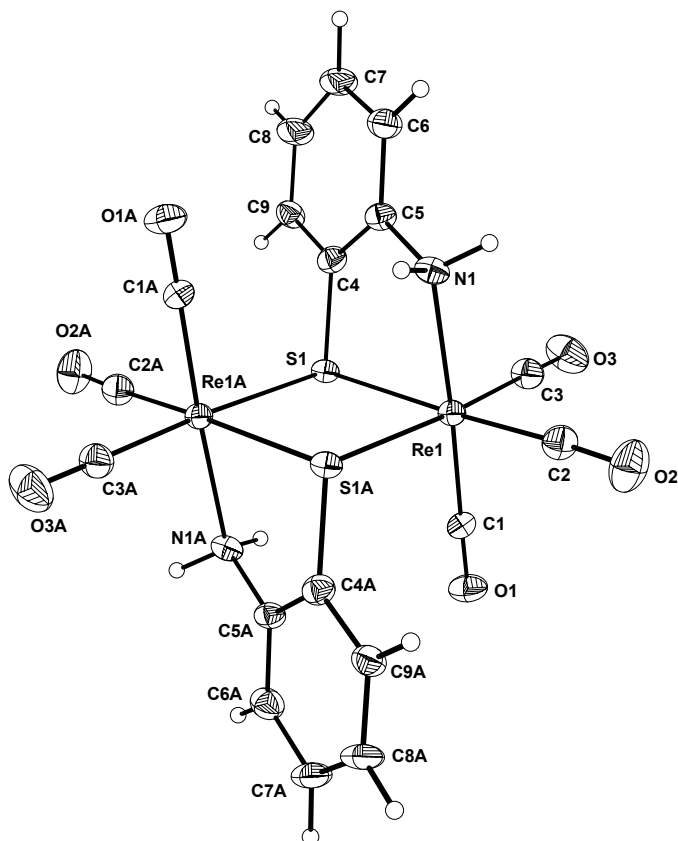


Abbildung 35: Molekülstruktur von **80** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(1) 1.925(12), Re-C(3) 1.926(13), Re-C(2) 1.939(13), Re-N 2.241(8), Re-S 2.493(3), Re-S(A) 2.554(3), S-C(4) 1.802(11), S-Re(A) 2.554(3), N-C(5) 1.468(13), O(1)-C(1) 1.124(12), O(2)-C(2) 1.129(13), O(3)-C(3) 1.118(14), C(4)-C(5) 1.402(17); C(1)-Re-C(3) 88.5(5), C(1)-Re-C(2) 87.8(5), C(3)-Re-C(2) 88.3(5), C(1)-Re-N 176.8(4), C(3)-Re-N 92.0(4), C(2)-Re-N 95.3(4), C(1)-Re-S 96.7(3), C(3)-Re-S 94.3(4), C(2)-Re-S 174.8(3), N-Re-S 80.1(2), C(1)-Re-S(A) 93.3(4), C(3)-Re-S(A) 175.9(4), C(2)-Re-S(A) 95.4(4), N-Re-S(A) 86.0(3), S-Re-S(A) 81.91(9), C(4)-S-Re 98.1(4), C(4)-S-Re(A) 104.0(4), Re-S-Re(A) 98.09(9), C(5)-N-Re 115.8(6), O(1)-C(1)-Re 177.9(11), O(2)-C(2)-Re 175.8(11), O(3)-C(3)-Re 179.0(12), C(5)-C(4)-S 120.3(8), C(4)-C(5)-N 119.7(9).

2.6.9.2 Spektroskopische Charakterisierung von **80** und Vergleich mit **78**

Die Verbindungen **78** und **80** unterscheiden sich lediglich im verbrückenden Chalkogen. Dass dieses aber einen großen Einfluss auf die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes hat, wird im Folgenden gezeigt. Einen Vergleich der CO- und NH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zeigt Tabelle 32.

Tabelle 32: Vergleich der $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NH})$ von **78** und **80** im IR-Spektrum

Verbindung	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		$\nu(\text{NH}) [\text{cm}^{-1}]$	
	A_1	E		
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ (78)	2024	1902	3333	3260
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{S}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ (80)	2025	1908 / 1871	3304	3253

a) in CH_2Cl_2 , b) in KBr

Die NH-Valenzschwingungen von **80** absorbieren bei niedrigeren Wellenzahlen als die von **78**. Während die $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_1 lagekonstant bleibt, spaltet die entartete Schwingung der Rasse E bei **80** wegen der oben genannten Verzerrung weiter auf. Einen Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR Daten von **78** und **80** zeigt Tabelle 33.

Tabelle 33: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR Daten von **78** und **80** in $[\text{D}_6]$ -Aceton

Verbindung	$^1\text{H-NMR} [\text{ppm}]$		$^{13}\text{C-NMR} [\text{ppm}]$	
	$\delta(\text{HNH})$	$\delta(\text{HNH})$	$\delta(\text{N-C})$	$\delta(\text{O,S-C})$
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ a) (78)	3.20	4.70	129.27	161.66
$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{S}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2]_2$ b) (80)	4.47	4.51	131.52	126.24

a) in CD_2Cl_2 , b) in $[\text{D}_6]$ -Aceton

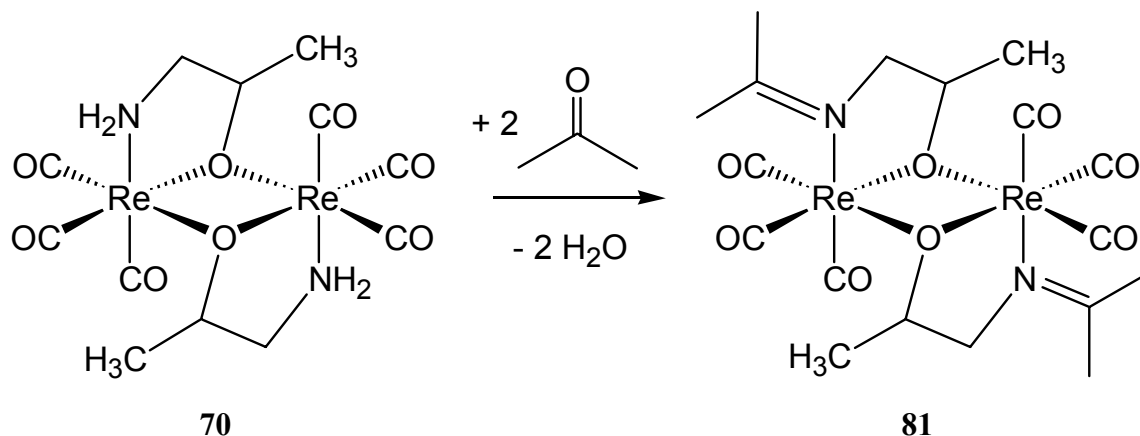
Man erkennt, dass ein Proton der NH_2 -Gruppe bei **78** weiter zu hohem Feld verschoben ist, während bei **80** die Signale der NH_2 -Gruppe fast zusammenfallen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **78** ist das Signal des dem Sauerstoff benachbarten quartären C-Atoms natürlich weiter tieffeldverschoben als das dem Schwefel benachbarten von **80**, was mit der größeren Elektro-negativität von Sauerstoff erklärt werden kann.

2.6.10 Folgereaktionen am koordinierten Liganden: Ketiminbildung

Versetzt man die NH_2 -funktionellen tricyclischen Zweikern-Komplexe von Rhenium mit nicht zu sperrigen Ketonen, so erfolgt bereits bei Raumtemperatur unter Wasserabspaltung Umsetzung zum entsprechenden Ketimin. Diese Kondensationsreaktion verläuft mit 5- bzw. 6-gliedrigen Ringsystemen in der Regel sehr gut, mit höhergliedrigen Ringsystemen erfolgt dagegen bei Raumtemperatur keine Reaktion zum Ketimin. Die analoge Umsetzung von an

Zink koordinierten NH_2 -Gruppen mit Aceton zum Ketimin, wie z. B. im Aminomethylpyridin-zinkchlorid, wurde zeitgleich auch von T. Bollwein⁹⁰ im Hause beobachtet und mit einer Röntgenstrukturanalyse belegt.

Im vorliegenden Fall soll diese Kondensationsreaktion in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Ketons untersucht werden. Löst man **70** in Aceton und lässt die Lösung über Nacht stehen, so scheiden sich farblose, prismenförmige Kristalle des Ketimin-Derivats **81** ab (Schema 45).



Schema 45: Darstellung von **81** aus **70**

Verbindung **81** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit 4 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Abbildung 36 zeigt die Molekülstruktur von **81**. Durch die Ketimin-Bildung ist der Stickstoff im 5-gliedrigen Metallacyclus nunmehr sp^2 -hybridisiert und somit trigonal planar. Trotz des pseudo-trigonal-pyramidalen Brücken-Sauerstoffs kommt es auch hier zur Ausbildung der Envelope-Konformation im 5-gliedrigen Metallacyclus. Der 5-Ring knickt am Stickstoff und Sauerstoff ab, das Rhenium(I)-Zentrum steht aus der Ringebene heraus. Durch Abwinkelung des Rings entlang der N-O-Achse ist auch die 1-Methylethyliden-Gruppe aus der Ringebene herausgedreht.

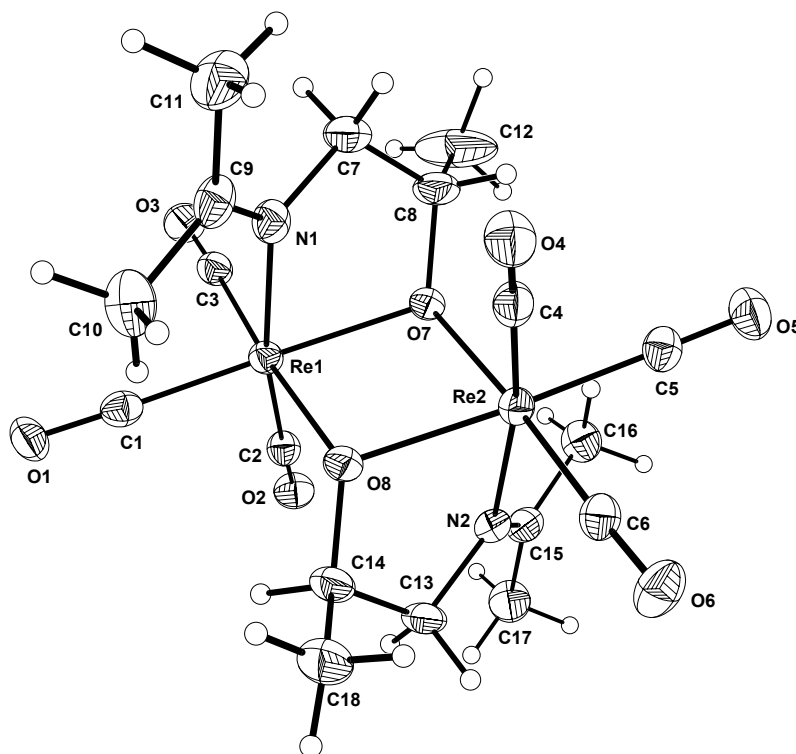
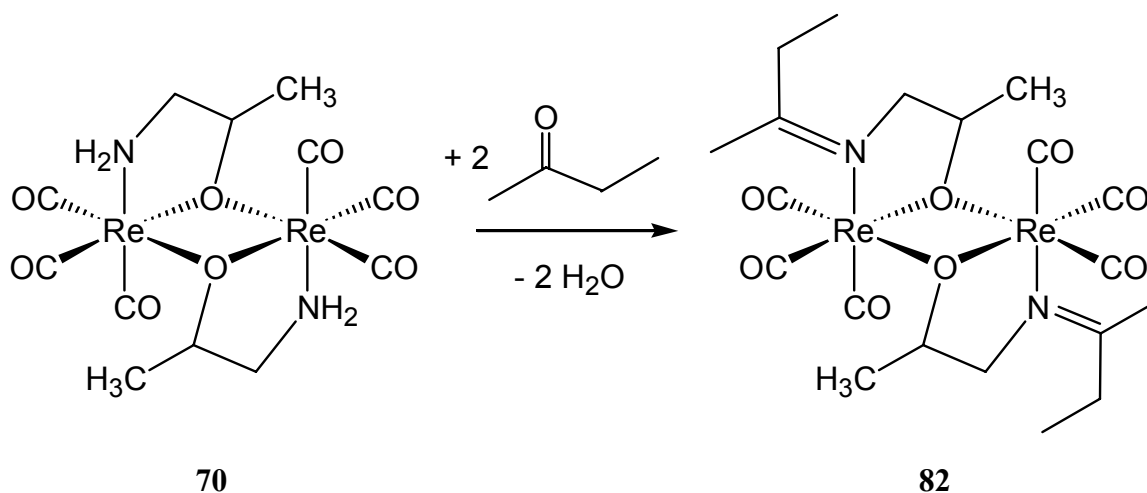


Abbildung 36: Molekülstruktur von **81** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): O(7)-C(8) 1.439(10), O(7)-Re(1) 2.136(5), O(7)-Re(2) 2.157(5), N(1)-C(9) 1.268(10), N(1)-C(7) 1.481(10), N(1)-Re(1) 2.209(7), C(7)-C(8) 1.512(13), C(9)-C(11) 1.491(14), C(9)-C(10) 1.506(14), O(8)-C(14) 1.440(10), O(8)-Re(2) 2.126(5), O(8)-Re(1) 2.157(5), N(2)-C(15) 1.264(11), N(2)-C(13) 1.487(10), N(2)-Re(2) 2.199(7), C(13)-C(14) 1.530(13), C(15)-C(16) 1.490(12), C(15)-C(17) 1.495(12), Re(1)-C(3) 1.891(8), Re(1)-C(1) 1.894(9), Re(1)-C(2) 1.920(8), C(1)-O(1) 1.172(10), C(2)-O(2) 1.143(10), C(3)-O(3) 1.165(10), Re(2)-C(6) 1.879(9), Re(2)-C(4) 1.885(9), Re(2)-C(5) 1.889(9), C(4)-O(4) 1.184(10), C(5)-O(5) 1.166(10), C(6)-O(6) 1.177(10); C(8)-O(7)-Re(1) 112.6(5), C(8)-O(7)-Re(2) 118.3(6), Re(1)-O(7)-Re(2) 104.5(2), C(9)-N(1)-C(7) 119.9(8), C(9)-N(1)-Re(1) 131.6(6), C(7)-N(1)-Re(1) 108.4(5), N(1)-C(7)-C(8) 111.9(7), O(7)-C(8)-C(7) 110.9(7), N(1)-C(9)-C(11) 124.7(10), N(1)-C(9)-C(10) 118.8(9), C(11)-C(9)-C(10) 116.4(9), C(14)-O(8)-Re(2) 113.4(5), C(14)-O(8)-Re(1) 117.5(5), Re(2)-O(8)-Re(1) 104.9(2), C(15)-N(2)-C(13) 119.0(7), C(15)-N(2)-Re(2) 132.2(6), C(13)-N(2)-Re(2) 108.8(5), N(2)-C(13)-C(14) 111.7(7), O(8)-C(14)-C(13) 110.3(6), N(2)-C(15)-C(16) 119.7(8), N(2)-C(15)-C(17) 125.0(9), C(16)-C(15)-C(17) 115.3(8), C(3)-Re(1)-C(1) 85.3(3), C(3)-Re(1)-C(2) 86.4(4), C(1)-Re(1)-C(2) 87.2(3), C(3)-Re(1)-O(7) 101.0(3), C(1)-Re(1)-O(7) 172.0(3), C(2)-Re(1)-O(7) 98.1(3), C(3)-Re(1)-O(8) 175.4(3), C(1)-Re(1)-O(8) 98.2(3), C(2)-Re(1)-O(8) 96.7(3), O(7)-Re(1)-O(8)

75.22(19), C(3)-Re(1)-N(1) 92.1(3), C(1)-Re(1)-N(1) 102.2(3), C(2)-Re(1)-N(1) 170.4(3), O(7)-Re(1)-N(1) 72.8(2), O(8)-Re(1)-N(1) 84.2(2), O(1)-C(1)-Re(1) 178.4(7), O(2)-C(2)-Re(1) 176.4(7), O(3)-C(3)-Re(1) 177.3(7), C(6)-Re(2)-C(4) 84.8(4), C(6)-Re(2)-C(5) 85.0(4), C(4)-Re(2)-C(5) 88.7(3), C(6)-Re(2)-O(8) 102.4(3), C(4)-Re(2)-O(8) 96.3(3), C(5)-Re(2)-O(8) 171.5(3), C(6)-Re(2)-O(7) 176.3(3), C(4)-Re(2)-O(7) 98.4(3), C(5)-Re(2)-O(7) 97.1(3), O(8)-Re(2)-O(7) 75.40(19), C(6)-Re(2)-N(2) 92.1(3), C(4)-Re(2)-N(2) 168.2(3), C(5)-Re(2)-N(2) 102.4(3), O(8)-Re(2)-N(2) 73.2(2), O(7)-Re(2)-N(2) 84.4(2), O(4)-C(4)-Re(2) 175.8(7), O(5)-C(5)-Re(2) 179.3(8), O(6)-C(6)-Re(2) 177.3(8).

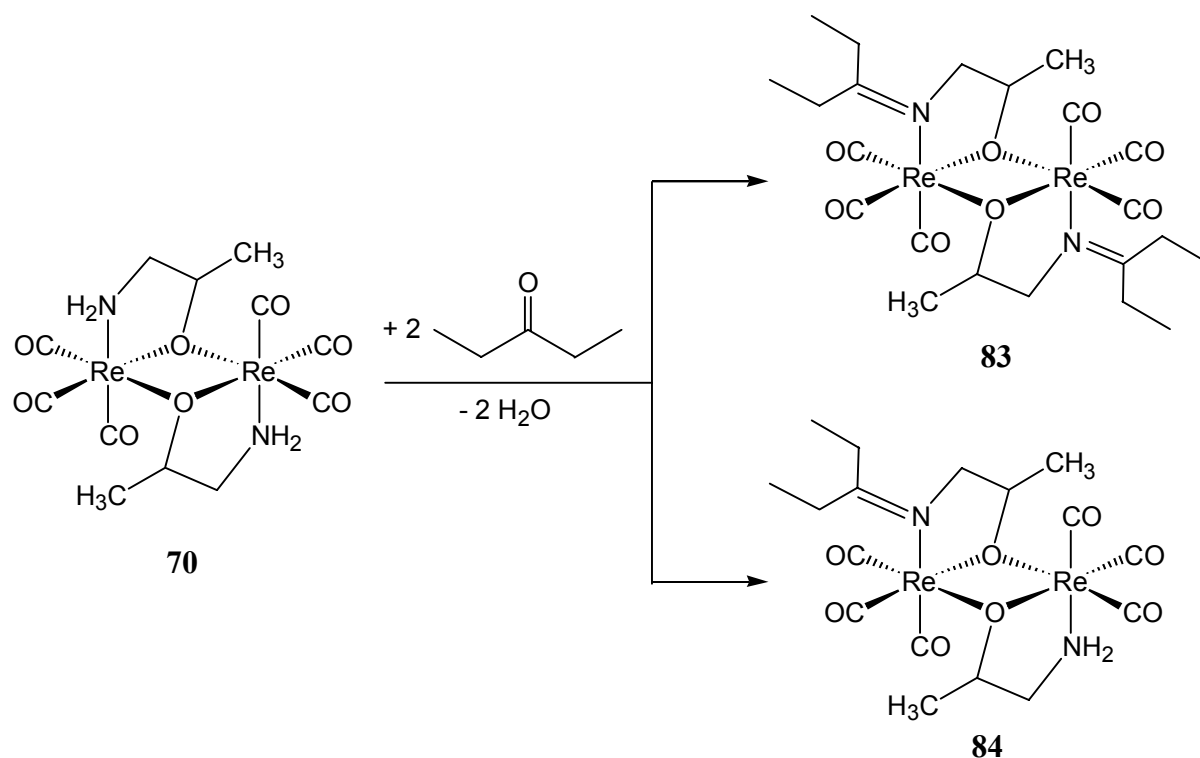
Das gleiche Edukt **70** wird auch mit dem um eine CH₂-Gruppe längeren Keton 2-Butanon umgesetzt. **70** löst sich auch in diesem Keton leicht auf, wobei sich **82** bildet (Schema 46).



Schema 46: Darstellung von **82** aus **70**

Hier konnten zwar keine röntgenfähigen Einkristalle erhalten werden, jedoch kann man das Ketimin-Produkt **82** eindeutig im Massenspektrum (DEI) nachweisen. Man findet den Molekularpeak von **82** sowie das Fragmentierungsmuster für die sukzessive Abspaltung von sechs CO-Gruppen.

Um den sterischen Anspruch des Ketons noch weiter zu erhöhen, wurde **70** auch mit dem noch größeren, symmetrischen 3-Pentanon zur Reaktion gebracht; wieder löst sich **70** im Keton problemlos auf (Schema 47).



Schema 47: Darstellung von **83** und **84** aus **70**

Im Massenspektrum (DEI) sieht man neben dem Signal des *zweifachen* Kondensationsproduktes **83** (M^+) auch Signale des unsymmetrischen, d. h. *einfachen* Kondensationsproduktes **84** (M_1^+) sowie des unverbrauchten Edukts **70** (E^+). Von allen drei Verbindungen kann man die sukzessive CO-Abspaltung im Massenspektrometer beobachten (Tabelle 34).

Tabelle 34: Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (DEI) nach der Reaktion von **70** mit 3-Pentanon

Fragmentierung	<i>m/z</i> (%)		
	Edukt 70 (E^+)	Mono-Ketimin 84 (M_1^+)	Di-Ketimin 83 (M^+)
M^+	687.9 (54)	756.0 (23)	824.1 (5)
$M^+ - \text{CO}$	660.0 (69)	728.0 (46)	796.0 (9)
$M^+ - 2 \text{ CO}$	632.0 (31)	700.0 (34)	768.1 (9)
$M^+ - 3 \text{ CO}$	604.0 (52)	672.0 (25)	740.1 (8)
$M^+ - 4 \text{ CO}$	576.0 (51)	644.1 (42)	712.1 (10)
$M^+ - 5 \text{ CO}$	548.0 (26)	616.0 (40)	684.0 (9)

Bei genauer Betrachtung der Massenspektren fällt auf, dass die höchste Intensität der Signale vom Edukt **70** stammt, während die Fragmentensignale des Diketiminderivates **83** am schwächsten sind. Das bedeutet, dass die Kondensationsreaktion mit dem sperrigeren 3-Pentanon sterisch schon sehr stark gehindert ist und bei Raumtemperatur nur teilweise erfolgen kann.

Schließlich wurde auch versucht, **70** mit dem noch sperrigeren Campher (**85**) zur Reaktion zu bringen; er ist überdies optisch aktiv. Man erhält zwar eine klare Lösung der Ausgangsverbindungen, jedoch konnte keine Reaktion untereinander festgestellt werden. Campher ist offensichtlich sterisch zu anspruchsvoll.

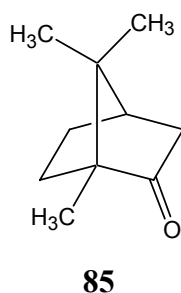
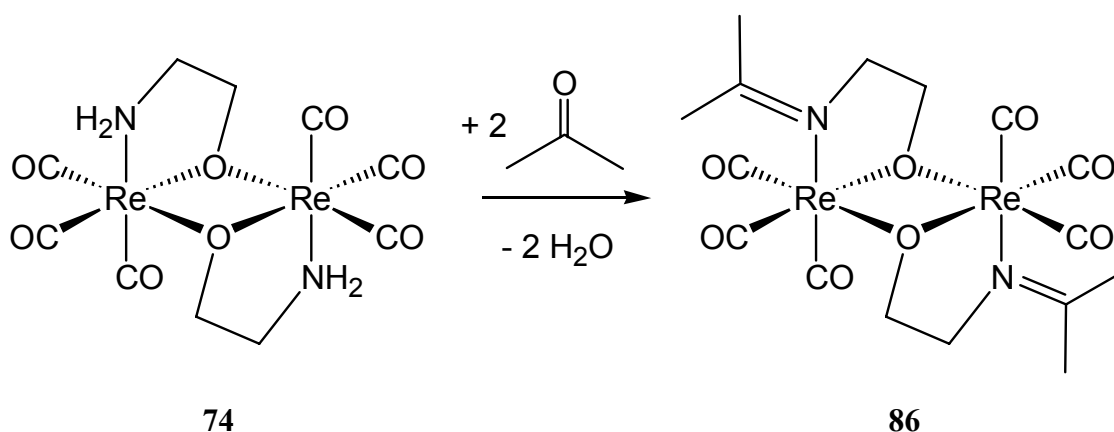


Abbildung 37: (+)-Campher

In einer weiteren Versuchsreihe wurden unterschiedliche NH_2 -funktionelle Zweikern-Komplexe mit Aceton zur Reaktion gebracht, um das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit vom eingesetzten Komplex zu untersuchen. Setzt man den tricyclischen, unsubstituierten, 5-gliedrigen Metallacyclus **74** bei Raumtemperatur mit Aceton um, so erhält man analysenrein Verbindung **86** (Schema 48).



Schema 48: Darstellung von **86** aus **74**

Verbindung **86** kristallisiert aus Aceton in Form von farblosen Plättchen in einer triklinen Elementarzelle mit 1 Formeleinheit aus; sie gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Abbildung 38 zeigt die Molekülstruktur von **86** im Kristall.

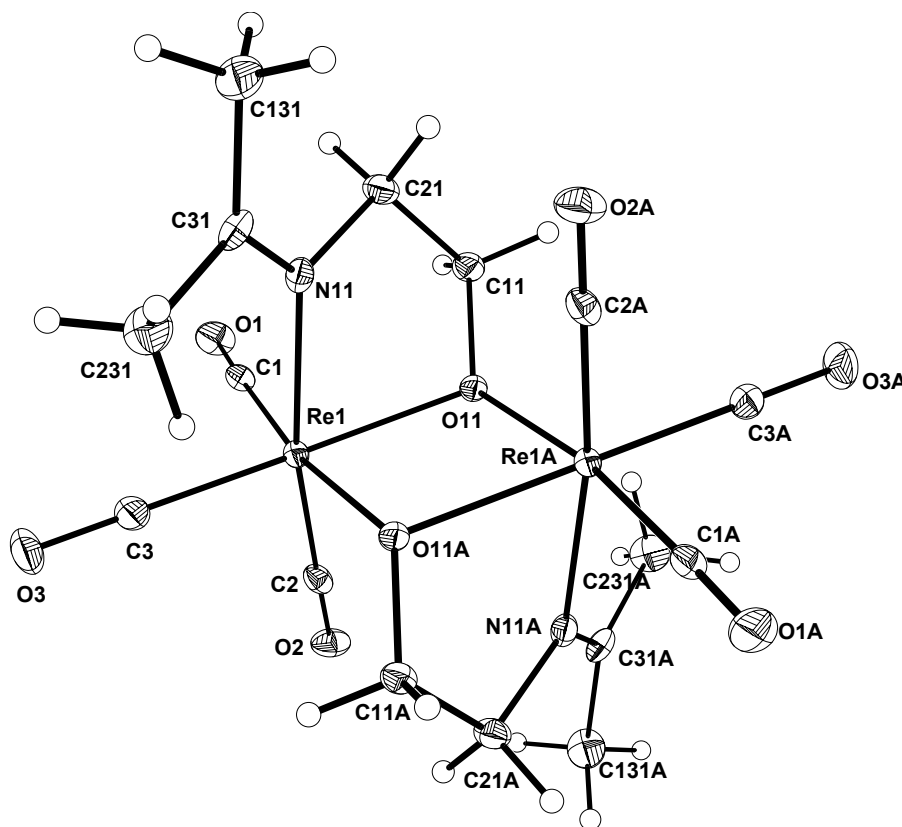
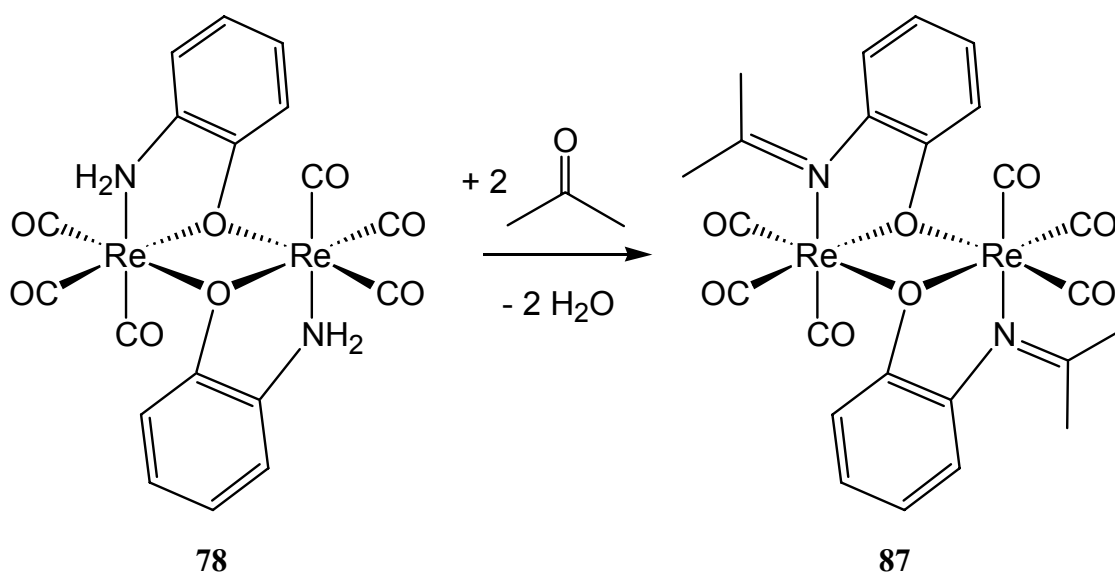


Abbildung 38: Molekülstruktur von **86** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(3) 1.905(10), Re(1)-C(1) 1.906(9), Re(1)-C(2) 1.916(9), Re(1)-O(11) 2.137(6), Re(1)-O(11A) 2.149(6), Re(1)-N(11) 2.208(7), O(1)-C(1) 1.161(11), O(2)-C(2) 1.153(11), O(3)-C(3) 1.168(12), O(11)-C(11) 1.425(10), O(11)-Re(1A) 2.149(6), N(11)-C(31) 1.285(12), N(11)-C(21) 1.488(10), C(11)-C(21) 1.545(12), C(31)-C(131) 1.493(13), C(31)-C(231) 1.501(13); C(3)-Re(1)-C(1) 87.6(4), C(3)-Re(1)-C(2) 87.7(4), C(1)-Re(1)-C(2) 87.4(3), C(3)-Re(1)-O(11) 172.7(3), C(1)-Re(1)-O(11) 98.0(3), C(2)-Re(1)-O(11) 97.3(3), C(3)-Re(1)-O(11A) 99.0(3), C(1)-Re(1)-O(11A) 172.1(3), C(2)-Re(1)-O(11A) 97.1(3), O(11)-Re(1)-O(11A) 75.1(3), C(3)-Re(1)-N(11) 101.9(4), C(1)-Re(1)-N(11) 91.1(3), C(2)-Re(1)-N(11) 170.3(3), O(11)-Re(1)-N(11) 73.4(2), O(11A)-Re(1)-N(11) 83.4(2), C(11)-O(11)-Re(1) 109.4(5), C(11)-O(11)-Re(1A) 121.6(5), Re(1)-O(11)-Re(1A) 104.9(3), C(31)-N(11)-C(21) 118.9(8), C(31)-N(11)-Re(1) 130.8(6), C(21)-N(11)-Re(1) 110.2(5), O(1)-C(1)-Re(1) 178.3(8), O(2)-C(2)-Re(1) 178.4(7), O(3)-C(3)-Re(1) 179.4(9), O(11)-C(11)-C(21)

112.0(6), N(11)-C(21)-C(11) 109.7(6), N(11)-C(31)-C(131) 123.3(9), N(11)-C(31)-C(231) 120.5(9), C(131)-C(31)-C(231) 116.2(8).

Auch die NH_2 -funktionelle Verbindung **78** mit der ungesättigten *o*-Aminophenoxy-Funktion reagiert mit Aceton unter Ketiminbildung. Die zu **78** analoge Schwefelverbindung **80** (siehe Seite 86) reagiert *nicht* mit Aceton zum Ketimin. Dies ist auf die weiche Lewis-Base Schwefel zurückzuführen. Sie schwächt die elektronenziehende Wirkung von Re(I) ab und somit auch die acide Wirkung der NH_2 -Gruppe.

87 kristallisiert in Form von farblosen Prismen aus einer Acetonlösung von **78** über Nacht aus (Schema 49).



Schema 49: Darstellung von **87** aus **78**

Die monokline Elementarzelle von **87** enthält 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P2_1/n$ an. Abbildung 39 zeigt die Molekülstruktur von **87** im Kristall. Da in **87** sowohl der Stickstoff als auch die verbrückenden *C*-Atome des Aromaten sp^2 -hybridisiert sind, sollte man hier einen planaren 5-Ring erwarten. Jedoch zwingt auch hier der pseudo-trigonal-pyramidale Sauerstoff den Ring wieder in eine Envelope-Konformation. Dadurch ist auch die 1-Methylethyliden-Gruppe wieder aus der Ringebene herausgedreht.

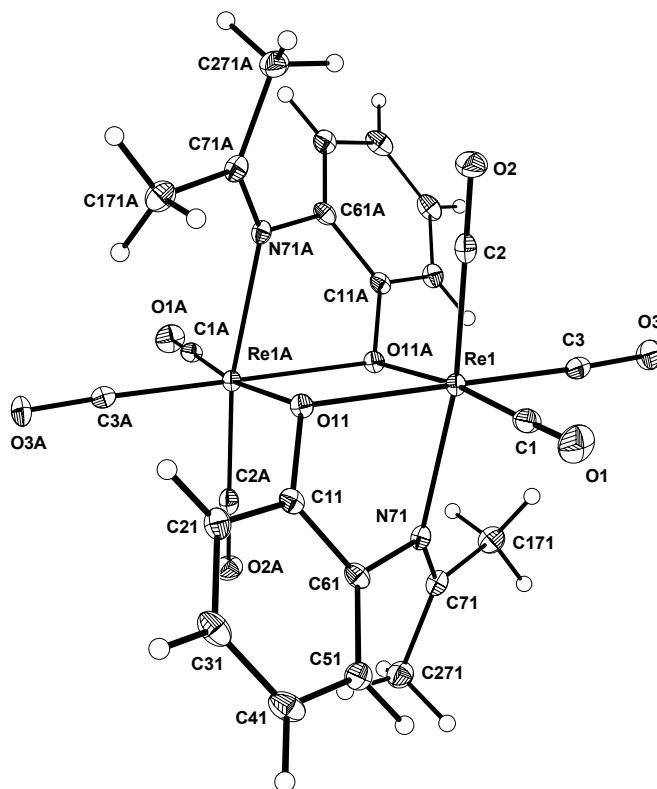
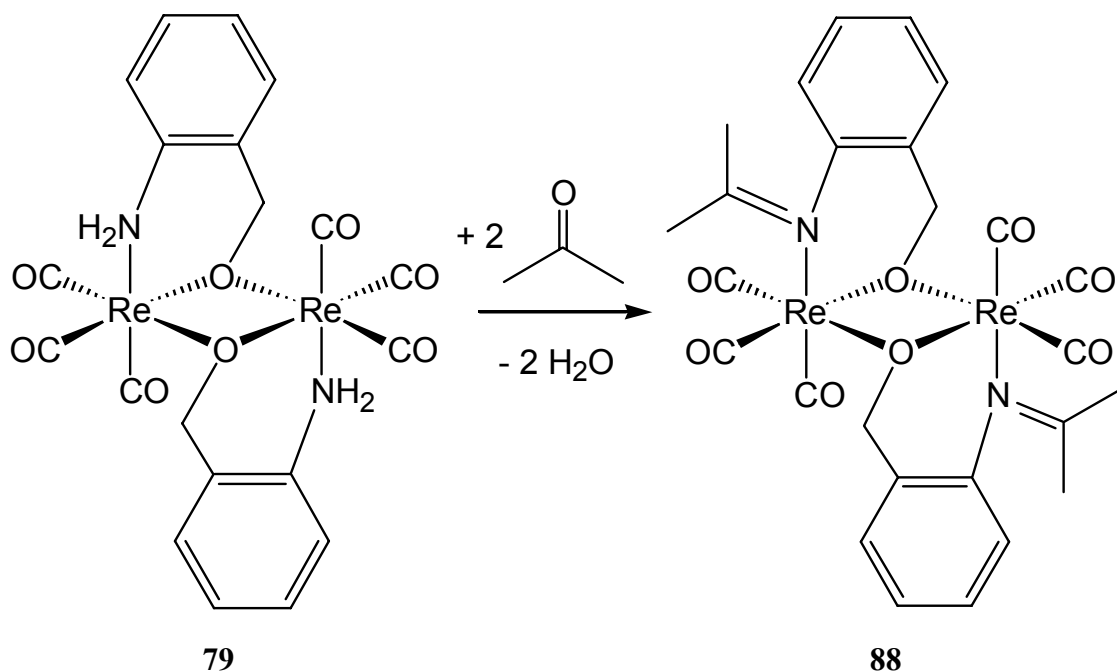


Abbildung 39: Molekülstruktur von **87** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re-C(3) 1.895(6), Re-C(1) 1.904(6), Re-C(2) 1.914(5), Re-O(11) 2.172(4), Re-O(11A) 2.181(4), Re-N(71) 2.219(3), C(1)-O(1) 1.155(7), C(2)-O(2) 1.144(6), C(3)-O(3) 1.159(7), O(11)-C(11) 1.380(5), O(11)-Re(A) 2.181(4), C(11)-C(61) 1.399(6), C(61)-N(71) 1.449(6), N(71)-C(71) 1.283(6), C(71)-C(171) 1.498(6), C(71)-C(271) 1.503(7); C(3)-Re-C(1) 86.5(2), C(3)-Re-C(2) 86.66(19), C(1)-Re-C(2) 86.6(2), C(3)-Re-O(11) 173.5(2), C(1)-Re-O(11) 99.7(2), C(2)-Re-O(11) 95.72(15), C(3)-Re-O(11A) 98.9(2), C(1)-Re-O(11A) 173.22(17), C(2)-Re-O(11A) 97.86(16), O(11)-Re-O(11A) 74.88(16), C(3)-Re-N(71) 104.70(16), C(1)-Re-N(71) 90.45(17), C(2)-Re-N(71) 168.08(16), O(11)-Re-N(71) 73.38(11), O(11A)-Re-N(71) 84.15(11), O(1)-C(1)-Re 178.6(5), O(2)-C(2)-Re 176.5(4), O(3)-C(3)-Re 177.2(4), C(11)-O(11)-Re 107.4(3), C(11)-O(11)-Re(A) 118.4(3), Re-O(11)-Re(A) 105.12(16), O(11)-C(11)-C(61) 117.8(4), C(11)-C(61)-N(71) 113.6(4), C(71)-N(71)-C(61) 122.5(4), C(71)-N(71)-Re 131.7(3), C(61)-N(71)-Re 105.4(2), N(71)-C(71)-C(171) 119.1(4), N(71)-C(71)-C(271) 125.8(4), C(171)-C(71)-C(271) 115.1(4).

Auch bei Verwendung des tricyclischen Zweikern-Komplexes **79** mit zwei potentiell *H*-aciden Zentren in 1,2-Stellung des Aromaten resultiert mit Aceton bei Raumtemperatur wieder zweifache Ketiminbildung unter Bildung von **88** (Schema 50).



Schema 50: Darstellung von **88** aus **79**

Verbindung **88** kristallisiert in Form von farblosen Stäbchen in einer orthorhombischen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält; sie gehört der Raumgruppe *Pbcn* an. Abbildung 40 zeigt die Molekülstruktur von **88** im Kristall.

Der 6-gliedrige Metallacyclus ist auch hier wieder nicht planar, sondern weist fünf Atome auf, die fast planar in einer Ebene liegen, während das Re-Atom aus der Ebene herausragt. Auch hier sind der Stickstoff wie auch die verbrückenden aromatischen C-Atome sp^2 -hybridisiert. Die 1-Methylethyliden-Gruppe am Stickstoff ist wieder aus der Ringebene herausgedreht, weil der Ring in der N-O-Achse abgeknickt ist. Der Sauerstoff ist trigonalpyramidal leicht verzerrt, jedoch nicht so stark wie beim 5-gliedrigen Metallacyclus. Für planaren Sauerstoff erwartet man eine Winkelsumme von 360° . Einen Vergleich der Winkelsummen für die 5-, 6- und 7-gliedrigen tricyclischen Zweikern-Komplexe **76**, **86**, **87** und **88** zeigt Tabelle 35. Im 7-gliedrigen Metallacyclus **76** ist der Sauerstoff praktisch trigonal planar konfiguriert.

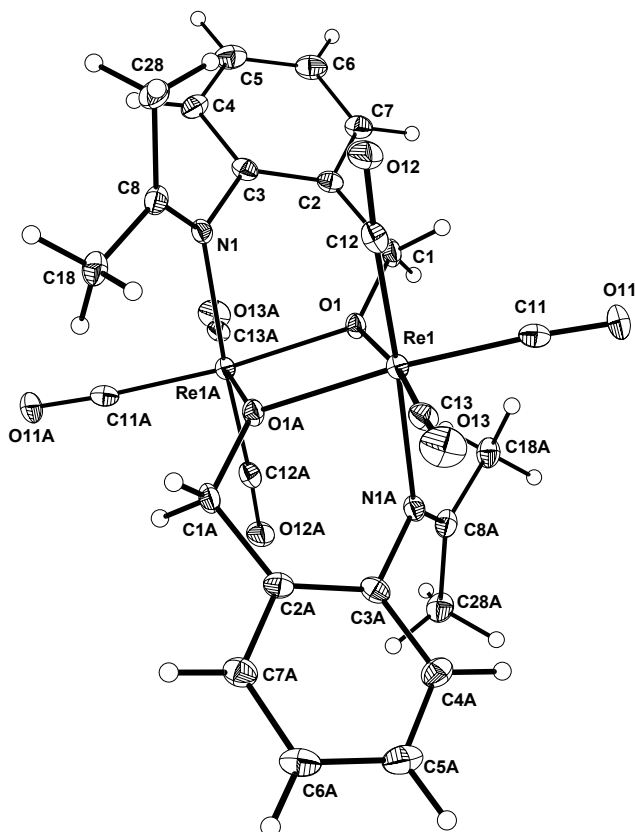


Abbildung 40: Molekülstruktur von **88** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Re(1)-C(13) 1.899(5), Re(1)-C(11) 1.912(6), Re(1)-C(12) 1.917(6), Re(1)-O(1A) 2.132(4), Re(1)-O(1) 2.149(3), Re(1)-N(1A) 2.213(4), C(11)-O(11) 1.151(7), C(12)-O(12) 1.162(7), C(13)-O(13) 1.160(7), O(1)-C(1) 1.416(6), O(1)-Re(1A) 2.132(4), C(1)-C(2) 1.510(8), C(2)-C(3) 1.396(7), C(3)-N(1) 1.469(7), N(1)-C(8) 1.281(7), N(1)-Re(1A) 2.213(4), C(8)-C(28) 1.502(8), C(8)-C(18) 1.503(8); C(13)-Re(1)-C(11) 85.4(2), C(13)-Re(1)-C(12) 85.6(2), C(11)-Re(1)-C(12) 87.9(2), C(13)-Re(1)-O(1A) 102.18(17), C(11)-Re(1)-O(1A) 168.8(2), C(12)-Re(1)-O(1A) 100.77(19), C(13)-Re(1)-O(1) 173.15(18), C(11)-Re(1)-O(1) 101.4(2), C(12)-Re(1)-O(1) 95.45(19), O(1A)-Re(1)-O(1) 70.97(14), C(13)-Re(1)-N(1A) 92.92(19), C(11)-Re(1)-N(1A) 95.0(2), C(12)-Re(1)-N(1A) 176.65(19), O(1A)-Re(1)-N(1A) 76.56(14), O(1)-Re(1)-N(1A) 85.64(15), O(11)-C(11)-Re(1) 176.4(5), O(12)-C(12)-Re(1) 176.1(5), O(13)-C(13)-Re(1) 177.4(4), C(1)-O(1)-Re(1A) 122.2(3), C(1)-O(1)-Re(1) 122.0(3), Re(1A)-O(1)-Re(1) 109.03(14), O(1)-C(1)-C(2) 115.9(4), C(3)-C(2)-C(1) 126.5(4), C(2)-C(3)-N(1) 120.5(5), C(8)-N(1)-C(3) 119.4(5), C(8)-N(1)-Re(1A) 129.5(4), C(3)-N(1)-Re(1A) 111.1(3), N(1)-C(8)-C(28) 125.7(5), N(1)-C(8)-C(18) 121.0(5), C(28)-C(8)-C(18) 113.3(5).

Tabelle 35: Winkelsummen am μ_2 -Sauerstoff bei **76**, **86**, **87** und **88**

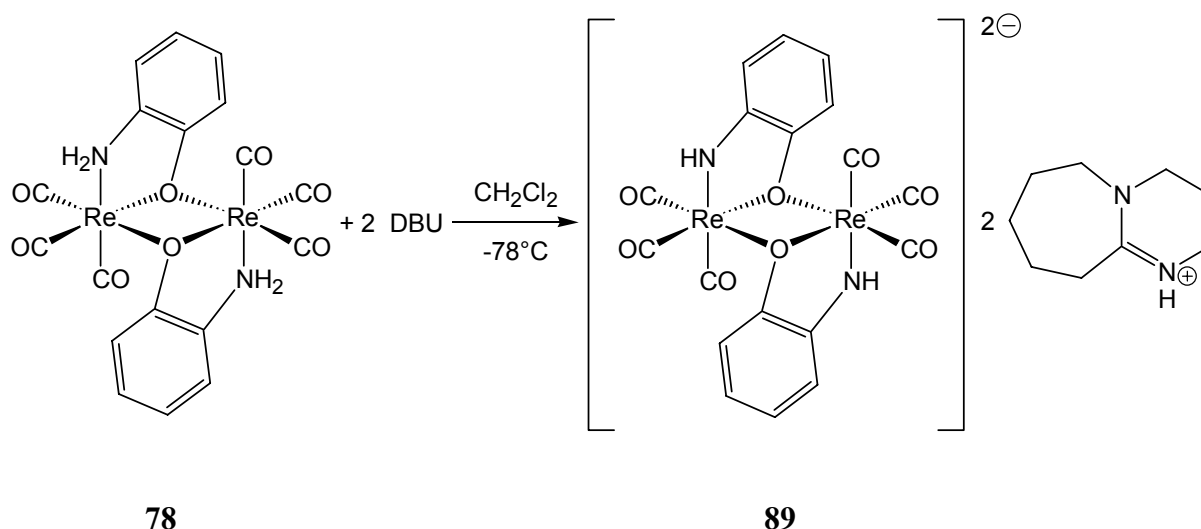
Winkelsumme am μ_2 -O [°]	5-gliedrig		6-gliedrig	7-gliedrig
	86	87	88	76
	335.96	330.88	353.23	359.25

Zweikern-Komplexe mit höhegliedrigen Metallacyclen reagieren bei Raumtemperatur nicht mit Aceton unter Ketimin-Bildung.

Während die NH_2 -funktionellen Verbindungen leicht in Ketonen wie Aceton solvatisiert werden, fallen die gebildeten Ketimine als nahezu unlösliche Produkte aus der Lösung aus. Sie sind auch in Solventien wie Dichlormethan oder Chloroform nahezu unlöslich. Die Verbindungen zeigen auffallende Stabilität gegenüber Luft und Temperatur.

2.6.11 Deprotonierung von **78** mit DBU zum Dianion **89**

Da die NH_2 -Funktion acide genug ist, um mit Ketonen unter Ketiminbildung zu reagieren, liegt es nahe, dass sich die NH_2 -Gruppe mit geeigneten Basen auch leicht deprotonieren lassen muss. Erwartungsgemäß reagiert **78** mit 2 Äquivalenten DBU nach zweifacher Deprotonierung zum Komplexsalz **89** (Schema 51).

**Schema 51:** Darstellung von **89** aus **78**

Im Massenspektrum (FAB^-) von **89** erkennt man deutlich als massenhöchsten den Molekülpeak bei $m/z = 754.8$ (**78**-2H), was dem Dianion **89** entspricht. Einen Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **78** und **89** zeigt Tabelle 36. Deutlich erkennt man, dass die Verschiebung für

ein Wasserstoff-Atom der NH₂-Gruppe im Produkt **89** verschwindet. Für das verbleibende Proton findet man ein breites Signal, vermutlich wegen der kleineren Inversionsbarriere am Stickstoff.

Tabelle 36: Vergleich der N-H-Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum von **78** und **89**

Verbindung	δ (N-H) [ppm]	
$[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH_2]_2$ (78) ^{a)}	3.20	4.70
$\{[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH]_2\}DBUH$ (89) ^{a)}	---	4.68

^{a)} in CD₂Cl₂

Die Deprotonierung des Stickstoffs hat natürlich auch einen Einfluss auf die ¹³C-NMR-Verschiebungen des Phenylrings. Die chemischen Verschiebungen von **78** und **89** sind in Tabelle 37 gegenübergestellt.

Tabelle 37: Vergleich der Phenyl-C-Atome ¹³C-NMR-Spektrum von **78** und **89**

Verbindung	δ (Ar-C) [ppm] ^{a)}					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
$[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH_2]_2$ (78)	161.7	129.3	121.4	130.5	126.0	121.4
$\{[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH]_2\}DBUH$ (89)	---	127.4	119.1	128.4	123.8	119.1

^{a)} in CD₂Cl₂

Ein Vergleich der IR-Spektren beider Verbindungen belegt ebenfalls die Deprotonierung. Während bei der NH₂-funktionellen Verbindung **78** eine symmetrische und asymmetrische N-H-Valenzschwingung beobachtet wird, findet man beim N-H funktionellen Salz **89** nur eine Frequenz.

Tabelle 38: Vergleich der N-H-Valenzschwingungen von **78** und **89**

Verbindung	ν (N-H) [cm ⁻¹] in KBr	
$[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH_2]_2$ (78)	3334	3260
$\{[(OC)_3Re-O-(C_6H_4)-NH]_2\}DBUH$ (89)	---	3122

Auch anhand der CO-Valenzschwingungen lässt sich diese Veränderung nachweisen (Tabelle 39). Aufgrund der lokalen C_{3v} -Symmetrie der Verbindungen **78** und **89** erwartet man im IR-Spektrum zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E . Da es sich bei den zum CO *trans* ständigen Gruppen (O bzw. $NH_{(2)}$) um unterschiedlich gute Donoren handelt, wird die Symmetrie erniedrigt, wobei die entartete Valenzschwingung (E) aufspaltet. Durch die Deprotonierung entsteht ein freies Elektronenpaar, dessen größerer Platzanspruch zu einer stärkeren Verzerrung und zu einer Aufspaltung führt. Insgesamt werden die CO-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was für eine Schwächung der CO-Bindung und somit eine stärkere Rückbindung $Re \rightarrow \pi^*(CO)$ spricht. Dies ist zu erwarten, da der deprotonierte sp^3 -hybridisierte Stickstoff ein besserer Donor ist und somit dem Rhenium mehr Ladung für eine Rückbindung zum CO zur Verfügung steht.

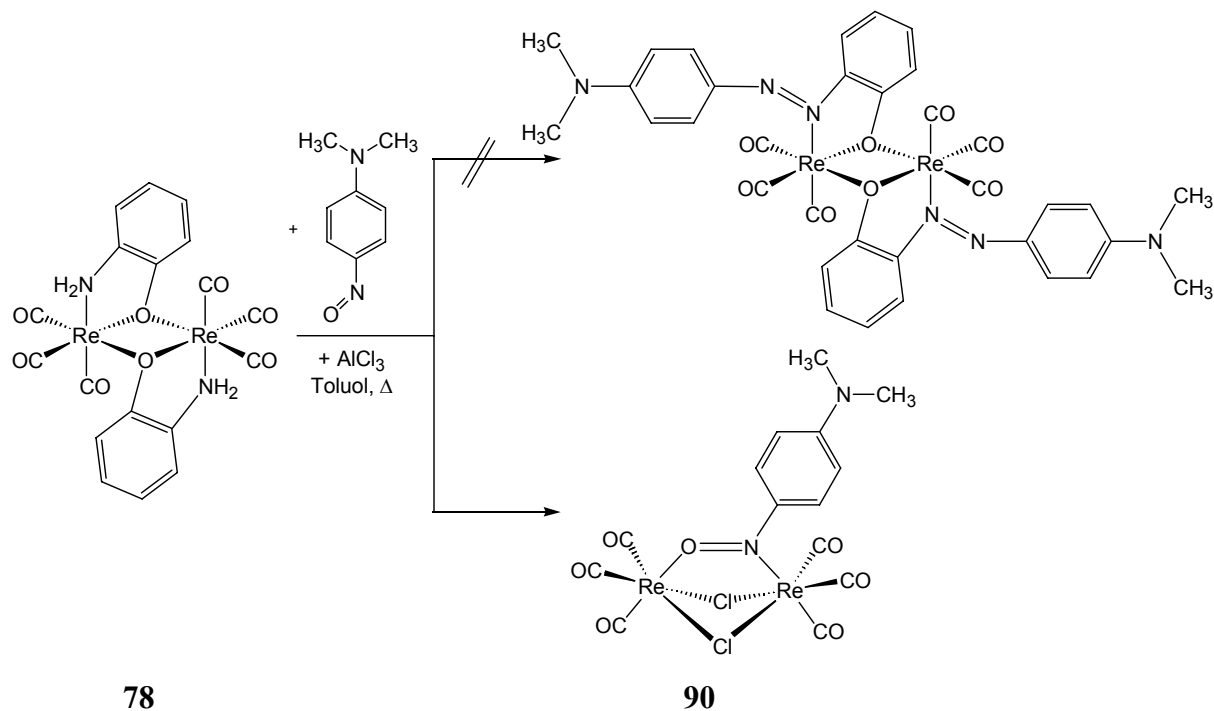
Tabelle 39: Vergleich der CO-Valenzschwingungen von **78** und **89**

Verbindung	$\nu(CO)$ [cm^{-1}] in CH_2Cl_2		
$[(OC)_3Re \overline{O-(C_6H_4)-NH_2}]_2$ (78)	2023.8, a_1	---	1901.7, e
$\{[(OC)_3Re \overline{O-(C_6H_4)-NH_2}]\}DBUH$ (89)	2004.5, a_1	1980.1, a_1	1875.2, e

2.6.12 Umsetzung von **78** mit Nitroso-Derivaten, Darstellung des μ_2 - $(\eta^2\text{-NO})$ -Komplexes **90**

Da **78** leicht mit Carbonylverbindungen wie Ketonen unter Wasserabspaltung reagiert (vgl. Kapitel 2.6.10), liegt die Vermutung nahe, dass auch Nitrosoverbindungen ähnlich reagieren müssten. Über eine analoge Kondensationsreaktion sollte sich logischerweise ein Azofarbstoff am Komplex aufbauen lassen, der zwei unterschiedliche organische Substituenten besitzt, aber an einem Ende zusätzlich über N an ein Komplexfragment koordiniert ist. Komplexe mit Azofarbstoffen sind zwar bereits bekannt,⁹¹ jedoch wurden hier „fertige“ Azofarbstoffe an Übergangsmetalle koordiniert. Durch die acide NH_2 -Funktion von **78** sollte es ohne weitere Säurekatalyse möglich sein, eine Azokupplung mit einer Nitrosoverbindung als Kupplungskomponente am Komplex durchzuführen und so auf schonende Art und Weise einen Azofarbstoff am Komplex aufzubauen. Verschiedene Versuche hierzu lieferten tatsächlich eine tiefviolette Verbindung, die auf den gewünschten Azofarbstoff-Komplex hindeutet, allerdings bisher nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Um die Nitrosfunktion zu

aktivieren und eine Protonierung und Wasserabspaltung zu begünstigen, wurde die Reaktion durch Zugabe von AlCl_3 katalysiert. Am Ende gelangt man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung allerdings nicht zum ursprünglich gewünschten Azofarbstoff-Komplex, sondern zum ungewöhnlichen μ_2 -(η^2 -N,O)-Nitroso-verbrückten Zweikern-Komplex **90** (Schema 52), der zusätzlich zwei μ_2 -Chloro-Liganden enthält.



Schema 52: Darstellung von **90** aus **78**

Nitrosyl-Komplexe von Übergangsmetallen sind komplexchemisch intensiv erforscht worden.⁹² Jedoch findet man NO meist nur als einzähnigen Liganden.⁹³ Norton *et al.*⁹⁴ beschreiben einen über drei Chloratome verbrückten Dirhenium-nitrosyl-Komplex. Auch hier ist NO nur terminal koordiniert. Die Komplexchemie von organischen Nitroso-Verbindungen ist dagegen noch wenig untersucht. Einen einzähnigen Nitrosoaren-Komplex beschreibt z. B. C.-M. Che *et al.*⁹⁵ Die Bindung erfolgt hier über Stickstoff.

P. Jaitner *et al.* berichteten vor kurzem über die Umsetzung von Metallcarbonylen mit dem Nitroxyl-Radikal 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), wobei sie *side-on* gebundene Nitroxyl-Komplexe⁹⁶ erhielten (16 VE Komplexe) (Abbildung 41). Diese *side-on* Nitroxyl-Komplexe zeichnen sich durch intensive Farben aus, was auch bei Verbindung **90** beobachtet wird. Im Unterschied zu den von P. Jaitner *et al.* beschriebenen Verbindungen⁹⁶ ist bei **90** die NO-Gruppe nicht π -analog an ein Metallzentrum gebunden, sondern verbrückt zwei Metallzentren über N und O (μ_2 -(η^2 -N,O)-Ligandenfunktion).

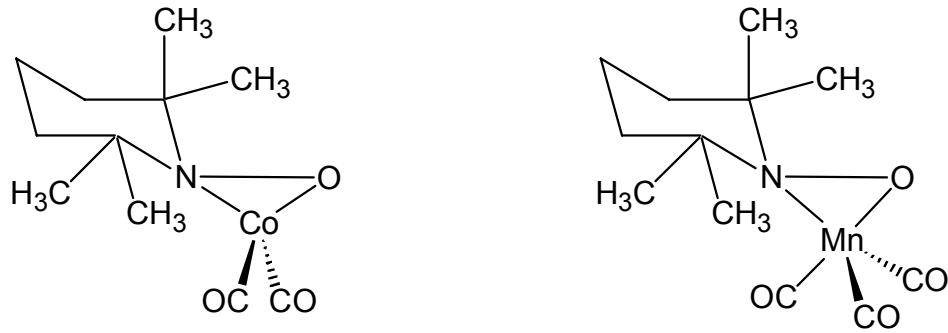


Abbildung 41: TEMPO-Komplexe von P. Jaitner *et al.*⁹⁶

Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Chloroformlösung von **90** erhält man goldschimmernde, rote Plättchen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **90** kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit 2 Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Zwei oktaedrisch koordinierte Rhenium-Atome (als $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente) sind über zwei Chlor-Atome und eine NO-Gruppe miteinander verbrückt. Abbildung 42 zeigt die Molekülstruktur von **90** im Kristall.

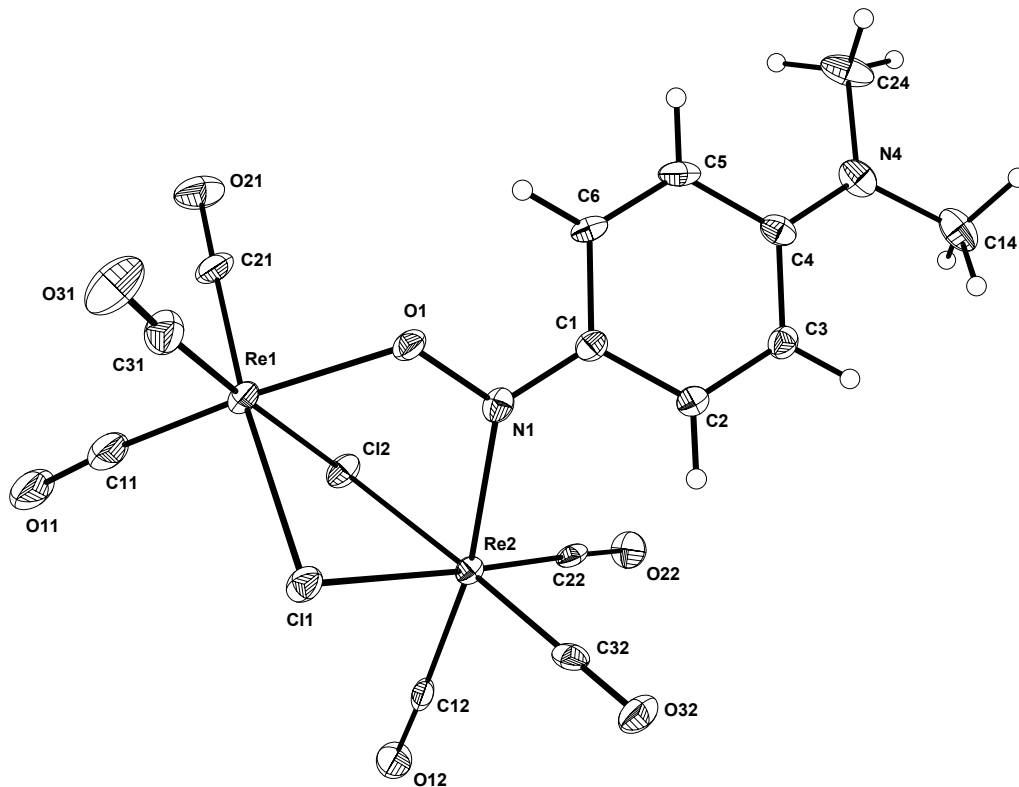


Abbildung 42: Molekülstruktur von **90** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): $\text{Re}(1)\text{-C}(11)$ 1.882(11), $\text{Re}(1)\text{-C}(21)$ 1.887(10), $\text{Re}(1)\text{-C}(31)$ 1.913(11), $\text{Re}(1)\text{-}$

O(1) 2.131(6), Re(1)-Cl(2) 2.492(2), Re(1)-Cl(1) 2.497(2), C(11)-O(11) 1.175(13), C(21)-O(21) 1.161(11), C(31)-O(31) 1.132(11), Re(2)-C(22) 1.889(9), Re(2)-C(32) 1.891(9), Re(2)-C(12) 1.922(10), Re(2)-N(1) 2.208(7), Re(2)-Cl(2) 2.490(2), Re(2)-Cl(1) 2.493(2), C(12)-O(12) 1.145(10), C(22)-O(22) 1.170(10), C(32)-O(32) 1.169(10), O(1)-N(1) 1.319(8), N(1)-C(1) 1.347(11), C(4)-N(4) 1.333(11), N(4)-C(24) 1.459(12), N(4)-C(14) 1.470(12); C(11)-Re(1)-C(21) 87.9(4), C(11)-Re(1)-C(31) 90.6(5), C(21)-Re(1)-C(31) 87.1(4), C(11)-Re(1)-O(1) 174.2(4), C(21)-Re(1)-O(1) 93.6(3), C(31)-Re(1)-O(1) 95.1(3), C(11)-Re(1)-Cl(2) 92.1(4), C(21)-Re(1)-Cl(2) 95.6(3), C(31)-Re(1)-Cl(2) 176.2(3), O(1)-Re(1)-Cl(2) 82.14(15), C(11)-Re(1)-Cl(1) 95.5(3), C(21)-Re(1)-Cl(1) 175.1(3), C(31)-Re(1)-Cl(1) 96.4(3), O(1)-Re(1)-Cl(1) 82.70(16), Cl(2)-Re(1)-Cl(1) 80.69(7), O(11)-C(11)-Re(1) 174.3(10), O(21)-C(21)-Re(1) 178.4(9), O(31)-C(31)-Re(1) 178.0(10), C(22)-Re(2)-C(32) 88.6(3), C(22)-Re(2)-C(12) 88.7(3), C(32)-Re(2)-C(12) 91.2(3), C(22)-Re(2)-N(1) 95.4(3), C(32)-Re(2)-N(1) 98.5(3), C(12)-Re(2)-N(1) 169.6(3), C(22)-Re(2)-Cl(2) 95.9(2), C(32)-Re(2)-Cl(2) 175.5(3), C(12)-Re(2)-Cl(2) 88.7(2), N(1)-Re(2)-Cl(2) 81.33(17), C(22)-Re(2)-Cl(1) 176.7(2), C(32)-Re(2)-Cl(1) 94.7(3), C(12)-Re(2)-Cl(1) 90.7(2), N(1)-Re(2)-Cl(1) 84.65(18), Cl(2)-Re(2)-Cl(1) 80.81(7), O(12)-C(12)-Re(2) 176.4(7), O(22)-C(22)-Re(2) 177.4(7), O(32)-C(32)-Re(2) 179.0(7), N(1)-O(1)-Re(1) 124.6(5), O(1)-N(1)-C(1) 113.4(7), O(1)-N(1)-Re(2) 116.9(5), C(1)-N(1)-Re(2) 128.7(5), C(4)-N(4)-C(24) 121.4(8), C(4)-N(4)-C(14) 121.0(8), C(24)-N(4)-C(14) 117.6(8), Re(2)-Cl(1)-Re(1) 90.36(7), Re(2)-Cl(2)-Re(1) 90.53(6).

Die Rhenium-Atome schließen mit den Chlor-Atomen je einen Winkel von ca. 80.7° ein, wodurch die oktaedrische Konformation am Rhenium leicht verzerrt wird. Die Re-Cl-Abstände sind in etwa alle gleich und betragen ca. 2.49 Å. Auch die Re-N- bzw. Re-O-Bindungen entsprechen mit 2.208(7) Å bzw. 2.131(6) Å den bisher gefundenen Abständen (vgl. Tabelle 23, Seite 72); der N(1)-O(1)-Abstand in **90** beträgt 1.319(8) Å und ist somit deutlich länger als im unkoordinierten 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin (1.212 Å).⁹⁷

Das IR-Spektrum von **90** weist vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf. Da die NO-Gruppe an ein Rhenium-Atom mit Stickstoff und an das andere Rhenium-Atom mit Sauerstoff bindet, ist die elektronische Situation an beiden Metallzentren unterschiedlich. Somit liegen zwei getrennte $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Stufen der lokalen Symmetrie C_{3v} vor und damit je zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1 + E$, die bei **90** tatsächlich gefunden werden (Tabelle 40).

Tabelle 40: CO- und NO-Valenzschwingungen von **90** in CH₂Cl₂

Verbindung	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ {Re(CO) ₃ -N}		$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ {Re(CO) ₃ -O}		$\nu(\text{NO})$ [cm ⁻¹]
	<i>A₁</i>	<i>E</i>	<i>A₁</i>	<i>E</i>	
[Re(CO) ₃] ₂ [μ-Cl ₂ (ON-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂)] (90)	2041.4	1946.0	2024.0	1916.9	1605.1

Der Sauerstoff der NO-Gruppe in **90** ist der bessere Donor als Stickstoff. Somit stehen dem an das Sauerstoff-Atom gebundenen Re(CO)₃-Fragment mehr Ladung für eine Re→π*(CO)-Rückbindung zur Verfügung, wodurch die CO-Bindung geschwächt wird. Dies spiegelt sich auch in den Abständen der *trans*-ständigen CO-Gruppen wider. In *trans*-Position zum Sauerstoff findet man einen 3 pm längeren CO-Abstand als zum *trans*-ständigen Stickstoff. Dadurch lassen sich auch die ν(CO)-Schwingungen im IR-Spektrum eindeutig dem an Stickstoff bzw. Sauerstoff gebundenem Re(CO)₃-Fragment zuordnen (s. Tabelle 40).

Lösungen von **90** in Chloroform, Dichlormethan, Toluol oder THF sind tiefblau gefärbt, in Aceton und DMSO löst sich **90** dagegen mit violetter Farbe. Eine UV/VIS-Messung in Chloroform zeigt eine sehr breite Absorptionsbande bei 617 nm, die von einem charge-transfer Übergang vom NO-Liganden zum Re(I)-Ion herrührt. Kristalle von **90** zeigen nichtlineare optische Eigenschaften; sie sind dichroitisch.

In der Praxis werden dichroitische Kristalle in Polarisationsfolien benutzt, um bei Verwendung üblicher Lampen als Lichtquelle linear polarisiertes Licht zu erzeugen.⁹⁸ Diese Polarisationsfolien bestehen aus dichroitischen („zweifarbigen“) kleinen Kristallen, welche in eine Gelatineschicht orientiert eingebettet sind. Solche anisotropen Kristalle (z.B. Herapathit) haben richtungsabhängige Rückstellkräfte für die zu Schwingungen angeregten Atomelektronen. Deshalb sind ihre Eigenfrequenzen ω_0 und damit auch der Absorptionskoeffizient bei einer vorgegebenen Wellenlänge von der Richtung des *E*-Vektors der einfallenden Lichtwelle abhängig. Man kann die Folie so drehen, dass Licht der gewünschten Polarisation durchgelassen und solches der dazu senkrechten Polarisation absorbiert wird. Anwendung finden dichroitische Filter z. B. auch in Farbzeilensensoren. Hier befinden sich drei komplette einfarbige CCD-Reihen in geringem Abstand parallel zueinander in einem Gehäuse, wobei jede Reihe mit einem dichroitischen Filter für eine der drei Grundfarben Rot, Grün und Blau versehen ist.⁹⁹

Den auffallend dichroitischen Eigenschaften von **90** wurde gezielt nachgegangen. Dabei zeigt die „rote“ Seite der Kristalle ein Absorptionsmaximum bei 495 nm (blaugrün). Betrachtet

man die „blaue“ Seite der Kristalle, so findet man hier ein Absorptionsmaximum bei 575 nm (gelbgrün). Die Kristalle polarisieren eingestrahktes Licht. Der „goldene Glanz“ der Kristalle wurde auch vermessen. Das reflektierte Licht hat ein sehr breites Maximum bei 542 nm.

Abbildung 43 zeigt die UV/VIS-Spektren für die Absorption und Reflexion der Kristalle von 90.

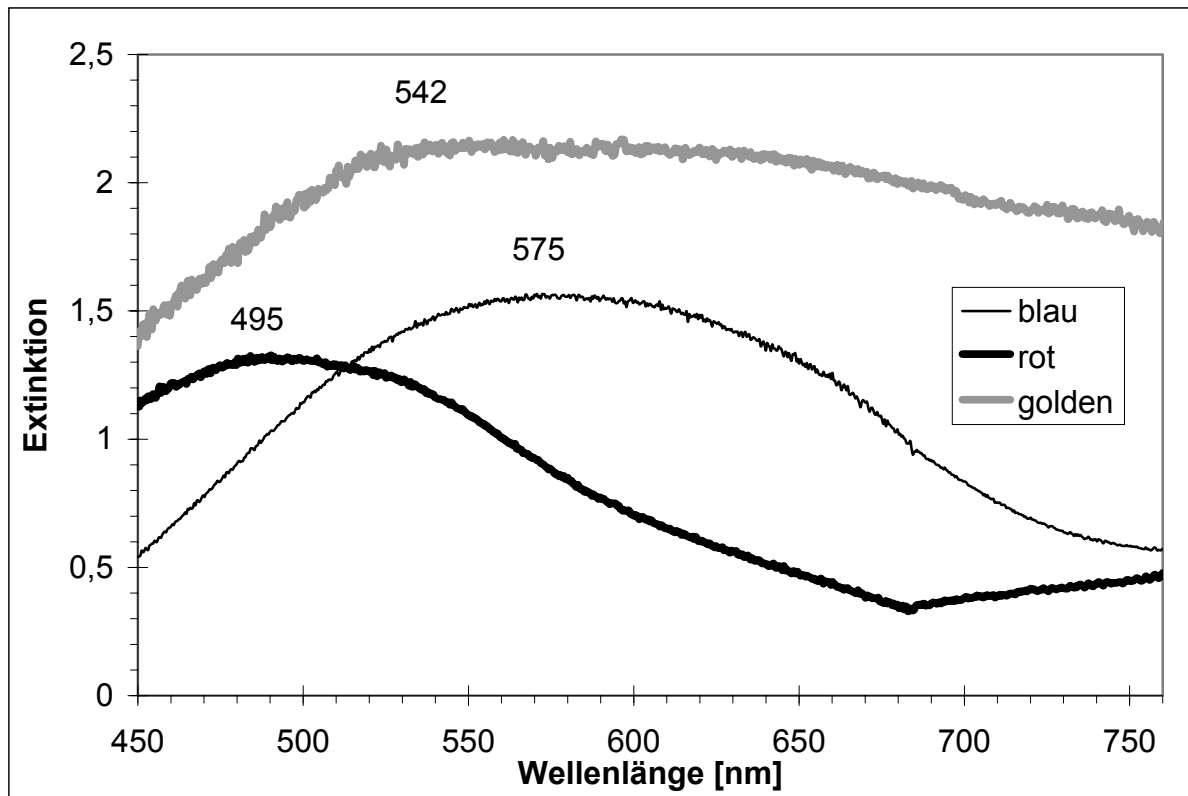


Abbildung 43: UV/VIS-Spektren (Absorption und Reflexion) der dichroitischen Kristalle 90

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

3.1.1 Charakterisierung der Verbindungen

Die spektroskopischen und physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

NMR-Spektroskopie:	Jeol EX / Eclipse 270, Jeol EX 400, Jeol Eclipse 400
IR-Spektroskopie:	Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Bruker IFS 66V/S
RAMAN-Spektroskopie:	Perkin Elmer Spectrum 2000 NIR FT-Raman
Massenspektren:	Finnigan MAT 90 Jeol MStation JMS 700
Schmelzpunkte:	Büchi 510
Elementaranalysen:	Heraeus Elementar Vario EL
Pulverdiffraktometrie:	Stoe Stadi P
UV/VIS-Spektroskopie:	Bruins Instruments Omega 10 Perkin Elmer UV Spektrometer Lambda 16
Röntgenstrukturanalysen:	Spellman DF4 Series, Stoe IPDS, Nonius Kappa CCD mit Drehanodengenerator Siemens SMART Area-detector Enraf Nonius CAD4

3.1.2 Arbeitstechnik

Alle beschriebenen Reaktionen wurden unter Argon in Schlenkrohren, die vorher im Vakuum mit Hilfe eines Heißluftföns ausgeheizt wurden, durchgeführt. Die Proben für NMR-Spektren wurden unter Argon abgefüllt.

Zur Entfernung von Wasserspuren im Argon (Reinheitsgrad 4.8, Fa. Messer Griesheim GmbH, bzw. Linde AG) wurde dieses durch eine Säule mit Molekularsieb (4 Å) geleitet, welches vorher bei 350°C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt wurde. Sauerstoffspuren im verwen-

deten Argon wurden durch eine Säule, die mit Chrom(II)-oxid auf Silicagel gefüllt war, entfernt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden¹⁰⁰ getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt.

Die Trennung der Phasen bei heterogenen Reaktionsgemischen erfolgte nach längerem stehen lassen durch Abpipettieren der überstehenden Lösung unter Argon, durch Abpressen der überstehenden Lösung über einen dünnen Teflonschlauch in ein zweites Schlenkrohr oder durch Abfiltrieren des Feststoffes über eine Schlenkfritte unter Argon.

Alle Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und wurden nicht optimiert. Von einigen Verbindungen gelang es wegen der hohen Zersetzlichkeit trotz mehrfacher Versuche nicht, gute Elementaranalysen zu erhalten.

3.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

2,2-Dimethylaziridin,¹⁰¹ *N*-Benzylaziridin,¹⁰² 2-Ethylaziridin,¹⁰¹ CpW(CO)₃H,¹⁰³ CpCr(CO)₃H,¹⁰³ HRe(CO)₅,¹⁰⁴ HRe(PPh₃)(CO)₄,¹⁰⁵ BrRe(CO)₅,¹⁰⁶ ClRe(CO)₅,¹⁰⁶ CpRe(CO)₃,¹⁰⁷ (η^6 -C₆H₆)Cr(CO)₃,¹⁰⁸ (Ph₃P)AuCl,¹⁰⁹ (^tBu-NC)AuCl,¹¹⁰ CpCr(NO)₂Cl,¹¹¹ Mn(CO)₄(η^3 -C₃H₅),¹¹² Re(CO)₄(η^3 -C₃H₅)¹¹³ und *Bis*[η^3 -allyl-tricarbonyl-rhenium(I)]- μ -[1,1'-*bis*(diphenylphosphino)-ferrocen].⁸²

Bei den übrigen Chemikalien handelt es sich um käufliche Produkte der Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Sigma und Strem, die, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung, aber in Ar-Atmosphäre eingesetzt wurden.

3.3 Mono-Aziridin-Komplexe

3.3.1 Protonierung von Hydrido-Komplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1:

Man löst **1** in Dichlormethan, kühlt auf 0°C ab und versetzt mit Trifluormethansulfonsäure. Nach 20 min fügt man das Aziridin zu und rührt weitere 45 min bei RT. Nach beendeter Reaktion entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und rührt den Rückstand zur Reinigung in Pentan. Das Pentan wird abpipettiert und das Produkt i. Vak. getrocknet.

3.3.1.1 [Tetracarbonyl-2,2-dimethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (2)

93.6 mg (0.167 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan

14.0 μ l (0.160 mmol) Trifluormethansulfonsäure und

14.5 μ l (0.160 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 105 mg (84%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 110-112°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CDCl_3): δ = 1.13 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.26 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.43 (d, J = 6.16 Hz, 1 H, Az- $\underline{\text{HCH}}$), 2.34 (d, J = 6.16 Hz, 1 H, Az- $\underline{\text{HCH}}$), 2.97 (br, 1 H, N- $\underline{\text{H}}$), 7.46-7.56 (m, 15 H, Ar- $\underline{\text{H}}$).-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, C_6D_6): δ = 0.66 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 0.96 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.36 (br, 1 H, Az- $\underline{\text{HCH}}$), 2.42 (d, J = 6.75 Hz, 1 H, Az- $\underline{\text{HCH}}$), 3.55 (br, 1 H, N- $\underline{\text{H}}$), 6.85-7.00 (m, 8 H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.36-7.44 (m, 3 H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.48-7.56 (m, 3 H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.61-7.69 (m, 1 H, Ar- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, CDCl_3): δ = 23.11 ($\underline{\text{CH}_3}$), 24.71 ($\underline{\text{CH}_3}$), 42.15 ($\underline{\text{CH}_2}$), 43.52 ($\underline{\text{CMe}_2}$), 128.75 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 10.38 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 129.17 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 10.37 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 129.55 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.59 Hz, Ar- $\underline{\text{C}_q}$), 129.62 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 10.37 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 130.28 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.59 Hz, Ar- $\underline{\text{C}_q}$), 131.05 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.31 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.61 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.69 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.93 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.30 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.16 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.14 Hz, o -Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.35 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.15 Hz, o -Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.48 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 10.38 Hz, o -Ar- $\underline{\text{C}}$), 186.17 ($\underline{\text{CO}}$), 186.27 ($\underline{\text{CO}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, C_6D_6): δ = 22.66 ($\underline{\text{CH}_3}$), 24.49 ($\underline{\text{CH}_3}$), 42.00 ($\underline{\text{CH}_2}$), 43.52 ($\underline{\text{CMe}_2}$), 128.87 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 10.12 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 129.26 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 10.38 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 129.66 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 10.38 Hz, m -Ar- $\underline{\text{C}}$), 130.22 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.31 Hz, Ar- $\underline{\text{C}_q}$), 130.82 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.05 Hz, Ar- $\underline{\text{C}_q}$), 131.02 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.08 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.58 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.08 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.86 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 2.08 Hz, p -Ar- $\underline{\text{C}}$), 132.41 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 47.89 Hz, Ar- $\underline{\text{C}_q}$), 133.37 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 11.16 Hz, o -Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.73 (d,

$^3J(\text{C,P}) = 10.90 \text{ Hz, } o\text{-Ar-C}$), 133.83 (d, $^3J(\text{C,P}) = 10.38 \text{ Hz, } o\text{-Ar-C}$),
182.56 (CO), 183.37 (CO), 186.62 (CO). 186.76 (CO).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.84 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.09$ (PPh_3).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.75$ (PPh_3).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3062.5 w (v Ar-H), 2111.9 s (v CO), 2024.4 vs (v CO), 2004.5 vs (v CO), 1967.0 vs, (v CO), 1618.6 w (v C=C), 1482.9 m (v C=C), 1465.5 w (v C=C), 1454.0 s ($\delta \text{ CH}_2$), 1436.2 s (v P-Ph), 1394.4 w ($\delta \text{ CH}_3$), 1334.0 w, 1287.1 s (v SO, v CF_3), 1251.8 s (v SO, v CF_3), 1235.2 s (v SO, v CF_3), 1225.8 s (v SO, v CF_3), 1200.0 m (v SO, v CF_3), 1187.4 m (v SO, v CF_3), 1161.2 s (v SO, v CF_3), 1093.8 s (v SO, v CF_3), 1031.6 s, 999.8 m, 901.3 w ($\delta \text{ Ring}$), 805.9 w, 748.2 m ($\gamma \text{ Ar}$), 696.0 ($\gamma \text{ Ar}$), 638.7 s, 617.5 m, 586.7 s, 527.0 s, 457.9 w, 416.6 w, 359.9 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2116.0 s (v CO), 2027.2 vs (v CO), 2005.4 vs (v CO), 1967.9 vs (v CO).-

MS (FAB^+) m/z (%): 632 (100) [M^+], 604 (32) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 561 (26) [$\text{M}^+ - \text{Az}$], 533 (51) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Az}$], 449 (13) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO} - \text{Az}$], 262 (25) [PPh_3^+].-

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_7\text{PReS}$ (780.73 g/mol)

Ber. (%): C 41.54 H 3.10 N 1.79

Gef. (%): C 40.34 H 2.49 N 1.01.

3.3.1.2 [Tetracarbonyl-2-ethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (3)

107.4 mg (0.191 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan

15.8 μl (0.180 mmol) Trifluormethansulfonsäure und

16.2 μl (0.180 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 137 mg (97%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 138-140°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 0.94$ (t, $^3J = 7.33$ Hz, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.33-1.44 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Me}$), 1.90-1.95 (m, 1 H, $\text{Az-}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 2.01-2.08 (m, 1 H, $\text{Az-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{Et})$), 2.39-2.46 (m, 1 H, $\text{Az-}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 3.14 (br, 1 H, $\text{N-}\underline{\text{H}}$), 7.64-7.69 (m, 15 H, $\text{Ar-}\underline{\text{H}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 11.22$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Me}$), 37.27 ($\text{Az-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{Et})$), 47.53 ($\text{Az-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 122.14 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 321.56$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{F}_3\text{SO}_3^-$), 130.57 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.36$ Hz, $m\text{-Ar-}\underline{\text{C}}$), 131.14 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 49.34$ Hz, $\text{Ar-}\underline{\text{C}}_q$), 132.86 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.49$ Hz, $p\text{-Ar-}\underline{\text{C}}$), 134.25 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.20$ Hz, $o\text{-Ar-}\underline{\text{C}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 12.43$ (s, PPh_3).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3194.3 m (v N-H), 3055.2 w (v Ar-H), 2974.6 w (v CH_2), 2930.7 w (v CH_2), 2879.4 w (v CH_2), 2113.6 s (v CO), 2024.2 vs (v CO), 2009.5 vs (v CO), 1966.7 s (v CO), 1587.5 w (v C=C), 1574.3 w (v C=C), 1483.2 m (δ CH_2), 1467.1 w (δ CH_2), 1436.7 s (v P-Ph), 1384.2 w (δ CH_3), 1289.6 vs (v SO, v CF_3), 1252.8 vs (v SO, v CF_3), 1224.6 s (v SO, v CF_3), 1201.7 w (v SO, v CF_3), 1186.9 w (v SO, v CF_3), 1158.7 s (v SO, v CF_3), 1094.5 s (v SO, v CF_3), 1032.1 vs, 999.4 m, 921.8 w, 836.4 w, 751.5 s (γ Ar-H), 697.2 vs (γ Ar-H), 638.6 vs, 615.8 m, 586.0 s, 526.9 s, 516.3 s, 415.4 m, 361.0 m.

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2114.9 s (v CO), 2028.8 vs (v CO), 2005.9 vs (v CO), 1971.4 vs (v CO).

MS (FAB^+) m/z (%): 632 (42) [M^+], 604 (13) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 561 (3) [$\text{M}^+\text{-Az}$], 533 (10) [$\text{M}^+\text{-Az-CO}$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_7\text{PReS}$ (780.72 g/mol)

Ber. (%): C 41.54 H 3.10 N 1.79

Gef. (%): C 40.36 H 3.03 N 1.84.

3.3.1.3 [Tetracarbonyl-*N*-hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]trifluoromethansulfonat (4)

97.2 mg (0.173 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan

14.0 μ l (0.160 mmol) Trifluormethansulfonsäure und

12.8 μ l (0.160 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 116 mg (91%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 127-129°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.89-2.01 (m, 2 H, Az-HCH), 2.27-2.37 (m, 2 H, Az-HCH), 2.67-2.77 (m, 2 H, N-CH₂), 3.81-4.02 (m, 2 H, O-CH₂), 7.25-7.63 (m, 15 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 35.90 (Az-CH₂), 54.11 (N-CH₂), 67.12 (O-CH₂), 129.32 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.64$ Hz, *m*-Ar-C), 130.78 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 49.57$ Hz, Ar-C_q), 131.79 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.34$ Hz, *p*-Ar-C), 133.36 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.64$ Hz, *o*-Ar-C), 186.79 (CO), 186.93 (CO).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 11.68 (s, PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3436.0 m (v O-H), 3062.5 m (v Ar-H), 2960.0 w (v CH₂), 2857.4 m (v CH₂), 2106.8 s (v CO), 2010.9 vs (v CO), 1947.8 vs (v CO), 1894.4 s (v CO), 1587.1 w (v C=C), 1574.2 w (v C=C), 1482.9 s (δ CH₂), 1436.2 s (v P-Ph), 1393.7 w (δ CH₂), 1332.9 s, 1274.7 s (v SO, v CF₃), 1262.1 s (v SO, v CF₃), 1233.7 s (v SO, v CF₃), 1198.2 s (v SO, v CF₃), 1178.5 s (v SO, v CF₃), 1094.5 s (v SO, v CF₃), 1030.9 s, 1008.8 s, 954.7 w, 896.2 w, 748.2 s (γ Ar-H), 695.7 s (γ Ar-H), 638.5 s, 618.8 m, 586.2 s, 527.5 s, 517.9 s, 416.8 m, 355.1 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 2118.3 m (v CO), 2017.3 vs (v CO), 1962.0 s (v CO), 1901.8 m (v CO).-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 823.0 (13), 795.0 (20) [M^+ +TfO⁻-H], 767.0 (10) [M^+ +TfO⁻-H-CO], 620.0 (19) [M^+ -CO], 561.0 (51) [M^+ -Az], 533.0 (100) [M^+ -Az-CO], 505.0 (15) [M^+ -Az-2 CO], 449.0 (22) [M^+ -Az-4 CO], 263.2 (37) [PPh₃+H].-

C₂₇H₂₄F₃NO₈PreS (796.73 g/mol)

3.3.2 Dehalogenierung von Halogeno-Komplexen mit Ag-Salzen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2:

Der entsprechende Halogeno-Komplex (**5**, **9**, **11**, **16**, **21** oder **25**) wird in Dichlormethan gelöst, mit einem leichten Überschuss an Silber(I)-Salz (Tetrafluoroborat bzw. Trifluormethansulfonat) versetzt und ca. 15 min bei RT gerührt. Man trennt das gebildete Silberchlorid ab, versetzt mit Aziridin und rührt weitere 15 min bei RT. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zur Reinigung mit Pentan gerührt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.3.2.1 $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-2,2-dimethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]\text{tetrafluoroborat}$ (**6**)

276.4 mg (1.300 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan

312.6 mg (1.610 mmol) Silbertetrafluoroborat und

118.0 μl (1.300 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 337 mg (77%), dunkelgrünes Pulver.-

Schmelzpunkt: 120°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): δ = 1.43 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 2.60 (d, J = 7.79 Hz, 1 H, HCH), 3.05 (d, J = 7.29 Hz, 1 H, HCH), 6.01 (s, 1 H, N-H), 6.14 (s, 5 H, Cp).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.94 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): δ = 22.91 (CH_3), 24.07 (CH_3), 41.75 (C_q), 42.84 (CH_2), 104.76 (Cp).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3282.2 s (ν N-H), 3113.8 w, 3055.2 s (ν Ar-H), 2967.3 m (ν CH_2), 2930.7 m (ν CH_2), 1814.6 vs (ν NO), 1695.9 vs (ν NO), 1455.1 s (δ CH_2), 1435.5 s (δ CH_2), 1395.8 s (δ CH_3), 1123.3 vs, 1084.0 vs, 1062.7 vs, 1038.9 vs (ν BF_4), 921.6 m, 858.7 m, 839.1 s, 813.2 m, 635.8 m, 603.1 s, 533.3 m, 522.2 s.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 1825.6 vs (ν NO), 1723.8 vs (ν NO).-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 248 (100) [M^+], 218 (14) [$\text{M}^+\text{-NO}$], 188 (6) [$\text{M}^+\text{-2 NO}$].-

$C_9H_{14}BCrF_4N_3O_2$ (335.04 g/mol)

Ber. (%): C 32.27 H 4.21 N 12.54

Gef. (%): C 31.53 H 4.41 N 11.26.

3.3.2.2 [η^5 -Cyclopentadienyl-2-ethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]trifluormethan-sulfonat (7)

292.6 mg (1.377 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan

372.0 mg (1.450 mmol) Silbertetrafluoroborat und

120.0 μ l (1.377 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 346 mg (63%), dunkelgrünes Pulver.-

Schmelzpunkt: 74°C.-

1H -NMR (399.78 MHz, $[D_6]$ -Aceton): δ = 1.09 (t, 3J = 7.39 Hz, 3 H, \underline{CH}_3), 1.60-1.74 (m, 2 H, \underline{CH}_2 -Me), 2.22 (d, 3J = 6.11 Hz, 1 H, Az-H \underline{CH}), 2.42 (d, 3J = 5.17 Hz, 1 H, Az-H \underline{CH}), 2.54 (tt, 3J = 3J = 6.05 Hz, 1 H, Az- \underline{CH} (Et)), 3.39 (br, 1 H, N- \underline{H}), 6.14 (s, 5 H, Cp- \underline{H}).-

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.54 MHz, $[D_6]$ -Aceton): δ = 10.74 (\underline{CH}_3), 25.31 (\underline{CH}_2 -Me), 34.72 (Az- \underline{CH}_2), 44.48 (Az- \underline{CH} (Et)), 103.91 (Cp), 121.34 (q, $^1J(^{13}C, ^{19}F)$ = 320.91 Hz, $\underline{CF}_3SO_3^-$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3209.0 s (ν N-H), 3106.4 m (ν Ar-H), 2974.6 w (ν \underline{CH}_2), 2930.7 w (ν \underline{CH}_2), 2886.7 w (ν \underline{CH}_2), 1824.4 vs (ν NO), 1718.5 vs (ν NO), 1468.6 m (δ \underline{CH}_2), 1438.4 m (δ \underline{CH}_2), 1384.2 w (δ \underline{CH}_3), 1282.6 vs (ν SO, ν \underline{CF}_3), 1254.7 vs (ν SO, ν \underline{CF}_3), 1223.5 s (ν SO, ν \underline{CF}_3), 1164.2 vs (ν SO, ν \underline{CF}_3), 1028.5 vs (ν SO, ν \underline{CF}_3), 923.9 m, 858.5 s, 841.4 s, 800.4 w, 639.8 vs, 601.4 m, 574.4 m, 518.0 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 1826.3 vs (ν NO), 1723.9 vs (ν NO).-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 248 (100) [M^+], 218 (57) [M^+ -NO], 188 (14) [M^+ -2 NO].-

$C_{10}H_{14}CrF_3N_3O_5S$ (379.29 g/mol)

Ber. (%): C 30.23 H 3.55 N 10.58

Gef. (%): C 30.80 H 2.99 N 10.30.

3.3.2.3 [η^5 -Cyclopentadienyl-*N*-hydroxyethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]trifluoromethansulfonat (8)

190.6 mg (0.897 mmol) **5** in 10 ml Dichlormethan

236.9 mg (0.922 mmol) Silbertetrafluoroborat und

71.8 μ l (0.897 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 357 mg (96%), dunkelgrünes Pulver.-

Schmelzpunkt: 146°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.57 (d, J = 3.08 Hz, 2 H, Az-HCH), 2.64 (d, J = 1.89 Hz, 2 H, Az-HCH), 2.74 (t, 3J = 5.27 Hz, 2 H, N-CH₂), 3.82 (t, 3J = 5.22 Hz, 2 H, CH₂-OH), 5.72 (s, 1 H, OH), 6.24 (s, 5 H, Cp).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 39.72 (Az-CH₂), 59.81 (N-CH₂), 68.32 (CH₂-OH), 104.66 (Cp), 121.47 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 321.56 Hz).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3458.0 s (ν O-H), 3113.8 m (ν Cp-H), 2923.3 w (ν CH₂), 2850.1 w (ν CH₂), 1814.7 vs (ν NO), 1731.2 vs (ν NO), 1715.8 vs (ν NO), 1669.7 vs (ν NO), 1438.3 m (δ CH₂), 1263.8 vs (ν SO, ν CF₃), 1225.7 s (ν SO, ν CF₃), 1167.5 s (ν SO, ν CF₃), 1030.5 vs (ν SO, ν CF₃), 956.6 m, 843.9 m, 759.5 w, 838.9 vs, 574.4 w, 518.1 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 1819.2.0 vs (ν NO), 1726.1 vs (ν NO), 1713.4 vs (ν NO), 1669.2 m (ν NO).-

MS (FAB⁺) m/z (%): 410.4 (24), 380.3 (7), 264.4 (10) [M^+], 234.4 (8) [M^+ -NO], 203.4 (12) [M^+ -2 NO].-

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CrF}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (413.29 g/mol)

Ber. (%): C 29.06 H 3.41 N 10.17

Gef. (%): C 29.81 H 3.20 N 9.77.

3.3.2.4 [Pentacarbonyl-2,2-dimethylaziridin-rhenium(I)]tetrafluoroborat (10)

176.2 mg (0.434 mmol) **9** in 20 ml Dichlormethan

101.0 mg (0.519 mmol) Silbertetrafluoroborat und

39.2 μ l (0.434 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 111 mg (53%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 97-99°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.50 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 2.24 (dd, J = 6.43 Hz, J = 1.58 Hz, 1 H, Az-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 2.76 (dd, J = 8.35 Hz, J = 1.76 Hz, 1 H, Az- $\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$), 3.60 (br, 1 H, N- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 23.07 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 23.66 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 41.68 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 43.68 (Az- $\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 178.90 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 180.12 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3282.2 w (v N-H), 2974.6 m (v CH_2), 2930.7 w (v CH_2), 2813.5 w (v CH_2), 2159.0 m (v CO, a_1), 2095.6 m (v CO, b_1), 2046.9 vs (v CO, e), 2010.4 s (v CO, a_1), 1594.8 m (δ N-H), 1465.9 m (δ CH_2), 1454.3 w (δ CH_2), 1392.7 m (δ CH_3), 1122.4 vs (v BF_4), 1084.0 vs (v BF_4), 1064.2 vs (v BF_4), 1038.9 vs (v BF_4), 916.3 w (δ Ring), 810.6 w (δ Ring), 684.8 w, 595.2 s, 348.1 s.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2163.2 m (v CO, a_1), 2101.2 m (v CO, b_1), 2053.9 vs (v CO, e), 2013.7 s (v CO, a_1).-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 413 (10) [M^+ -Az+ BF_4], 398 (100) [M^+], 370 (38) [M^+ -CO], 342 (17) [M^+ -2 CO].-

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BF}_4\text{NO}_5\text{Re}$ (484.19 g/mol)

Ber. (%): C 22.32 H 1.87 N 2.89

Gef. (%): C 23.59 H 2.26 N 3.38.

3.3.2.5 [2,2-Dimethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (12)

161.7 mg (0.336 mmol) **11** in 10 ml Dichlormethan

98.3 mg (0.381 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

30.7 μ l (0.340 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 211 mg (92%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 129°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.61 (s, 3 H, CH_3), 2.61 (s, 2 H, Az- CH_2), 4.43 (br, 1 H, N-H), 7.59-7.69 (m, 15 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 23.50 (CH_3), 26.34 (CH_3), 39.87 (Az- CH_2), 40.94 ($\text{C}(\text{Me})_2$), 122.22 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 321.63$ Hz, CF_3), 128.70 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 63.84$ Hz, Ar- C_q), 130.49 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 12.04$ Hz, *m*-Ar- C), 133.38 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 2.24$ Hz, *p*-Ar- C), 135.03 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.72$ Hz, *o*-Ar- C).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 31.16 (PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3172.4 w (ν NH₂), 3055.2 w (ν Ar-H), 2974.6 w (ν CH₂), 2923.3 w (ν CH₂), 2850.1 w (ν CH₂), 1629.4 m (ν C=C), 1587.6 s (ν C=C), 1481.5 (δ CH₂), 1437.1 vs (ν P-Ph), 1389.5 m (δ CH₃), 1332.7 m (Twist Ring), 1282.2 vs (ν SO, ν CF₃), 1251.8 vs (ν SO, ν CF₃), 1226.3 s (ν SO, ν CF₃), 1167.2 vs (ν SO, ν CF₃), 1102.6 s, 1047.1 vs, 1027.7 vs (ν SO, ν CF₃), 998.4 m, 911.9 w, 805.5 w, 751.3 s (γ Ar), 712.6 s, 694.2 vs (γ Ar), 656.3 vs, 637.7 vs, 543.9 vs, 510.0 s.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 530.1 (100) [M^+], 459.1 (28) [M^+ -Az].-

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AuF}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (679.45 g/mol)

Ber. (%): C 40.66 H 3.56 N 2.06

Gef. (%): C 40.02 H 3.42 N 2.07.

3.3.2.6 [*N*-Benzylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (13)

105.3 mg (0.219 mmol) **11** in 10 ml Dichlormethan

56.7 mg (0.221 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

30.2 μ l (0.220 mmol) *N*-Benzylaziridin.

Ausbeute: 142 mg (87%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 96°C (Zers.).-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.92 (d, J = 4.08 Hz, 2 H, Az-CH $\underline{\text{H}}_2$), 3.14 (d, J = 4.15 Hz, 2 H, Az-CH $\underline{\text{H}}_2$), 4.22 (s, 2 H, Ph-CH $\underline{\text{H}}_2$), 7.36-7.45 (m, 5 H, Bz-H), 7.54-7.75 (m, 15 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 35.21 (Az-CH $\underline{\text{C}}_2$), 66.78 (Ph-CH $\underline{\text{C}}_2$ -N), 122.39 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 322.34 Hz, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$), 128.43 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 66.05 Hz, Ar- $\underline{\text{C}}_q$), 129.88 (*p*-Bz- $\underline{\text{C}}$), 129.96 (*o*-Bz- $\underline{\text{C}}$), 130.40 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 11.94 Hz, *m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 130.65 (*m*-Bz- $\underline{\text{C}}$), 133.32 (d, $^4J(\text{C},\text{P})$ = 2.34 Hz, *p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 134.96 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 13.49 Hz, *o*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 137.72 (Bz- $\underline{\text{C}}_q$).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 30.18 (PPh $_3$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3062.5 w (v Ar-H), 3025.9 w (v Ar-H), 2989.3 w (v CH $_2$), 2923.3 w (v CH $_2$), 2813.5 w (v CH $_2$), 1604.8 w (v C=C), 1586.2 w (v C=C), 1494.9 m (v C=C), 1480.8 m (δ CH $_2$), 1438.0 s (v P-Ph), 1330.6 w (Twist Ring), 1259.6 vs (v SO, v CF $_3$), 1223.8 s (v SO, v CF $_3$), 1154.7 s (v SO, v CF $_3$), 1102.3 vs, 1046.8 s, 1030.6 vs (v SO, v CF $_3$), 998.2 m, 922.7 w, 869.0 w, 822.6 w, 747.6 vs (γ Ar), 713.1 s, 693.3 vs (γ Ar), 656.4 s, 637.2 vs, 572.2 m, 545.3 vs, 501.1 s.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 592.0 (28) [M^+], 459.0 (21) [M^+ -Az].-

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{AuF}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (741.52 g/mol)

Ber. (%): C 45.35 H 3.53 N 1.89

Gef. (%): C 46.59 H 3.78 N 2.14.

3.3.2.7 [2-Ethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (14)

88.9 mg (0.185 mmol) **11** in 10 ml Dichlormethan

49.2 mg (0.192 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

16.6 μ l (0.190 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 105 mg (82%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 97°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.19 (t, 3J = 7.35 Hz, 3 H, CH_3), 1.82 (dq, 3J = 3J = 7.27 Hz, 2 H, CH_2 -Me), 2.47 (dd, 3J = 5.27 Hz, 2J = 1.04 Hz, 1 H, Az-HCH), 2.71 (dd, 3J = 6.75 Hz, 2J = 1.04 Hz, 1 H, Az-HCH), 2.99 (ddt, 3J = 6.90 Hz, 3J = 5.57 Hz, 1 H, Az-CH(Et)), 4.62 (br, 1 H, N-H), 7.58-7.72 (m, 15 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 11.38 (CH_3), 28.12 (CH_2 -Me), 31.83 (Az- CH_2), 38.72 (Az-CH-Et), 122.20 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 321.53 Hz, CF_3), 128.65 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 64.10 Hz, Ar- C_q), 130.48 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 11.94 Hz, *m*-Ar-C), 133.38 (d, $^4J(\text{C},\text{P})$ = 2.60 Hz, *p*-Ar-C), 135.00 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 13.49 Hz, *o*-Ar-C).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 31.21 (PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3179.7 m (v N-H), 3055.2 w (v Ar-H), 3011.2 w (v Ar-H), 2960.0 w (v CH₂), 2930.7 w (v CH₂), 2872.1 w (v CH₂), 1618.0 w (v C=C), 1587.9 w (v C=C), 1574.2 w (v C=C), 1480.2 s (δ CH₂), 1437.5 vs (v P-Ph), 1380.1 w (v CH₃), 1336.3 w (Twist Ring), 1288.1 vs (v SO, v CF₃), 1251.8 vs (v SO, v CF₃), 1226.4 s (v SO, v CF₃), 1163.5 s (v SO, v CF₃), 1101.8 vs, 1047.6 s, 1029.0 vs (v SO, v CF₃), 997.5 m, 923.1 w, 843.3 w, 748.9 vs (γ Ar), 713.0 s, 694.0 vs (γ Ar), 657.0 s, 637.4 vs, 574.5 m, 544.8 vs, 500.2 s.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 530.1 (100) [M^+], 459.1 (33) [M^+ -Az].-

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AuF}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (679.45 g/mol)

Ber. (%): C 40.66 H 3.56 N 2.06

Gef. (%): C 40.85 H 3.72 N 2.06.

3.3.2.8 [N-Hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethansulfonat (15)

87.1 mg (0.181 mmol) **11** in 10 ml Dichlormethan

47.1 mg (0.183 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

14.5 μ l (0.181 mmol) N-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 112 mg (89%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 118°C (Zers.).-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.55 (d, J = 4.01 Hz, 2 H, Az-HCH), 3.04 (d, J = 4.08 Hz, 2 H, Az-HCH), 3.13 (t, 3J = 4.90 Hz, 3 H, N-CH₂), 3.99 (t, 3J = 4.75 Hz, 3 H, CH₂-OH), 4.71 (br, 1 H, O-H), 7.50-7.72 (m, 15 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 34.47 (Az-CH₂), 61.10 (N-CH₂), 66.26 (CH₂-OH), 122.31 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 321.09 Hz, CF₃), 128.82 (d, $^1J(\text{C},\text{P})$ = 67.99 Hz, Ar-C_q), 130.42 (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 11.94 Hz, *m*-Ar-C), 133.28 (d, $^4J(\text{C},\text{P})$ = 2.34 Hz, *p*-Ar-C), 135.07 (d, $^2J(\text{C},\text{P})$ = 13.75 Hz, *o*-Ar-C).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 29.99 (PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3501.5 s (ν O-H), 3072.1 w (ν Ar-H), 3050.0 w (ν Ar-H), 2989.3 w (ν CH₂), 2952.6 w (ν CH₂), 2828.1 w (ν CH₂), 1629.9 w (ν C=C), 1587.8 w (ν C=C), 1573.8 w (ν C=C), 1480.1 s (δ CH₂), 1435.8 s (ν P-Ph), 1363.6 w, 1329.6 w (Twist Ring), 1260.5 vs (ν SO, ν CF₃), 1230.9 s (ν SO, ν CF₃), 1176.0 s (ν SO, ν CF₃), 1102.5 vs, 1043.2 vs (ν SO, ν CF₃), 998.8 m, 936.0 w, 881.4 w, 845.0 w, 748.0 vs (γ Ar), 713.2 s, 693.1 vs (γ Ar), 652.3 s, 578.5 w, 545.2 vs, 501.0 s, 448.7 w.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 546.1 (35) [M^+], 459.0 (88) [M^+ -Az].-

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AuF}_3\text{NO}_4\text{PS}$ (695.45 g/mol)

Ber. (%): C 39.72 H 3.48 N 2.01

Gef. (%): C 40.33 H 3.50 N 1.96.

3.3.2.9 [*N*-Benzylaziridin-*tert*-butylisonitril-gold(I)]trifluormethansulfonat (17)

104.8 mg (0.332 mmol) **16** in 10 ml Dichlormethan
 88.1 mg (0.343 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und
 45.6 μ l (0.332 mmol) *N*-Benzylaziridin.

Ausbeute: 185 mg (99 %), graues Öl.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz; CDCl_3): δ = 1.59 (s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 2.75 (br, 2 H, Az-CH_2), 2.98 (br, 2 H, Az-CH_2), 4.26 (s, 2 H, Ph-CH_2), 7.37-7.43 (m, 5 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz; CDCl_3): δ = 29.43 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 29.72 (Az-CH_2), 60.75 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 61.79 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 128.82 (*p*- $\text{Ar-}\underline{\text{C}}$), 129.50 (*o*- $\text{Ar-}\underline{\text{C}}$), 129.63 (*m*- $\text{Ar-}\underline{\text{C}}$), 130.25 ($\text{Ar-}\underline{\text{C}}_q$).-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 2985 w (ν CH_2), 2250 s (ν CN), 1602 w (ν $\text{C}=\text{C}$), 1495 w (ν $\text{C}=\text{C}$), 1455 m (δ CH_3), 1399 m (δ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1376 w (δ CH_3), 1273 vs (ν SO , ν CF_3), 1224 s (ν SO , ν CF_3), 1162 s (ν SO , ν CF_3), 1045 m, 1031 s (ν SO , ν CF_3), 914 m (δ Ring, α''), 871 w (δ Ring, α'), 852 w, 828 w, 736 m (γ Ar), 701 m (γ Ar), 651 m, 637 s, 572 w, 517 m.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 413.4 (15) [M^+], 363.4 (63), 280.4 (3) [$\text{M}^+\text{-Az}$], 265.4 (96), 253.5 (37), 189.4 (34), 175.4 (42).-

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{AuF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (562.37 g/mol)

Ber. (%): C 32.04 H 3.59 N 4.98

Gef. (%): C 32.69 H 3.88 N 4.78.

3.3.2.10 [*tert*-Butyl-isonitril-(2-ethylaziridin)gold(I)]trifluormethansulfonat (18)

78.3 mg (0.248 mmol) **16**
 64.5 mg (0.251 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und
 21.7 μ l (0.248 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 121 mg (98%), grau-violettes Öl.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.11$ (t, $^3J = 7.40$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.57 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.66 (dq, $^3J = 7.24$ Hz, $^3J = 6.96$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 2.13 (s, 1 H, Az-HCH), 2.65 (d, $^3J = 6.24$ Hz, 1 H, Az-HCH), 2.81 (t, $^3J = 6.20$, 1 H, Az-CH), 5.10 (br, 1 H, NH).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.54 MHz; CDCl_3): $\delta = 10.89$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 26.45 (Az-CH_2), 29.58 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.42 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 38.61 (CH-Et), 60.04 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 3226 m (v NH), 3068 w (v Az-H), 2968 s (v CH_2), 2932 m (v CH_2), 2879 w (v CH_2), 2249 s (v CN), 1553 m (δ NH), 1463 m (δ CH_2), 1415 m, 1368 (δ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1346 w (Twist Ring), 1275 vs (v SO, v CF_3), 1253 vs (v SO, v CF_3), 1227 s (v SO, v CF_3), 1163 s (v SO, v CF_3), 1046 m, 1031 vs (v SO, v CF_3), 943 w (δ Ring), 912 w (δ Ring), 849 w (δ Ring), 757 w, 652 m, 638 s, 576 m, 518 m, 465 w.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 422.5 (100) [$\text{M}^+\text{+Az}$], 351.4 (42) [M^+], 295.3 (70) [$\text{M}^+\text{-}^t\text{Bu}$], 268.3 (11).-

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (500.29 g/mol)

3.3.2.11 [*tert*-Butyl-isonitril-(2,2-dimethylaziridin)gold(I)]trifluormethansulfonat (19)

84.9 mg (0.269 mmol) **16** in 10 ml Dichlormethan

70.3 mg (0.274 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

24.3 μl (0.269 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 120 mg (89 %), violette Öl.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz; CDCl_3): $\delta = 1.09$ (s, 3 H, Az-CH_3), 1.11 (s, 3 H, Az-CH_3), 1.56 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.68 (br, 2 H, Az-CH_2), 7.06 (br, 1 H, N-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.54 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.03$ (Az-CH_3), 29.73 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.96 (Az-CH_2), 43.74 ($\text{Az-C}(\text{CH}_3)_2$), 59.11 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 3221 s (v NH), 3066 w (v Az-H), 2974 s (v CH_2), 2933 m (v CH_2), 2881 w (v CH_2), 2247 vs (v CN), 1551 m (δ NH), 1464 m (δ CH_2), 1451 m (δ CH_2), 1395 m (δ CH_3), 1376 s (δ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1281 vs (v SO, v CF_3), 1254 vs (v SO, v CF_3), 1225 vs (v SO, v CF_3), 1160 vs (v SO, v

CF₃), 1030 vs (ν SO, ν CF₃), 980 w, 912 m (δ Ring, a''), 841 w (δ Ring, a'), 807 m, 756 w, 733 m, 638 vs, 574 m, 518 s.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 422.5 (100) [M⁺+Az], 351.4 (23) [M⁺], 295.4 (54) [M⁺-^tBu].-

C₁₀H₁₈AuF₃N₂O₃S (500.29 g/mol).

Ber. (%): C 24.01 H 3.63 N 5.60

Gef. (%): C 26.85 H 5.06 N 6.24.

3.3.2.12 [*tert*-Butyl-isonitril-(*N*-hydroxyethylaziridin)gold(I)]trifluormethansulfonat (20)

60.6 mg (0.192 mmol) **16** in 10 ml Dichlormethan

53.9 mg (0.208 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

15.5 μl (0.192 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 90 mg (91 %), graues Öl.-

¹H-NMR (399.78 MHz; CDCl₃): δ = 2.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃).-

¹³C{¹H}-NMR (100.54 MHz, CDCl₃): δ = 29.75 (C(CH₃)₃), 30.93 (Az-CH₂), 53.41 (C(CH₃)₃).-

IR (Substanz) [cm⁻¹]: 3429 s (ν OH), 2953 s (ν CH₂), 2835 s (ν CH₂), 2242 s (ν CN), 1463 m (δ CH₂), 1373 w (δ CMe₃), 1279 vs (ν SO, ν CF₃), 1255 vs (ν SO, ν CF₃), 1225 s (ν SO, ν CF₃), 1160 s, 1030 vs (ν SO, ν CF₃), 919 w (δ Ring, a''), 870 w (δ Ring, a'), 757 w, 735 w, 639 s, 574 w, 517 m.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 367.3 (61) [M⁺], 311.3 (88) [M⁺-^tBu], 251.3 (100).-

C₁₀H₁₈AuF₃N₂O₄S (516.29 g/mol).

Ber. (%): C 23.26 H 3.51 N 5.43

Gef. (%): C 29.74 H 4.88 N 6.40.

3.3.2.13 [2,2-Dimethylaziridin- η^2 -(1,1'-bis-diphenylphosphinoferrocen)gold(I)]trifluoromethansulfonat (22)

134.1 mg (0.170 mmol) **21** in 10 ml Dichlormethan
45.5 mg (0.177 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und
15.4 μ l (0.170 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 139 mg (84 %), oranges Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >178°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.01 (s, 3 H, CH_3), 1.22 (s, 3 H, CH_3), 1.82 (br, 1 H, N- H), 2.26 (d, J = 12.69 Hz, 1 H, Az-H CH), 2.89 (d, J = 12.32 Hz, 1 H, Az-H CH), 4.34 (br, 2 H, Cp), 4.59 (br, 2 H, Cp), 7.57 (br, 20 H, Ar-H).-
 H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 17.86 (CH_3), 25.00 (CH_3), 36.56 (Az- CH_2), 44.43 (CMe_2), 75.75 (Cp), 130.35 (br, m -Ar- C), 133.04 (br, p -Ar- C), 134.35 (br, o -Ar- C).-
 C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 41.42 (PPh $_2$).-
 P

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3077.1 w (v Ar-H), 3055.2 w (v Ar-H), 2967.3 w (v CH $_2$), 1631.1 m (v C=C), 1587.2 w (v C=C), 1573.1 w (v C=C), 1481.7 m (δ CH $_2$), 1436.9 s (v P-Ph), 1389.1 w (δ CH $_3$), 1360.5 w, 1331.3 w (Twist Ring), 1264.1 vs (v SO, v CF $_3$), 1223.9 s (v SO, v CF $_3$), 1166.3 s (v SO, v CF $_3$), 1101.1 s, 1030.7 vs (v SO, v CF $_3$), 998.8 m, 919.8 w (δ Ring, a''), 891.0 w (δ Ring, a'), 833.6 m, 745.9 s (γ Ar), 694.8 vs (γ Ar), 637.5 vs, 517.2 s, 482.4 s, 432.3 w.-
 S

MS (FAB $^+$) m/z (%): 751.0 (74) [M^+ -Az], 554.1 (1) [Fc(PPh $_2$) $_2$].-
 Au

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{AuF}_3\text{FeNO}_3\text{P}_2\text{S}$ (971.55 g/mol)

3.3.2.14 [*N*-Hydroxyethylaziridin- η^2 -(1,1'-*bis*-diphenylphosphinoferrocen)gold(I)] tetrafluoroborat (23)

107.8 mg (0.137 mmol) **21** in 10 ml Dichlormethan

28.2 mg (0.145 mmol) Silbertetrafluoroborat und

11.1 μ l (0.137 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 110 mg (87 %), oranges Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >173°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.74 (br, 6 H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.59, 3.79 (br, 2 H, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 4.29, 4.49 (br, 8 H, Cp- $\underline{\text{H}}$), 7.48 (br, 20 H, Ph- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CDCl_3): δ = 29.38 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 53.42 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 75.05 (Cp), 129.39 (*m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.93 (*p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.24 (*o*-Ar- $\underline{\text{C}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 54.93 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 74.79, 75.88 (Cp), 130.14 (*m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 132.50 (*p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 134.20 (*o*-Ar- $\underline{\text{C}}$).-

$^{31}\text{P-NMR}$ (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 36.61 ($\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3428.7 s (ν OH), 3055.2 m (ν Ar-H), 2930.7 w (ν CH_2), 2850.1 w (ν CH_2), 1630.1 w (ν C=C), 1586.9 w (ν C=C), 1573.0 w (ν C=C), 1481.3 s (δ CH_2), 1436.5 vs (ν P-Ph), 1388.5 w, 1362.2 w (Twist Ring), 1309.7 m, 1281.8 w (Ringpulsation, a'), 1170.4 s, 1099.8 vs (ν BF), 1083.5 vs (ν BF), 1062.4 vs (ν BF), 1034.1 vs (ν BF), 998.2 s, 926.8 w (δ Ring, a''), 890.7 w (δ Ring, a''), 833.5 m, 745.5 vs (γ Ar), 694.5 vs (γ Ar), 629.3 m, 517.7 s, 482.1 s.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 751.3 (22) [M^+ -Az], 674.2 (1) [M^+ -Az-Ph], 554.3 (1) [$\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2$], 391.5 (3), 369.3 (1).-

$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{AuBF}_4\text{FeNOP}_2$ (925.28 g/mol)

Ber. (%): C 49.33 H 4.03 N 1.51

Gef. (%): C 48.06 H 5.17 N 1.13.

3.3.2.15 [N-Benzylaziridin- η^2 -(1,1'-bis-diphenylphosphinoferrocen)gold(I)]tetrafluoroborat (24)

119.6 mg (0.152 mmol) **21** in 10 ml Dichlormethan

32.5 mg (0.167 mmol) Silbertetrafluoroborat und

20.9 μ l (0.152 mmol) N-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 122 mg (83 %), oranges Pulver.-

Schmelzbereich: 183-185°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 2.57$ (br, 2 H, Az-HCH), 3.18 (br, 2 H, Ph-CH₂), 3.52 (br, 2 H, Az-HCH), 4.56 (br, 8 H, Cp), 7.22-7.87 (m, 25 H, Ph-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 50.69$ (Az-CH₂), 59.42 (CH₂-Ph), 75.36 (Cp), 130.39 (*m*-Ar-C), 133.24 (*p*-Ar-C), 134.39 (*o*-Ar-C), 139.93 (Ar-C_q).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 41.41$ (PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3062.5 m (ν Ar-H), 1481.5 m (δ CH₂), 1436.7 s (ν P-Ph), 1389.3 w, 1361.3 w (Twist Ring), 1309.8 m, 1283.1 w (Ringpulsation), 1170.8 m, 1099.7 s (ν BF₄), 1084.8 vs (ν BF₄), 1062.8 s (ν BF₄), 1034.2 s (ν BF₄), 998.3 m, 921.1 w (δ Ring, a''), 890.0 w (δ Ring, a'), 833.7 m, 745.1 m (γ Ar), 695.2 s (γ Ar), 629.0 w, 518.4 m, 481.8 s.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 751.4 (25) [M^+ -Az], 639.6 (5).-

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{AuBF}_4\text{FeNP}_2$ (971.35 g/mol)

Ber. (%): C 53.17 H 4.05 N 1.44

Gef. (%): C 51.76 H 5.25 N 1.41.

3.3.2.16 [Chloro(2,2-dimethylaziridin)bis(triphenylphosphan)platin(II)]trifluoromethansulfonat (26)

350.2 mg (0.443 mmol) **25** in 10 ml Dichlormethan

122.3 mg (0.476 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

40.0 μ l (0.443 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 417 mg (97%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >178°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 0.79$ (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.61 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.70 (br, 1 H, Az-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 2.61 (br, 1 H, Az- $\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$), 3.18 (br, 1 H, $\underline{\text{NH}}$), 7.23-7.81 (m, 30 H, $\text{P}(\text{Ph}_3)_2$)-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 24.24$ (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4.93$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.37 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3.63$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 36.95 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.42$ Hz, Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 44.22 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.12$ Hz, $\underline{\text{C}}_q$), 128.96 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.42$ Hz, *m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 130.30 (d, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.42$ Hz, *m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 132.22 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.34$ Hz, *p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.20 (d, $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2.34$ Hz, *p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 135.22 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11.16$ Hz, *o*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 135.91 (d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10.12$ Hz, *o*-Ar- $\underline{\text{C}}$)-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.83 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 6.55$ (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.21$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3289.75$ Hz, Az-Pt- $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$), 15.91 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.21$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3778.07$ Hz, Cl-Pt- $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$)-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3296 w (ν N-H), 3233 w (ν N-H), 3055 w (ν Ar-H), 2961 w (ν CH_2), 1586 w (ν C=C), 1572 w (ν C=C), 1482 m (δ CH_2), 1437 vs (ν P-Ph), 1280 vs (ν SO, ν CF_3), 1256 vs (ν SO, ν CF_3), 1224 m (ν SO, ν CF_3), 1152 s (ν SO, ν CF_3), 1094 s, 1031 vs (ν SO, ν CF_3), 999 m, 968 w, 917 w, 845 w, 808 w, 745 s (γ Ar), 694 vs (γ Ar), 637 vs, 549 s, 527 vs, 519 s, 498 s.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 826.1 (23) [M^+], 755.1 (92) [M^+ -Az], 719.1 (58) [M^+ -Az-Cl-H], 455.1 (18), 377.0 (22), 263.2 (26), 183.2 (35)-

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClF}_3\text{NO}_3\text{P}_2\text{PtS}$ (975.31 g/mol)

Ber. (%): C 50.49 H 4.03 N 1.44

Gef. (%): C 43.79 H 3.59 N 1.16.

3.3.2.17 [Chloro(2-ethylaziridin)bis(triphenylphosphan)platin(II)]trifluormethansulfonat (27)

114.6 mg (0.145 mmol) **25** in 10 ml Dichlormethan
 39.3 mg (0.153 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und
 12.7 μ l (0.145 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 131 mg (93 %), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >120°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.31 (br, 3 H, CH_3), 1.81 (br, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 2.43 (br, 1 H, Az-HCH), 2.83 (br, 1 H, Az-HCH), 3.09 (br, 1 H, NH), 7.23-7.81 (m, 30 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 128.99 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.48$ Hz, $m\text{-Ar-C}$), 130.18 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.48$ Hz, $m\text{-Ar-C}$), 132.29 (s, $p\text{-Ar-C}$), 133.28 (s, $p\text{-Ar-C}$), 135.35 (d, $^2J(\text{C,P}) = 11.20$ Hz, $o\text{-Ar-C}$), 135.92 (d, $^2J(\text{C,P}) = 10.08$ Hz, $o\text{-Ar-C}$).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 7.76 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.19$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3308.53$ Hz, Az-Pt-PPh_3), 16.70 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.49$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3739.00$ Hz, Cl-Pt-PPh_3).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3304.2 m (ν N-H), 3062.5 w (ν Ar-H), 2974.6 w (ν CH_2), 2930.7 w (ν CH_2), 2879.4 w (ν CH_2), 1629.8 m (ν C=C), 1584.1 w (ν C=C), 1573.0 w (ν C=C), 1482.2 s (δ CH_2), 1437.4 vs (ν P-Ph), 1384.4 w (δ CH_3), 1277.0 vs (ν SO, ν CF_3), 1265.6 vs (ν SO, ν CF_3), 1225.1 m (ν SO, ν CF_3), 1156.2 s (ν SO, ν CF_3), 1096.5 s, 1031.8 vs (ν SO, ν CF_3), 999.6 m, 921.3 w, 904.6 w, 846.4 w, 747.1 s (γ Ar), 694.5 vs (γ Ar), 637.8 vs, 549.2 s, 527.8 vs, 498.6 s.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 825.4 (21) [$\text{M}^+\text{-H}$], 755.4 (44) [$\text{M}^+\text{-Az}$], 719.4 (44) [$\text{M}^+\text{-Az-Cl-H}$], 669.5 (7), 455.3 (12), 378.2 (14), 263.4 (14) [PPh_3].-

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClF}_3\text{NO}_3\text{P}_2\text{PtS}$ (975.31 g/mol)

Ber. (%): C 50.49 H 4.03 N 1.44

Gef. (%): C 50.49 H 2.88 N 1.94.

3.3.2.18 [Chloro(*N*-hydroxyethylaziridin)*bis*(triphenylphosphan)platin(II)]trifluoromethansulfonat (28)

150.2 mg (0.190 mmol) **25** in 10 ml Dichlormethan

53.2 mg (0.207 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und

15.2 μ l (0.190 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 175 mg (93%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >144°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.98 (br, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 3.17 (br, 5 H, OH , Az-CH_2), 3.80 (br, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 7.13-7.61 (m, 30 H, Ph-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 33.52 (Az-CH_2), 54.92 (CH_2), 128.61-129.93 (m, *m*-Ar-C), 132.17 (s, *p*-Ar-C), 135.20-135.90 (m, *o*-Ar-C).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 7.68 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 24.65$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2504.51$ Hz, Az-Pt-PPh_3), 14.31 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 24.65$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3918.30$ Hz, Cl-Pt-PPh_3).-

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3433 m (ν OH), 3054 m (ν Ar-H), 2930 w (ν CH_2), 2830 w (ν CH_2), 1699 w, 1618 w (ν C=C), 1586 w (ν C=C), 1572 w (ν C=C), 1481 s (δ CH_2), 1436 vs (ν P-Ph), 1275 vs (ν SO, ν CF_3), 1224 s (ν SO, ν CF_3), 1156 s (ν SO, ν CF_3), 1095 vs, 1071 m, 1031 vs (ν SO, ν CF_3), 999 m, 956 w, 909 w (δ Ring), 855 w (δ Ring), 754 s (γ Ar), 745 s (γ Ar), 694 vs (γ Ar), 638 s, 549 s, 527 vs, 518 vs, 499 s, 465 m, 445 w, 421 m, 318 m, 293 m.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 806.7 (6) [$\text{M}^+\text{-Cl}$], 755.6 (20) [$\text{M}^+\text{-Az}$], 719.6 (34) [$\text{M}^+\text{-Az-Cl}$], 456.5 (7), 378.4 (11).-

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClF}_3\text{NO}_4\text{P}_2\text{PtS}$ (991.31 g/mol)

Ber. (%): C 49.86 H 3.97 N 1.41

Gef. (%): C 51.23 H 4.37 N 1.56.

3.3.2.19 [N-benzylaziridin-chloro-bis(triphenylphosphan)platin(II)]trifluormethansulfonat (29)

132.0 mg (0.167 mmol) **25** in 10 ml Dichlormethan
 47.0 mg (0.183 mmol) Silbertrifluormethansulfonat und
 22.9 μ l (0.167 mmol) *N*-Benzylaziridin.

Ausbeute: 158 mg (91%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: 105°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.46 (br, 2 H, Az-HCH), 2.99 (s, 2 H, Ph-CH₂),
 3.78 (br, 2 H, Az-HCH), 7.19-7.70 (m, 35 H, PPh₃, CH₂-Ph).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 50.73 (Az-CH₂), 58.77 (CH₂-Ph), 127.48-
 136.14 (m, Ar-C).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 5.63 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.49$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3260.70$ Hz, Az-Pt-PPh₃), 16.55 (dd, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 18.49$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3841.41$ Hz, Cl-Pt-PPh₃).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3062.5 m (v Ar-H), 3025.9 m (v Ar-H), 2938.0 w (v CH₂), 2813.5 m (v CH₂), 1602.9 w (v C=C), 1586.5 w (v C=C), 1572.6 w (v C=C), 1494.6 m, 1482.0 m (δ CH₂), 1453.3 m, 1437.3 s (v P-Ph), 1367.6 w, 1272.5 vs (v SO, v CF₃), 1223.6 m (v SO, v CF₃), 1149.1 s (v SO, v CF₃), 1096.6 s, 1031.5 s (v SO, v CF₃), 999.6 m, 919.9 w, 851.1 w, 823.5 w, 743.6 s (γ Ar), 699.2 vs (γ Ar), 637.3 vs, 572.0 w, 548.5 s, 527.6 vs, 498.0 s.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 888.4 (1) [M^+], 755.4 (8) [M^+ -Az], 718.4 (10) [M^+ -Az-Cl].-

$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{ClF}_3\text{NO}_3\text{P}_2\text{PtS}$ (1037.34 g/mol)

Ber. (%): C 53.26 H 3.98 N 1.35

Gef. (%): C 58.16 H 3.30 N 3.22.

3.3.3 Direkte Ligandensubstitution

3.3.3.1 2,2-Dimethylaziridin-gold(I)-chlorid (31)

145.3 mg (0.369 mmol) Tetrachlorogoldsäure-trihydrat werden in 20 ml Ethanol (aq) gelöst, bei RT mit 130 μ l (1.476 mmol) Tetrahydrothiophen versetzt und 5 min gerührt. **30** fällt als farbloser Niederschlag aus der Reaktionslösung, der abgetrennt, mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. **30** wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei RT mit 61.2 μ l (0.678 mmol) 2,2-Dimethylaziridin zur Reaktion gebracht. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 51 mg (46 %), farbloses Öl.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 2.33 (d, J = 5.27 Hz, 1 H, Az-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 2.54 (d, J = 7.50 Hz, 1 H, Az- $\underline{\text{H}}\text{C}$), 3.91 (br, 1 H, N- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 23.30 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.62 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33.52 ($\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 40.92 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3224.3 s (ν N-H), 3083.6 m (ν Ar-H), 3050.0 m (ν Ar-H), 2965.8 vs (ν CH_2), 2926.6 m (ν CH_2), 2878.0 w (ν CH_2), 1460.9 m (δ CH_2), 1445.7 s (δ CH_2), 1387.5 s (δ CH_3), 1353.6 m, 1331.1 m (Twist Ring), 1267.2 w, 1124.9 s, 1109.0 s, 1034.5 w, 963.5 w, 914.3 s (δ Ring), 807.8 s (δ Ring).-

$\text{C}_9\text{H}_9\text{AuClN}$ (303.54 g/mol)

3.3.4 Substitution über Photolyse von Carbonylverbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3:

In einer Belichtungsapparatur werden die Carbonylverbindungen (**32**, **34** bzw. **36**) in Pentan gelöst, auf -25°C gekühlt, mit einem Äquivalent 2,2-Dimethylaziridin versetzt und 4 h lang belichtet. Nach beendeter Reaktion lässt man auftauen, füllt in ein Schlenkrohr um und entfernt ca. die Hälfte des Pentans im Vakuum. Die Lösung wird über Nacht auf -35°C gekühlt, wobei das Produkt auskristallisiert.

3.3.4.1 Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)mangan(I) (33)

321.3 mg (1.575 mmol) **32** in 100 ml Pentan und

142.2 μ l (1.575 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 283 mg (73 %), oranges Pulver.-

Schmelzbereich: 83-84°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.77$ (br, 1 H, N-H), 0.18 (s, 3 H, CH₃), 0.46 (br, 1 H, HCH), 0.76 (br, 1 H, HCH), 0.86 (s, 3 H, CH₃), 4.15 (s, 5 H, Cp).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.59$ (CH₃), 24.59 (CH₃), 36.27 (Az-C_q), 41.45 (Az-CH₂), 82.30 (Cp).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3310.1 s (ν NH), 3003.7 w (ν Ar-H), 2958.1 m (ν CH₂), 2924.0 s (ν CH₂), 2851.9 w (ν CH₂), 1905.9 vs (ν CO), 1824.5 vs (ν CO), 1452.2 m (δ CH₂), 1440.7 m (δ CH₂), 1393.3 m (δ CH₃), 1387.1 m (δ CH₃), 1355.4 m, 1327.9 m, 1261.7 m, 1119.3 m, 1101.3 m, 1057.9 w, 998.3 m, 963.7 w, 921.2 w, 841.9 w, 829.0 m, 814.8 m, 800.0 m, 660.0 m, 619.0 m, 593.4 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 1914 vs (ν CO), 1835 vs (ν CO).-

MS (EI) m/z (%): 247.1 (10) [M^+], 204.1 (34) [$\text{CpMn}(\text{CO})_3$], 191.2 (42), 176.1 (4) [M^+ -Az], 148.1 (24) [M^+ -Az-CO], 120.0 (100) [M^+ -Az-2 CO], 71.1 (19) [Az^+].-

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{MnNO}_2$ (247.18 g/mol)

Ber. (%): C 53.45 H 5.71 N 5.67

Gef. (%): C 53.25 H 6.08 N 4.73.

3.3.4.2 Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (35)

409.0 mg (1.220 mmol) **34** in 100 ml Pentan und

115.0 μ l (1.273 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 355 mg (77 %), oranges Pulver.-

Schmelzbereich: 95-97°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24$ (s, 3 H, CH_3), 0.44 (m, 1 H, HCH), 0.80 (m, 1 H, HCH), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 4.65 (s, 5 H, Cp).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.66$ (CH_3), 67.35 (Az- CH_2), 88.29 (Cp).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3318.9 w (v NH), 3129.2 w (v Ar-H), 2969.4 w (v CH_2), 2922.0 w (v CH_2), 2850.0 w (v CH_2), 1989.1 m (v CO, a'), 1914.5 vs (v CO, a''), 1579.0 w (v C=C), 1462.7 m (δ CH_2), 1448.4 m (δ CH_2), 1419.7 w, 1389.8 m (δ CH_3), 1334.8 w, 1264.0 w, 1120.3 m, 1103.5 m, 1055.8 w, 1026.0 w, 1007.8 m, 957.6 w, 905.0 m, 840.3 w, 825.0 m, 802.4 w, 596.7 s, 511.9 s.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 1991.1 m (v CO, a'), 1864.8 m (v CO, a'').-

MS (EI) m/z (%): 379.0 (27) [M^+], 336.0 (79) [$\text{CpRe}(\text{CO})_3$], 308.1 (21) [M^+ -Az], 280.0 (90) [M^+ -Az-CO], 252.1 (43) [M^+ -Az-2 CO], 224.0 (25), 187.0 (10) [Re^+].-

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Re}$ (378.45 g/mol)

Ber. (%): C 34.91 H 3.73 N 3.70

Gef. (%): C 28.02 H 2.43 N 2.59.

3.3.4.3 η^6 -Benzol-dicarbonyl-(2,2-dimethylaziridin)chrom(0) (37)

173.3 mg (0.809 mmol) **36** in 100 ml Pentan und

80.0 μl (0.886 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 127 mg (61 %), gelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. $>85^\circ\text{C}$.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.47$ (br, 1 H, N-H), 0.27 (s, 3 H, CH_3), 0.48 (d, $^3J = 5.86$ Hz, 1 H, HCH), 0.82 (d, $^3J = 8.68$ Hz, 1 H, HCH), 0.95 (s, 3 H, CH_3), 4.22 (s, 5 H, Cp).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.82$ (CH_3), 25.03 (CH_3), 36.41 (Az- C_q), 41.16 (Az- CH_2), 88.90 (Cp).-

IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3302.1 m (ν NH), 3084.0 w (ν Ar-H), 3001.0 w (ν Az-H), 2964.1 w (ν CH ₂), 2930.0 w (ν CH ₂), 1856.2 vs (ν CO, a'), 1762.7 vs (ν CO, a''), 1604.5 w (ν C=C), 1580.4 w (ν C=C), 1461.3 m (δ CH ₂), 1440.3 m (δ CH ₂), 1384.4 m (δ CH ₃), 1342.4 w, 1267.0 w, 1113.7 m, 1059.0 m, 968.1 w, 909.7 w, 810.3 w, 780.0 m, 640.8 m, 607.1 w, 566.3 m, 515.8 w.-		
IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹]:	1871.7 vs (ν CO, a'), 1804.0 s (ν CO, a'').-		
MS (EI) m/z (%):	257.1 (4) [M ⁺], 214.1 (45) [(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₃], 201.4 (4) [M ⁺ -2 CO], 186.1 (2) [M ⁺ -Az], 158.1 (6) [M ⁺ -Az-CO], 130.1 (50) [M ⁺ -Az-2 CO], 123.1 (17) [M ⁺ -2 CO-C ₆ H ₆], 78.1 (100) [C ₆ H ₆], 71.1 (35) [Az ⁺], 56.1 (26) [Az ⁺ -CH ₃], 52.0 (77) [C ₄ H ₄], 41.1 (15) [Az ⁺ -2 CH ₃].-		
C ₁₂ H ₁₅ CrNO ₂	(257.25 g/mol)		
Ber. (%):	C 56.03	H 5.88	N 5.45
Gef. (%):	C 36.38	H 6.25	N 5.27.

3.4 Bis-Aziridin-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4:

Man löst η³-Allyl-tetracarbonyl-rhenium(I) (**40**) in abs. Dichlormethan, kühlt auf 0°C und fügt Trifluormethansulfonsäure im leichten Unterschuss hinzu. Nach 20 min versetzt man mit 2 Äquivalenten Aziridin und lässt 30 min bei 0°C und 1 h bei RT rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird zur Reinigung in Pentan gerührt, die überstehende Pentanlösung abgetrennt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.4.1 [μ_2 -1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]bis[tricarbonyl-bis(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I)]bis-trifluormethansulfonat (**39**)

75.6 mg (0.064 mmol) **38** in 10 ml Dichlormethan

10.4 µl (0.120 mmol) Trifluormethansulfonsäure und

21.7 µl (0.240 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 101 mg (94%), oranges Pulver.-

Schmelzbereich: 155-157°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.14\text{-}1.61$ (m, 24 H, CH_3), $1.62\text{-}2.80$ (m, 8 H, Az- CH_2),
 $3.45\text{-}3.97$ (m, 4 H, 2,2',5,5'-Cp-H), $4.16\text{-}4.45$ (m, 4 H, 3,3',4,4'-Cp-H),
 $7.19\text{-}7.72$ (m, 20 H, Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.24$ (br, CH_3), 41.14 (br, CH_2), 73.56 (br, Cp),
 128.17 (br, Ar-C), 132.36 (br, Ar-C), 192.36 (CO).-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.37 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.95$ (PPh₂).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3252.9 w (v NH), 3062.5 w (v Ar-H), 3062.5 w (v Ar-H), 2974.6 w (v
 CH_2), 2930.7 w (v CH_2), 2879.4 w (v CH_2), 2024.8 vs (v CO), 1904.9
vs (v CO), 1628.5 w (v C=C), 1587.8 w (v C=C), 1483.0 m (v C=C),
1465.1 m (δ CH_2), 1451.8 m (δ CH_2), 1435.5 s (v P-Ph), 1393.0 m (δ
 CH_3), 1335.0 m, 1290.5 vs (v SO, v CF_3), 1243.4 vs (v SO, v CF_3),
1224.4 s (v SO, v CF_3), 1164.1 vs (v SO, v CF_3), 1096.6 m, 1030.4 vs
(v SO, v CF_3), 973.9 w, 909.8 w, 834.4 w, 804.3 m, 746.5 s (γ Ar),
698.0 vs (γ Ar), 638.7 vs, 517.2 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2027.2 vs (v CO), 1927.4 s (v CO), 1910.1 vs (v CO).-

MS (FAB⁺) m/z (%): 1529.2 (2) [M^+TfO^-], 1458.1 (1) [M^+TfO^- -Az], 1378.0 (5) [M^+],
1350.1 (2) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 1322.2 (3) [$\text{M}^+\text{-2 CO}$], 1182.0 (8) [$\text{M}^+\text{-2 CO-2}$
Az], 1120.9 (10), 1111.0 (6) [$\text{M}^+\text{-2 CO-3 Az}$], 1092.9(6), 1064.9 (10),
1037.0 (7), 967.2 (19) [$\text{Re}(\text{CO})_3\text{Az}_2\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2$], 825.0 (100)
 $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2]$, 797.0 (93) [$\text{Re}(\text{CO})_2\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2$], 769.1 (91)
 $[\text{Re}(\text{CO})\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2]$, 741.1 (16) [$\text{ReFc}(\text{PPh}_2)_2$], 554.2 (51) [$\text{Fc}(\text{PPh}_2)_2$],
413.2 (64), 340.1 (45), 312.2 (29).-

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}$ (1677.50 g/mol)

Ber. (%): C 41.53 H 3.85 N 3.34

Gef. (%): C 43.32 H 4.05 N 3.35.

3.4.2 [Tetracarbonyl-*bis*(2,2-dimethylaziridin)-rhenium(I)]trifluormethansulfonat (41)

193.0 mg (0.569 mmol) **40** in 15 ml Dichlormethan
 46.5 μ l (0.530 mmol) Trifluormethansulfonsäure und
 135 μ l (1.500 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 325 mg (97 %), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 102-103°C (Zers.).-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CDCl_3): δ = 1.43 (d, 6 H, J = 3.26 Hz, CH_3), 1.52 (s, 6 H, CH_3), 1.79 (dd, 2 H, J = 6.24 Hz, $\text{HN}-\overline{\text{C}}(\text{Me})_2-\text{HCH}$), 2.72 (d, 2 H, J = 8.32 Hz, $\overline{\text{HN}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{HCH}}$), 3.52 (br, 1 H, N-H), 3.64 (br, 1 H, N-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.54 MHz, CDCl_3): δ = 23.37 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 23.51 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 24.91 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 25.12 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 41.50 (Az $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 41.96 (Az $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 42.67 ($\underline{\text{C}}_q\text{-Me}_2$), 42.75 ($\underline{\text{C}}_q\text{-Me}_2$), 185.04 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 185.69 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 185.84 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 186.37 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.94 MHz, CD_3CN): δ = 24.00 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 24.05 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 24.76 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 24.89 (Az-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂), 42.75 ($\underline{\text{C}}_q\text{-Me}_2$), 43.03 ($\underline{\text{C}}_q\text{-Me}_2$), 43.23 (Az $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 43.49 (Az $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 121.82 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 320.29 Hz, $\underline{\text{CF}_3\text{SO}_3^-}$), 186.34 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 186.66 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 187.11 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3228.8 s (ν N-H), 3014.1 w (ν Az- CH_2), 2991.6 m (ν CH_2), 2942.3 w (ν CH_2), 2116.9 s (ν CO, a_1), 2021.4 vs (ν CO, b_1), 1998.9 vs, 1985.1 vs (ν CO, a_1), 1949.2 vs (ν CO, b_2), 1469.8 m (δ CH_2), 1454.7 s (δ CH_2), 1395.0 s (δ CH_3), 1284.3 vs (ν SO, ν CF_3), 1251.6 vs (ν SO, ν CF_3), 1225.4 s (ν SO, ν CF_3), 1164.1 vs (ν SO, ν CF_3), 1124.9 s, 1113.6 s, 1031.7 vs (ν SO, ν CF_3), 972.4 m (δ Ring), 908.5 s (δ Ring), 810.2 s, 757.7 m, 639.3 vs, 609.5 s, 590.4 vs, 569.6 s, 517.8 s, 342.6 vs.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2117.3 m (ν CO, a_1), 2018.2 vs (ν CO, b_1), 1989.0 s (ν CO, a_1), 1954.4 vs (ν CO, b_2).-

MS (FAB, *m*NBA) *m/z* (%): 1030 (3) [2MOTf⁺], 441 (95) [MH⁺], 440 (9) [M⁺], 439 (56), 413 (100) [MH⁺-CO], 412 (10) [M⁺-CO], 411 (60), 342 (14) [MH⁺-Az-CO], 340 (21), 314 (2) [MH⁺-Az-2CO], 312 (5) [M⁺-H-Az-2CO].-

C₁₃H₁₈F₃N₂O₇ReS (589.56 g/mol)

Ber. (%):	C 26.49	H 3.08	N 4.75
Gef. (%):	C 26.30	H 3.47	N 4.66.

3.4.3 [Mn{(μ₃-OCH₂CH₂ $\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$)₂Mn}₆][Mn(CO)₅]₂ (43)

Man löst 151.0 mg (0.726 mmol) **42** in 20 ml Octan und versetzt mit 117.1 μl (1.451 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin. Die gelbe Lösung wird 6 h bei 150°C unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Produkt als blassgelber Niederschlag abscheidet. Nach beendeter Reaktion wird das Octan i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan gerührt, von der Pentanphase abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 118 mg (81%), beiges Pulver.-

Schmelzpunkt: >250°C.-

¹H-NMR (399.78 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 2.56 (br, N-CH₂), 3.48 (br, O-CH₂).-

¹³C {¹H}-NMR (100.54 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 54.54 (N-CH₂), 69.04 (O-CH₂), 209.78 (CO).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3079.5 w (v Ar-H), 2995.2 w (v CH₂), 2923.9 w (v CH₂), 2841.1 m (v CH₂), 2011.4 w, 1885.0 s (v CO), 1856.2 vs (v CO), 1473.5 m (δ CH₂), 1435.6 m, 1372.1 m, 1346.9 m, 1272.8 m 1260.4 m, 1234.0 w, 1175.5 w, 1104.1 s (v C-O), 1088.1 s (v C-O), 1021.3 w, 944.3 s (δ Ring), 900.2 w (δ Ring), 845.4 w (δ Ring), 806.9 w, 738.4 m, 684.6 s, 658.1 s, 576.6 m, 449.0 w, 422.1 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 1900 s (v CO, a₂''), 1859 vs (v CO, e').-

C₅₈H₉₆Mn₉N₁₂O₂₂ (1807.91 g/mol)

Ber. (%):	C 38.53	H 5.35	N 9.30
Gef. (%):	C 37.92	H 5.68	N 9.09.

3.4.4 Bromo-tricarbonyl-*bis*(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (45)

In einem Schlenkrohr löst man 78.6 mg (0.193 mmol) **9** in 25 ml Aceton, versetzt mit 87.2 μ l (0.965 mmol) 2,2-Dimethylaziridin und erhitzt 4 h unter Rückfluss. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der verbleibende farblose Rückstand zur Reinigung mit Pentan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 31.4 mg (33%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >165°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.46 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 1.48 (s, 3 H, CH_3), 1.49 (s, 3 H, CH_3), 1.99-2.07 (m, 2 H, Az- CH_2), 2.22-2.31 (m, 2 H, Az- CH_2), 2.64 (dd, $^3J = 8.68$ Hz, 2 H, NH).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 24.92 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.98 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.13 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.17 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 41.17 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 41.21 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 41.95 (Az- $\underline{\text{C}}_q$), 42.14 (Az- $\underline{\text{C}}_q$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3228 s (v NH), 3079 w (v Az- CH_2), 2970 w (v CH_2), 2929 w (v CH_2), 2847 w (v CH_2), 2018 vs (v CO, a'), 1905 s (v CO, a'), 1872 vs (v CO, a''), 1464 m (δ CH_2), 1448 m (δ CH_2), 1391 m (δ CH_3), 1355 w, 1341 m, 1119 m, 1056 w, 963 w, 906 m (δ Ring), 810 m (δ Ring), 655 w, 639 w, 545 w.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2024 vs (v CO, a'), 1914 vs (v CO, a'), 1884 vs (v CO, a'').-

MS (DEI) m/z (%): 492.2 (28) [M^+], 393.1 (18), 363.1 (26), 335.1 (11), 71.2 (100) [M^+ Aziridin], 56.1 (78) [M^+ Aziridin- CH_3], 41.1 (49) [M^+ Aziridin-2 CH_3].-

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (492.39 g/mol)

Ber. (%): C 26.83 H 3.68 N 5.69

Gef. (%): C 25.20 H 3.22 N 5.20.

3.4.5 Tricarbonyl-chloro-bis(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (47)

In einem Schlenkrohr löst man 58.6 mg (0.162 mmol) **46** in 25 ml Aceton, versetzt mit 73.1 μ l (0.810 mmol) 2,2-Dimethylaziridin und rührt 4 h bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der verbleibende farblose Rückstand zur Reinigung mit Pentan gerührt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 38.4 mg (53%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >155°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CDCl_3): δ = 1.44 (s, 3 H, CH_3), 1.46 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 1.61-1.89 (m, 4 H, Az- CH_2).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CDCl_3): δ = 24.25 (CH_3), 24.91 (CH_3), 25.23 (CH_3), 25.56 (CH_3), 40.91 (Az- CH_2), 41.28 (Az- CH_2).-

IR (Nujol) [cm^{-1}]: 3238.3 s (ν NH), 2015.8 vs (ν CO, a'), 1903.1 s (ν CO, a'), 1870.2 vs (ν CO, a''), 1465.4 w (δ CH_2), 1447.0 m (δ CH_2), 1392.6 m (δ CH_3), 1358.8 w, 1340.3 m, 1118.9 m, 1107.7 m, 1055.5 w, 966.5 w, 905.6 m (δ Ring), 812.3 m (δ Ring), 657.9 m, 639.2 m, 546.0 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2023 vs (ν CO, a'), 1912 vs (ν CO, a'), 1883 vs (ν CO, a'').-

MS (DEI) m/z (%): 448.4 (10) [M^+], 412.4 (2) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].-

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (447.92 g/mol)

3.5 Homoleptische Aziridin-Komplexe

3.5.1 [Tetrakis(2,2-dimethylaziridin)kupfer(II)]sulfat (48)

Man löst 1.416 g (5.678 mmol) Kupfer(II)sulfat-pentahydrat in 10 ml Wasser und versetzt mit 4.00 ml (44.29 mmol) 2,2-Dimethylaziridin. Dabei bildet sich augenblicklich **48**. Das Wasser wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Aceton gelöst und das Produkt erneut mit Diethylether ausgefällt, abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Schmelzbereich: 80-85°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, D_2O): $\delta = 1.23$ (br, 32 H, Az- $\underline{\text{CH}}_2$, $\underline{\text{CH}}_3$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, D_2O): $\delta = 25.09$ (br, $\underline{\text{CH}}_3$), 32.27 (br, Az- $\underline{\text{CH}}_2$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3231.0 vs (ν N-H), 3135.7 vs (ν N-H), 2967.3 vs (ν CH_2), 2930.7 s (ν CH_2), 2872.1 m (ν CH_2), 1597.9 s, 1475.5 s (δ CH_2), 1384.1 s (δ CH_3), 1344.1 m, 1284.5 w, 1196.0 m (ν SO), 1120.6 vs (ν SO), 1033.1 s (ν SO), 960.4 w (δ Ring, a''), 923.6 w (δ Ring, a'), 811.4 w, 770.1 m, 618.6 s.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 506.2 (4), 480.4 (6) [$\text{M}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$], 444.3 (24) [$\text{M}^+ + \text{SO}_4^{2-}$], 373.2 (17) [$\text{M}^+ + \text{SO}_4^{2-} - \text{Az}$], 347.4 (56) [M^+], 302.3 (20) [$\text{M}^+ + \text{SO}_4^{2-} - 2 \text{Az}$], 276.4 (26) [$\text{M}^+ - \text{Az}$], 205.3 (43) [$\text{M}^+ - 2 \text{Az}$].-

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{CuNO}_4\text{S}$ (444.10 g/mol)

Ber. (%): C 43.27 H 8.17 N 12.62 S 7.22

Gef. (%): C 42.85 H 8.99 N 12.47 S 6.00.

3.5.2 Bisaziridin-Komplexe von Silber(I)

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5:

Man versetzt Silber(I)-nitrat mit Aceton und gibt das entsprechende Aziridin im Überschuss zu, wobei augenblicklich eine klare Lösung unter Bildung des Diaziridin-Komplexes entsteht. Aceton und überschüssiges Aziridin werden i. Vak. entfernt, der Rückstand getrocknet.

3.5.2.1 [*Bis*(2,2-dimethylaziridin)silber(I)]nitrat (49)

1.086 g (6.394 mmol) Silbernitrat in 20 ml Aceton

2.00 ml (22.14 mmol) 2,2-Dimethylaziridin

Ausbeute: 1.92 g (96%), beiger Feststoff.-

Schmelzpunkt: 50°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 1.35$ (s, 12 H, $\underline{\text{CH}}_3$), 2.06 (br, 4 H, Az- $\underline{\text{CH}}_2$), 3.01 (br, 2 H, N- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 23.80$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.24 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 35.51 (Az- $\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 37.24 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$)-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3267.6 m (ν N-H), 2960.0 m (ν CH_2), 2930.7 w (ν CH_2), 2864.7 w (ν CH_2), 2403.3.0 m, 1626.9 m, 1432.2 w (δ CH_2), 1386.0 vs (δ CH_3), 1114.7 m, 959.9 w (δ Ring, a''), 903.1 w (δ Ring, a'), 834.0 w, 813.7 m, 717.0 w.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 402 (5) [$\text{M}^+ + m\text{NBA} - \text{H}$], 331 (35) [$\text{M}^+ + m\text{NBA} - \text{H} - \text{Az}$], 260 (21) [$\text{M}^+ + m\text{NBA} - \text{H} - 2 \text{Az}$], 249 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 178 (70) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{Az}$].-

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AgN}_3\text{O}_3$ (312.11 g/mol)

Ber. (%): C 30.79 H 5.81 N 13.46

Gef. (%): C 30.56 H 5.76 N 13.34.

3.5.2.2 [Bis(2-ethylaziridin)silber(I)]nitrat (50)

1.572 g (9.250 mmol) Silbernitrat in 20 ml Aceton

2.00 ml (22.89 mmol) 2-Ethylaziridin

Ausbeute: 2.83 g (98%), beiges Öl.-

^1H -NMR (399.78 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.06$ (t, $^3J = 7.47$ Hz, 6 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.52 (dq, $^3J = 7.49$ Hz, $^3J = 5.86$ Hz, 4 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Me}$), 1.75 (br, 2H, Az- $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 2.22 (br, 2H, Az- $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$), 2.29 (br, 2H, Az- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{Et})$), 3.19 (br, 2 H, N- $\underline{\text{H}}$)-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 11.44$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 28.78 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Me}$), 33.81 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 35.77 (Az- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Et})$)-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 3245.6 s (ν N-H), 3011.2 m (ν Az- CH_2), 2960.0 s (ν CH_2), 2923.3 m (ν CH_2), 2879.4 m (ν CH_2), 1462.7 s (δ CH_2), 1351.7 vs (ν NO_3), 1238.3 m (Ringpulsation), 1115.9 m, 983.9 m (δ Ring), 906.6 s (δ Ring), 851.8 s, 835.4 m, 800.7 w, 759.6 m.-

MS (FAB $^+$) m/z (%): 589.0 (6) [$\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2\text{Az}_2^+$], 518.0 (1) [$\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2\text{Az}^+$], 447.0 (1) [$\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2^+$], 420.0 (31) [$\text{Ag}_2\text{NO}_3\text{Az}_2^+$], 349.0 (23) [$\text{Ag}_2\text{NO}_3\text{Az}^+$], 278.0 (10) [Ag_2NO_3^+], 249.0 (79) [M^+], 178.0 (100) [$\text{M}^+ - \text{Az}$], 107.0 (35) [$\text{M}^+ - 2 \text{Az}$].-

$C_8H_{18}AgN_3O_3$	(312.11 g/mol)		
Ber. (%):	C 30.79	H 5.81	N 13.46
Gef. (%):	C 30.12	H 5.77	N 13.18.

3.5.2.3 [*Bis*(*N*-benzylaziridin)silber(I)]nitrat (51)

379.1 mg (2.23 mmol) Silbernitrat in 10 ml Aceton

613 μ l (4.46 mmol) *N*-Benzylaziridin

Ausbeute: 934 mg (96%), beiges Öl.-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 3085 w (v Ar-H), 3062 w (v Ar-H), 3029 w (v Az-CH₂), 3003 w (v Az-CH₂), 2972 w (v CH₂), 2930 w (v CH₂), 2861 w (v CH₂), 1699 m, 1634 w, 1600 w (v C=C), 1584 w (v C=C), 1495 m (δ CH₂), 1452 vs, 1353 vs (v NO₃), 1295 vs (v NO₃), 1244 s (Ringpulsation), 1213 m, 1178 m, 1116 w, 1081 w, 1029 m, 986 m, 922 m (δ Ring), 864 m (δ Ring), 816 m, 780 m, 740 s (γ Ar), 703 s (γ Ar), 600 w, 504 w, 448 w.-

MS (FAB⁺) *m/z* (%): 677.1 (1) [Ag₂NO₃Az₃⁺], 544.1 (16) [Ag₂NO₃Az₂⁺], 373.2 (99) [M⁺], 240.2 (100) [M⁺-Az], 134.3 (37) [Az+H].-

$C_{18}H_{22}AgN_3O_3$	(436.26 g/mol)		
Ber. (%):	C 49.56	H 5.08	N 9.63
Gef. (%):	C 49.51	H 4.95	N 9.40.

3.5.2.4 [*Bis*(*N*-hydroxyethylaziridin)silber(I)]nitrat (52)

351.0 mg (2.07 mmol) Silbernitrat in 10 ml Aceton

331 μ l (4.13 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin

Ausbeute: 668 mg (94%), beiges Öl.-

IR (Substanz) [cm^{-1}]: 3390 vs (v OH), 3003 m (v Az-CH₂), 2942 s (v CH₂), 2880 s (v CH₂), 1688 m, 1636 w, 1351 vs (v NO₃), 1180 m, 1116 w, 1067 s, 1033 s,

1017 s, 937 s (δ Ring, a''), 884 m (δ Ring, a'), 857 w, 815 m, 774 w, 746 m, 541 w, 455 w, 380 w.-

MS (FAB⁺) m/z (%): 281.3 (53) [M⁺], 194.2 (78) [M⁺-Az], 107.1 (25) [M⁺-2 Az].-

C₈H₁₈AgN₃O₅ (344.12 g/mol)

Ber. (%): C 27.92 H 5.27 N 12.21

Gef. (%): C 26.44 H 4.87 N 11.97.

3.6 Ringöffnung zu β -Aminoacyl-Liganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6:

Man löst den Hydrido-Komplex (**53** bzw. **57**) in THF, kühlt auf -78°C ab und versetzt mit einem 6-fachen Überschuss an Aziridin. Man lässt über Nacht auftauen und rührt weitere 8 h bei RT. Nun versetzt man mit 50 ml Petrolether und kühlt über Nacht auf -35°C. Dabei fällt das Produkt aus, die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

3.6.1 (3-Amino-3-methyl-butanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-wolfram(II) (**54**)

127.9 mg (0.383 mmol) **53** in 10 ml THF und
207 μ l (2.298 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 152 mg (98%), gelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >270°C.-

¹H-NMR (399.78 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 1.29 (s, 3 H, CH₃), 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.86 (d, J = 15.39 Hz, 1 H, H₂N-C(Me₂)-HCH), 2.09 (d, J = 14.94 Hz, 1 H, HN-C(Me₂)-HCH), 4.77 (br, 1 H, N-H), 5.23 (br, 1H, N-H), 5.37 (s, 5 H, Cp-H).-

¹³C{¹H}-NMR (100.54 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 56.88 (CH₃), 70.98 (CH₂), 78.29 (CMe₂), 92.56 (Cp).-

IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3311.5 m (ν N-H), 3238.3 m (ν N-H), 3165.0 w (ν Cp-H), 2974.0 m (ν CH ₂), 2930.7 m (ν CH ₂), 2872.1 w (ν CH ₂), 1938.6 vs (ν CO), 1816.7 vs (ν CO), 1587.8 s (ν C=C), 1563.6 s, 1471.7 w (δ CH ₂), 1421.9 w, 1387.6 w (δ CH ₃), 1373.5 w (δ CH ₃), 1296.1 w, 1275.9 w, 1260.3 w, 1198.6 w, 1136.6 w, 1089.6 w, 1010.0 m, 816.1 m, 764.7 m, 750.0 m.-		
IR (CH ₃ CN) [cm ⁻¹]:	1925.1 vs (ν CO), 1826.9 vs (ν CO), 1714.3 m (ν C=O).-		
MS (DEI) <i>m/z</i> (%):	405.1 (1) [M ⁺], 377.1 (14) [M ⁺ -CO], 305.0 (27) [M ⁺ -CO-C ₄ H ₁₀ N], 277.0 (23) [M ⁺ -2 CO-C ₄ H ₁₀ N], 248.9 (51) [M ⁺ -3 CO-C ₄ H ₁₀ N].-		
C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ W	(405.11 g/mol)		
Ber. (%):	C 35.58	H 3.73	N 3.46
Gef. (%):	C 35.45	H 3.81	N 3.54.

3.6.2 (3-Amino-pentanoyl)-dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienyl-wolfram(II) (55)

227.3 mg (0.681 mmol) **53** in 10 ml THF und
360 μl (4.083 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute: 233 mg (84%), gelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >270°C.-

¹H-NMR (270.17 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 0.95 (t, ³J = 7.43 Hz, 3 H, CH₃), 1.25 (dq, ³J = 7.46 Hz, ³J = 7.23 Hz, 2 H, CH₂-Me), 2.26 (d, ³J = 13.06 Hz, 1 H, H₂N-CH(Et)-HCH), 2.49 (ddt, ³J = 13.06 Hz, ³J = 6.98 Hz, J = 0.60 Hz, 1 H, H₂N-CH(Et)-CH₂), 3.59 (d, ³J = 7.12 Hz, 1 H, H₂N-CH(Et)-HCH), 5.37-5.40 (m, 5 H, Cp-H).-

¹³C{¹H}-NMR (67.94 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 27.18 (CH₃), 64.73 (CH₂-Me), 65.48 (CH₂), 84.65 (CH₂Et), 92.22 (Cp), 92.52 (Cp).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3326.2 m (ν N-H), 3231.0 m (ν N-H), 3121.1 m (ν Cp-H), 2974.6 m (ν CH₂), 2938.0 m (ν CH₂), 2879.4 w (ν CH₂), 1925.3 vs (ν CO), 1815.8 vs (ν CO), 1569.3 s, 1461.2 w (δ CH₂), 1421.5 w, 1386.4 w (δ CH₃), 1290.6 w, 1262.3 w, 1200.6 w, 1126.7 m, 1051.6 w, 1006.7 m, 818.7 m.-

IR (CH₃CN) [cm⁻¹]: 1924.4 vs (ν CO), 1826.9 vs (ν CO), 1714.0 m (ν C=O).-

MS (DEI) *m/z* (%): 405.1 (1) [M⁺], 377.1 (43) [M⁺-CO], 305.0 (38) [M⁺-CO-C₄H₁₀N], 277.0 (40) [M⁺-2 CO-C₄H₁₀N], 249.0 (72) [M⁺-3 CO-C₄H₁₀N].-

C₁₂H₁₅NO₃W (405.11 g/mol)

Ber. (%):	C 35.58	H 3.73	N 3.46
Gef. (%):	C 35.27	H 3.63	N 3.30.

3.6.3 [3-(*N*-Hydroxyethyl-amino)propanoyl]-dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienyl-wolfram(II) (56)

153.6 mg (0.460 mmol) **53** in 10 ml THF und
221 μl (2.759 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 127 mg (66%), gelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >270°C.-

¹H-NMR (399.79 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 1.94-2.28 (m, 4 H, C(O)-(CH₂)₂-NH), 3.11-3.16 (m, 2 H, CH₂-OH), 3.22 (br, 1 H, NH), 3.53-3.68 (m, 2 H, HN-CH₂), 4.89 (s, 1 H, OH), 5.42 (s, 5 H, Cp-H).-

¹³C {¹H}-NMR (100.54 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 54.72 (C(O)-CH₂), 56.08 (CH₂-NH), 59.34 (NH-CH₂-CH₂-OH), 63.36 (CH₂-OH), 92.69 (Cp).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3399.4 m (ν O-H), 3238.3 m (ν N-H), 3194.3 m (ν N-H), 3113.8 m (ν Cp-H), 2945.3 m (ν CH₂), 2886.7 w (ν CH₂), 1930.2 vs (ν CO), 1822.9 vs (ν CO), 1552.9 vs, 1461.9 m (δ CH₂), 1421.9 s, 1378.5 w, 1313.8 w, 1231.3 w, 1192.7 w, 1130.9 w, 1052.1 s, 1028.5 s, 974.4 m, 925.9 m, 817.6 m 789.4 w, 547.3 m.-

IR (DMSO) [cm⁻¹]: 1914.2 vs (ν CO), 1816.9 vs (ν CO).-

MS (DEI) *m/z* (%): 421.1 (1) [M⁺], 393.1 (3) [M⁺-CO], 305.0 (38) [M⁺-CO-C₄H₁₀NO], 277.0 (26) [M⁺-2 CO-C₄H₁₀NO], 248.9 (76) [M⁺-3 CO-C₄H₁₀NO].-

C₁₂H₁₅NO₄W (421.11 g/mol)

Ber. (%):	C 34.23	H 3.59	N 3.33
Gef. (%):	C 34.23	H 3.59	N 3.47.

3.6.4 (3-Amino-3-methyl-butanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(II) (58)

98.2 mg (0.486 mmol) **57** in 10 ml THF und
263 μ l (2.915 mmol) 2,2-Dimethylaziridin.

Ausbeute: 82 mg (62%), gelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >250°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_3CN): δ = 1.04 (s, 3 H, CH_3), 1.21 (s, 3 H, CH_3), 2.14 (d, 2J = 15.16 Hz, 1 H, $\text{H}_2\text{N-C}(\text{Me}_2)\text{-HCH}$), 2.32 (d, 2J = 15.38 Hz, 1 H, $\text{HN-C}(\text{Me}_2)\text{-HCH}$), 3.14 (br, 1 H, N-H), 3.31 (br, 1 H, N-H), 4.69 (s, 5 H, Cp-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.54 MHz, CD_3CN): δ = 27.96 (CH_3), 28.60 (CH_3), 52.94 (CH_2), 69.39 (CMe_2), 92.15 (Cp).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3326.2 m (v N-H), 3260.2 m (v N-H), 3165.0 w (v Cp-H), 2974.6 m (v CH_2), 2930.7 m (v CH_2), 2864.7 w (v CH_2), 1937.8 vs (v CO), 1830.9 vs (v CO), 1600.0 vs, 1469.9 w (δ CH_2), 1429.8 w, 1386.5 w (δ CH_3), 1372.4 w (δ CH_3), 1291.0 w, 1241.6 w, 1191.5 w, 1120.5 w, 1086.9 w, 1007.5 m, 950.3 w, 825.8 m, 599.1 m, 514.0 m.-

IR (CH_3CN) [cm^{-1}]: 1932.9 vs (v CO), 1845.0 vs (v CO), 1773.3 m (v C=O).-

MS (DEI) m/z (%): 273.0 (1) [M^+], 245.0 (1) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 200.9 (6) [$\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 173.0 (21) [$\text{M}^+\text{-CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 144.9 (21) [$\text{M}^+\text{-2 CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 133.0 (43), 116.9 (91) [$\text{M}^+\text{-3 CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 66 (42) [C_5H_6^+].-

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Cr}$ (273.25 g/mol)

Ber. (%): C 52.75 H 5.53 N 5.13

Gef. (%): C 50.57 H 6.04 N 6.29.

3.6.5 (3-Amino-pentanoyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(II) (59)

136.8 mg (0.677 mmol) **57** in 10 ml THF und
355 μ l (4.061 mmol) 2-Ethylaziridin.

Ausbeute:	156 mg (84%), gelbes Pulver.-		
Schmelzpunkt:	Zers. >250°C.-		
$^1\text{H-NMR}$ (399.79 MHz, CD_3CN):	$\delta = 0.87$ (br, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 1.45 (br, 2 H, $\underline{\text{CH}_2\text{-Me}}$), 2.15 (br, 1 H, $\text{H}_2\text{N-CH(Et)-HCH}$), 2.39 (br, 1 H, $\text{H}_2\text{N-CH(Et)-CH}_2$), 2.59 (br, 1 H, $\text{H}_2\text{N-CH(Et)-HCH}$), 3.27 (br, 1 H, N-H), 3.56 (br, 1 H, N-H), 4.69 (s, 5 H, Cp-H).-		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.54 MHz, CD_3CN):	$\delta = 11.64$ ($\underline{\text{CH}_3}$), 29.57 ($\underline{\text{CH}_2\text{-Me}}$), 56.05 ($\underline{\text{CH}_2}$), 61.25 ($\underline{\text{CHEt}}$), 91.77 (Cp).-		
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3326.2 m (v N-H), 3267.6 m (v N-H), 3172.4 m (v Cp-H), 2967.3 m (v CH_2), 2938.0 m (v CH_2), 2879.4 w (v CH_2), 1935.3 vs (v CO), 1829.7 vs (v CO), 1719.6 w (v C=O), 1605.7 vs, 1462.6 w (δCH_2), 1429.0 m, 1379.6 w (δCH_3), 1364.8 w (δCH_3), 1184.9 w, 1120.5 m, 1066.3 w, 1050.9 w, 1008.2 m, 993.0 m, 947.7 w, 825.1 m, 600.3 m, 512.4 m.-		
IR (CH_3CN) [cm^{-1}]:	1931.4 vs (v CO), 1844.6 vs (v CO).-		
MS (DEI) m/z (%):	273.0 (1) [M^+], 245.0 (1) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 200.9 (6) [$\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 173.0 (23) [$\text{M}^+\text{-CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 144.9 (21) [$\text{M}^+\text{-2 CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 133.0 (33), 116.9 (100) [$\text{M}^+\text{-3 CO-C}_4\text{H}_{10}\text{N}$], 66 (47) [C_5H_6^+].-		
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Cr}$	(237.25 g/mol)		
Ber. (%):	C 52.75	H 5.53	N 5.13
Gef. (%):	C 52.13	H 5.59	N 5.34.

3.7 Ringöffnung zu cyclischen Heterocarben-Liganden

3.7.1 Bromo-tetracarbonyl-(4-ethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)rhenium(I) (60)

180.6 mg (0.445 mmol) **9** werden in 15 ml Aceton gelöst, mit 38.8 μl (0.445 mmol) 2-Ethylaziridin versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan gerührt. Man trennt die Pentanphase ab und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:	199 mg (94%), farbloses Pulver.-		
Schmelzpunkt:	Zers. >170°C.-		

$^1\text{H-NMR}$ (399.79 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.47$ Hz, 3 H, CH_3), 1.58-1.66 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Me}$), 4.08 (ddt, $^3J = 9.88$ Hz, $^3J = 5.93$ Hz, $^3J = 5.49$ Hz, 1 H, CH-Et), 4.35 (dd, $^3J = 9.22$ Hz, $^3J = 6.15$ Hz, 1 H, O-CH_2), 4.66 (dd, $^3J = 9.89$ Hz, $^3J = 9.88$ Hz, 1 H, O-CH_2), 9.07 (br, 1 H, NH)-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.54 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.59$ (CH_3), 27.24 ($\text{CH}_2\text{-Me}$), 59.05 (CH-Et), 77.14 (O-CH_2), 179.82 (CO), 185.15 (CO), 186.12 (CO), 188.51 (CO), 207.93 (Re=C)-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3326.2 vs (ν N-H), 2974.6 s (ν CH_2), 2930.7 m (ν CH_2), 2879.4 m (ν CH_2), 2476.6 w, 2439.9 w, 2106.6 s (ν CO), 1998.2 vs (ν CO), 1928.7 vs (ν CO), 1631.3 m (δ NH), 1542.5 vs (δ NH), 1470.6 m (δ CH_2), 1462.7 m (δ CH_2), 1402.2 s, 1331.2 m, 1161.7 vs (ν C-O), 1114.3 m, 921.5 s, 896.2 m, 637.0 vs, 613.4 vs, 582.1 vs, 422.8 m, 365.4 vs.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2108.5 s (ν CO), 2005.5 vs (ν CO), 1942.2 vs (ν CO)-

MS (DEI) m/z (%): 477 (12) [M^+], 449 (13) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 421 (28) [$\text{M}^+\text{-2 CO}$], 393 (6) [$\text{M}^+\text{-3 CO}$], 365 (8) [$\text{M}^+\text{-4 CO}$], 363 (9), 335 (21), 309 (11), 294 (7), 266 (7)-

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_5\text{Re}$ (477.28 g/mol)

Ber. (%): C 22.65 H 1.90 N 2.93

Gef. (%): C 21.79 H 1.60 N 2.76.

3.7.2 Bromo-tetracarbonyl-(4,4-dimethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)-rhenium(I) (61)

114.1 mg (0.281 mmol) **9** werden in 20 ml Aceton gelöst, 20 mg Tetraethylammoniumchlorid und 100.0 μl (1.107 mmol) 2,2-Dimethylaziridin zugegeben. Die Lösung wird 1h bei Raumtemperatur gerührt, das Aceton i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan gerührt. Nach Entfernen von Pentan i. Vak. trocknet man im Ölpumpenvakuum. Überschüssiges Tetraethylammoniumchlorid wird durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton / Pentan abgetrennt.

Ausbeute: 132 mg (99%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 122-124°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.49$ (s, 6 H, CH_3), 4.39 (s, 2 H, O-CH_2).

$^1\text{H-NMR}$ (400.18 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.39$ (s, 6 H, CH_3), 4.33 (s, 2 H, O-CH_2), 9.74 (br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 27.02$ (CH_3), 62.43 (CMe_2), 83.41 (O-CH_2), 185.28 (CO), 186.27 (CO), 188.55 (CO), 205.36 (Re=C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_3CN): $\delta = 26.96$ (CH_3), 62.28 (CMe_2), 83.96 (O-CH_2), 185.35 (CO), 186.23 (CO), 188.57 (CO), 206.92 (Re=C).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3274.9 s (ν N-H), 2981.9 m (ν CH_2), 2938.0 w (ν CH_2), 2908.7 w (ν CH_2), 2104.7 s (ν CO), 2004.2 vs (ν CO), 1988.5 vs (ν CO), 1946.7 vs (ν CO), 1536.7 vs (δ N-H), 1492.8 w, 1463.3 w (δ CH_2), 1404.4 m, 1378.7 m (δ CH_3), 1370.3 m (δ CH_3), 1261.8 m, 1188.2 m, 1128.6 vs (ν C-O), 1002.7 w, 979.4 m, 945.7 m, 924.9 s, 870.4 w, 800.8 w, 713.1 w, 656.9 s, 612.6 s, 585.1 s, 566.1 m, 502.1 w, 362.3 s.

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2108.2 m (ν CO), 2005.5 vs (ν CO), 1941.7 s (ν CO).

MS (DEI) m/z (%): 477.2 (94) [M^+], 449.2 (82) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 421.2 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 393.2 (11) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 365.2 (15) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$].

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrNO}_5\text{Re}$ (477.28 g/mol)

Ber. (%): C 22.65 H 1.90 N 2.94

Gef. (%): C 23.70 H 1.94 N 3.04.

3.8 Tricyclische Zweikern-Komplexe aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ und Aminoalkoholen

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7:

Man löst **40** in Octan, versetzt mit einem Äquivalent Aminoalkohol und erhitzt 2 h unter Rückfluss, wobei ein Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Reaktion entfernt man Octan i. Vak., rührt den Feststoff zur Reinigung in Pentan, trennt die Pentanphase ab und trocknet das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum.

3.8.1 Variation der N-Substituenten

3.8.1.1 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (64)

90.9 mg (0.268 mmol) **40** in 10 ml Octan

21.4 μ l (0.268 mmol) 2-Methylaminoethanol.

Ausbeute: 90 mg (98%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >220°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 2.65-2.74 (m, 2 H, N-HCH), 3.28 (s, 6 H, N-CH₃),
3.87-3.98 (m, 2 H, N-HCH), 4.18-4.38 (m, 4 H, O-CH₂).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 44.89 (N-CH₃), 53.17 (N-CH₂), 78.73 (O-CH₂), 196.63 (CO), 196.99 (CO), 198.80 (CO).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3266.2 s (ν N-H), 2985.3 w (ν CH₂), 2947.1 m (ν CH₂), 2923.5 m (ν CH₂), 2876.5 s (ν CH₂), 2817.7 w (ν N-CH₃), 2361.7 m, 2332.3 m, 2011.9 vs (ν CO, a₁), 1885.3 vs (ν CO, e), 1475.3 s (δ CH₂), 1463.4 m (δ CH₂), 1422.8 m, 1404.5 m, 1355.1 w, 1288.5 w, 1188.1 m, 1083.0 s, 1068.0 m, 1039.3 s (ν C-O), 982.8 m, 884.1 s, 667.2 m, 644.2 m, 551.4 s, 514.7 s, 491.2 s, 358.5 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 2011.0 vs (ν CO, a₁), 1898.2 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 688.5 (64) [M^+], 660.6 (72) [M^+ -CO], 632.6 (24) [M^+ -2 CO], 604.5 (30) [M^+ -3 CO], 576.5 (61) [M^+ -4 CO], 548.5 (22) [M^+ -5 CO], 345.4 (15) [M^+ /2+H].-

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (688.69 g/mol)

Ber. (%): C 20.93 H 2.34 N 4.07

Gef. (%): C 21.21 H 2.37 N 3.85.

3.8.1.2 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-ethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (65)

109.9 mg (0.324 mmol) **40** in 10 ml Octan und

29.3 μ l (0.300 mmol) 2-(Ethylamino)ethanol

Ausbeute: 100 mg (93%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: >250°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400.18 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.44$ (t, 6 H, $^3J = 7.12$ Hz, NH-CH₂-CH₃), 2.66-2.75 (m, 2 H, NH-HCH-CH₂-O), 3.28-3.38 (m, 2 H, NH-HCH-CH₃), 3.46 (br, 2 H, NH), 3.52-3.62 (m, 2 H, NH-HCH-CH₃), 3.79-3.87 (m, 2 H, NH-HCH-CH₂-O), 4.25-4.31 (m, 2 H, NH-CH₂-HCH-O), 4.34-4.40 (m, 2 H, NH-CH₂-HCH-O).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.03$ (NH-CH₂-CH₃), 50.89 (NH-CH₂-CH₂-O), 52.07 (NH-CH₂-CH₃), 77.82 (NH-CH₂-CH₂-O), 196.29 (CO), 197.45 (CO), 198.33 (CO).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3248 m (v NH), 2965 w (v CH₂), 2894 m (v CH₂), 2006 vs (v CO, a₁), 1889 vs (v CO, e), 1870 vs (v CO, e), 1622 w, 1473 m (δ CH₂), 1455 w, 1411 m, 1249 w, 1182 w, 1125 w, 1090 m, 1051 s, 898 m, 810 w, 664 w, 549 m, 536 w, 510 m, 489 m, 385 w.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2010 vs (v CO, a₁), 1896 vs (v CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 716.2 (83) [M^+], 688.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 660.2 (42) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 632.2 (36) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 604.3 (70) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 576.3 (24) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 548.2 (8) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$], 516.2 (12), 473.2 (12), 359.2 (21) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H}$], 329.2 (44), 301.2 (11), 272.2 (10).-

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (716.74 g/mol)

Ber. (%): C 23.46 H 2.81 N 3.91

Gef. (%): C 23.47 H 2.78 N 3.86.

3.8.1.3 *trans*-Bis[5-*tert*-butyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (66)

159.0 mg (0.469 mmol) **40** in 10 ml Octan

46.5 μl (0.397 mmol) *N-tert*-Butylaminoethanol.

Ausbeute: 178 mg (98%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: >270°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.79 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.50$ (s, 18 H, CH_3), 2.80-2.89 (m, 2 H, N-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 3.54-3.62 (m, 2 H, N- $\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$), 3.71 (br, 2 H, N- $\underline{\text{H}}$), 4.24-4.31 (m, 2 H, O-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 4.35-4.41 (m, 2 H, O- $\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 28.75$ (C-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), 45.67 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 57.39 ($\underline{\text{C}}$ -(CH_3)₃), 76.82 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 196.16 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 198.29 ($\underline{\text{C}}\text{O}$), 206.34 ($\underline{\text{C}}\text{O}$).

^{13}C -NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.12$ (q, C-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), 46.04 (t, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 57.77 (s, $\underline{\text{C}}$ -(CH_3)₃), 77.21 (t, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 196.51 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 198.64 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$), 207.08 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}$).

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3238.3 s (v N-H), 3018.5 w, 2981.9 s (v CH_2), 2930.7 m (v CH_2), 2886.7 s (v CH_2), 2007.4 vs (v CO , a₁), 1877.6 vs (v CO , e), 1631.2 m (δ NH), 1477.8 vs (δ CH_2), 1466.3 s (δ CH_2), 1397.1 vs (δ C(CH_3)₃), 1379.0 s (δ C(CH_3)₃), 1194.3 s, 1137.6 s, 1086.0 vs, 1041.5 s, 1015.0 m, 916.6 m, 879.9 m, 666.0 m, 652.6 m, 590.9 m, 562.4 m, 535.6 vs, 507.9 s, 478.9 s, 437.8 m, 396.3 m, 343.0 m.

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2010.4 vs (v CO , a₁), 1895.3 vs (v CO , e).

MS (DEI) m/z (%): 772 (46) [M^+], 744 (80) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 716 (14) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 688 (7) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 660 (21) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 632 (8) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 604 (10) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (772.85 g/mol)

Ber. (%): C 27.97 H 3.65 N 3.63

Gef. (%): C 27.54 H 3.39 N 3.59.

3.8.1.4 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-phenyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (67)

114.5 mg (0.337 mmol) **40** in 10 ml Octan

42.1 μl (0.337 mmol) 2-Anilinoethanol.

Ausbeute: 132 mg (96%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. $>230^\circ\text{C}$.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.35$ -3.52 (m, 2 H, N-H $\underline{\text{C}}\text{H}$), 4.02-4.15 (m, 2 H, N- $\underline{\text{H}}\text{C}\text{H}$), 4.41-4.65 (m, 4 H, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 7.43-7.55 (m, 10 H, Ar- $\underline{\text{H}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 53.80$ (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 78.44 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 121.27 (*o*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 126.71 (*p*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 130.11 (*m*-Ar- $\underline{\text{C}}$), 147.35 (Ar- $\underline{\text{C}}_q$).

IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3237.6 s (ν N-H), 3089.6 w (ν Ar-H), 3049.7 w (ν Ar-H), 3024.1 w (ν Ar-H), 2955.8 w (ν CH ₂), 2927.3 m (ν CH ₂), 2878.9 s (ν CH ₂), 2013.0 vs (ν CO, a ₁), 1909.8 vs, 1884.9 vs (ν CO, e), 1598.5 s, 1494.7 m (ν C=C), 1477.3 s (δ CH ₂), 1405.6 m, 1240.3 m, 1212.6 m, 1142.0 m, 1076.7 m, 1050.5 s (ν C-O), 1008.9 m, 918.7 s, 893.6 w, 759.5 s (γ Ar), 695.0 (γ Ar), 665.0 w, 641.1 w, 574.4 w, 554.3 m, 521.2 m, 509.9 s, 454.8 m, 349.6 w.-		
IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹]:	2015.0 vs (ν CO, a ₁), 1907.9 vs, 1892.9 vs (ν CO, e).-		
MS (DEI) <i>m/z</i> (%):	813 (32) [M ⁺], 785 (36) [M ⁺ -CO], 757 (1) [M ⁺ -2 CO], 729 (38) [M ⁺ -3 CO], 701 (19) [M ⁺ -4 CO], 673 (17) [M ⁺ -5 CO].-		
C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₈ Re ₂	(812.83 g/mol)		
Ber. (%):	C 32.51	H 2.48	N 3.45
Gef. (%):	C 32.43	H 2.50	N 3.43.

3.8.1.5 *trans*-Bis[5-benzyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)-μ-oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (68)

92.2 mg (0.272 mmol) **40** in 10 ml Octan

39.1 μl (0.272 mmol) 2-(Benzylamino)ethanol.

Ausbeute: 113 mg (99%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >170°C.-

¹H-NMR (270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.60-2.73 (m, 2 H, N-HCH), 3.40-3.53 (m, 2 H, N-HCH), 4.02 (br, 2 H, N-H), 4.21-4.40 (m, 6 H, O-CH₂, Ph-HCH), 4.80 (dd, ³J = 13.80 Hz, ²J = 3.93 Hz, 2 H, Ph-HCH), 7.38-7.50 (m, 10 H, Ar-H).-

¹³C{¹H}-NMR (67.93 MHz, CD₂Cl₂): δ = 50.95 (N-CH₂), 61.48 (Ph-CH₂), 77.77 (O-CH₂), 128.54 (*o*-Ar-C), 128.63 (*p*-Ar-C), 129.11 (*m*-Ar-C), 136.29 (Ar-C_q).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3252.9 s (ν N-H), 3091.8 w (ν Ar-H), 3062.5 w (ν Ar-H), 3040.5 w (ν Ar-H), 3003.9 w (ν Ar-H), 2974.6 w (ν CH₂), 2952.6 m (ν CH₂), 2923.3 m (ν CH₂), 2879.4 s (ν CH₂), 2009.6 vs (ν CO, a₁), 1905.1 vs, 1881.6 vs (ν CO, e), 1497.0 m (ν C=C), 1472.7 s (δ CH₂), 1460.8 s (δ

CH₂), 1410.5 vs, 1206.1 m, 1143.7 s, 1069.6 vs, 1045.0 s, 985.8 vs, 964.9 m, 916.7 w, 873.6 m, 758.5 s (γ Ar), 702.9 (γ Ar), 663.8 w, 639.4 m, 608.3 m, 544.7 vs, 524.7 s, 511.0 vs, 497.3 s, 478.0 s, 441.7 m, 406.1 w, 360.0 w, 337.5 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2011.1 vs (ν CO, a₁), 1898.5 vs (ν CO, e).-

RAMAN [cm⁻¹]: 3249 (ν N-H), 3076 (ν Ar-H), 3041 (ν Ar-H), 2976 (ν CH₂), 2958 (ν CH₂), 2925 (ν CH₂), 2877 (ν CH₂), 2021 (ν CO, a₁), 1898, 1866 (ν CO, e), 1604 (ν C=C), 1587 (ν C=C), 1462 (δ CH₂), 1451, 1411, 1297, 1206, 1184, 1074, 1030, 1004, 876, 817, 761 (γ Ar), 652, 621, 522, 515, 486, 441, 290, 244, 140, 113.-

MS (DEI) *m/z* (%): 840.7 (53) [M⁺], 812.7 (85) [M⁺-CO], 784.7 (6) [M⁺-2 CO], 756.7 (35) [M⁺-3 CO], 728.7 (20) [M⁺-4 CO], 700.6 (10) [M⁺-5 CO].-

C₂₄H₂₄N₂O₈Re₂ (840.88 g/mol)

Ber. (%): C 34.28 H 2.88 N 3.33

Gef. (%): C 34.83 H 2.99 N 3.46.

3.8.1.6 *trans*-Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-aziridinylethoxy}tricarbonyl-rhenium(I)] (69)

181.5 mg (0.535 mmol) **40** in 10 ml Octan

42.8 μ l (0.535 mmol) *N*-Hydroxyethylaziridin.

Ausbeute: 176 mg (92%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >275°C.-

¹H-NMR (400.18 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 2.59-2.64 (m, 2 H, Az-HCH), 2.85-2.89 (m, 2 H, Az-HCH), 2.90-2.95 (m, 4 H, Az-HCH), 3.20-3.35 (m, 4 H, N-CH₂), 4.26-4.36 (m, 4 H, O-CH₂).-

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 38.71 (Az-CH₂), 38.94 (Az-CH₂), 62.83 (N-CH₂), 79.50 (O-CH₂).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3003.9 w (ν Az-H), 2960.0 w (ν CH₂), 2930.7 s (ν CH₂), 2879.4 s (ν CH₂), 2520.5 w, 2396.0 w, 2004.5 vs (ν CO, a₁), 1869.7 vs (ν CO, e), 1463.7 s (δ CH₂), 1454.7 m (δ CH₂), 1371.3 w, 1347.7 w, 1251.2 vs,

1166.7 m, 1129.3 s, 1099.7 m, 1056.3 vs (v C-O), 1004.1 m, 930.9 vs (δ Ring), 883.4 s (δ Ring), 835.6 m, 768.2 s, 666.0 s, 642.7 s, 550.1 vs, 514.4 vs, 500.4 s, 484.4 vs.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2008.0 vs (v CO, a₁), 1891.9 vs (v CO, e).-

RAMAN [cm⁻¹]: 3085 (v Az-H), 3010 (v Az-H), 2957 (v CH₂), 2930 (v CH₂), 2878 (v CH₂), 2011 (v CO, a₁), 1898, 1877, 1865, 1849 (v CO, e), 1464 (δ CH₂), 1456, 1250, 1190, 1166, 1132, 1099, 1063, 929, 887, 833, 792, 768, 647, 588, 534, 522, 513, 497, 449, 395, 288, 242, 216, 145, 130, 103.-

MS (DEI) *m/z* (%): 712.5 (83) [M⁺], 684.5 (66) [M⁺-CO], 656.5 (6) [M⁺-2 CO], 628.5 (57) [M⁺-3 CO], 600.5 (30) [M⁺-4 CO], 572.4 (100) [M⁺-5 CO], 544.5 (26) [M⁺-6 CO], 357.4 (17) [M⁺/2+H].-

C₁₄H₁₆N₂O₈Re₂ (712.71 g/mol)

Ber. (%):	C 23.59	H 2.26	N 3.93
Gef. (%):	C 23.87	H 2.28	N 4.08.

3.8.2 Variation der C-Substituenten

3.8.2.1 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-aza(5)-μ-oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (70)

100.7 mg (0.297 mmol) **40** in 10 ml Octan

23.2 μl (0.297 mmol) 1-Amino-2-propanol.

Ausbeute: 99 mg (97%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >215°C.-

¹H-NMR (270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.14, 1.15 (2d, ³*J* = 6.16 Hz, 6H, CH₃), 2.42-2.56 (m, 2 H, N-HCH), 2.82-2.95 (m, 2 H, N-HCH), 3.09 (br, 4 H, NH₂), 3.59-3.77 (m, 2 H, O-CH(Me)).-

¹³C {¹H}-NMR (67.94 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.65 (CH₃), 47.56 (N-CH₂), 81.43 (O-CH(Me)), 192.46 (CO), 194.87 (CO), 197.48 (CO).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3362.8 s (v N-H), 3296.9 m (v N-H), 2989.3 m (v CH₂), 2930.7 w (v CH₂), 2901.4 w (v CH₂), 2864.7 w (v CH₂), 2006.8 vs (v CO, a₁),

1880.9 vs (ν CO, e), 1589.0 s (δ NH₂), 1463.7 s (δ CH₂), 1374.7 m (δ CH₃), 1323.6 w, 1159.4 m, 1115.5 m, 1084.2 s (ν C-O), 1046.4 m, 995.7 s, 905.0 m, 822.1 m, 644.9 w, 593.5 s, 527.6 m, 504.9 m, 456.9 m, 372.5 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2009.8 vs (ν CO, a₁), 1893.9 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) *m/z* (%): 689 (78) [M⁺], 661 (100) [M⁺-CO], 633 (34) [M⁺-2 CO], 605 (62) [M⁺-3 CO], 577 (51) [M⁺-4 CO], 549 (27) [M⁺-5 CO], 315 (43).-

C₁₂H₁₆N₂O₈Re₂ (688.69 g/mol)

Ber. (%): C 20.93 H 2.34 N 4.07

Gef. (%): C 24.01 H 2.87 N 3.88.

3.8.2.2 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-4,4-dimethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (71)

103.6 mg (0.305 mmol) **40** in 10 ml Octan

29.6 μ l (0.305 mmol) 2-Amino-2-methyl-propan-1-ol.

Ausbeute: 101 mg (93%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. >225°C.-

¹H-NMR (399.78 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.25, 1.29 (2s, 12H, CH₃), 3.48 (br, 4 H, O-CH₂), 3.74 (br, 2 H, NH₂), 3.97 (br, 2 H, NH₂).-

¹³C {¹H}-NMR (100.54 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.92 (CH₃), 22.73 (CH₃), 57.43 (N-CMe₂), 71.60 (O-CH₂), 194.02 (CO), 196.14 (CO), 198.92 (CO).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3333.5 s (ν N-H), 3245.6 w (ν N-H), 2974.6 m (ν CH₂), 2930.7 m (ν CH₂), 2850.1 w (ν CH₂), 2016.0 vs (ν CO, a₁), 1887.7 vs (ν CO, e), 1574.2 m (δ NH₂), 1471.2 m (δ CH₂), 1393.0 m (δ CH₃), 1375.7 m (δ CH₃), 1236.4 w, 1181.9 m, 1131.1 m, 1104.9 m, 1060.0 s (ν C-O), 981.4 w, 767.0 w, 656.4 m, 560.0 m, 528.8 s.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2015.3 s (ν CO, a₁), 1892.8 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) *m/z* (%): 716.6 (3) [M⁺], 688.6 (4) [M⁺-CO], 660.6 (3) [M⁺-2 CO], 604.6 (6) [M⁺-4 CO], 576.5 (3) [M⁺-5 CO].-

$C_{14}H_{20}N_2O_8Re_2$	(716.74 g/mol)		
Ber. (%):	C 23.46	H 2.81	N 3.91
Gef. (%):	C 27.30	H 4.03	N 4.54.

3.8.3 Cisoid-substituierte Zweikern-Komplexe

3.8.3.1 *cis-Bis*[$\{\mu_2-O(\eta^2-N,O)-8\text{-chinolinyloxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (72)

123.6 mg (0.364 mmol) **40** in 10 ml Octan

52.8 mg (0.364 mmol) 8-Hydroxychinolin.

Ausbeute: 146 mg (97%), hellgelbes Pulver.-

Schmelzpunkt: $>270^\circ\text{C}$.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.86 (dd, 3J = 8.39 Hz, 3J = 4.90 Hz, 2 H, 3-Ar-H), 6.97 (dd, 3J = 8.24 Hz, 4J = 1.19 Hz, 2 H, 7-Ar-H), 7.39 (dd, 3J = 7.79 Hz, 4J = 1.19 Hz, 2 H, 5-Ar-H), 7.52 (dd, 3J = 8.01 Hz, 3J = 7.87 Hz, 2 H, 6-Ar-H), 7.79 (dd, 3J = 8.46 Hz, 4J = 1.41 Hz, 2 H, 4-Ar-H), 7.94 (dd, 3J = 4.90 Hz, 4J = 1.33 Hz, 2 H, 2-Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_2Cl_2): δ = 118.36 (7-Ar-C), 118.62 (5-Ar-C), 128.58 (4a-Ar-C_q), 129.15 (6-Ar-C), 137.85 (4-Ar-C), 141.36 (8a-Ar-C_q), 151.20 (2-Ar-C), 164.56 (8-Ar-C), 194.76 (CO), 196.35 (CO), 198.78 (CO).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3013.8 w (v Ar-H), 3062.5 w (v Ar-H), 2034.5 m (v CO), 2018.0 vs (v CO), 1901.5 vs (v CO), 1610.8 m (v C=C), 1581.6 vs (v C=C), 1501.9 vs (v C=C), 1466.2 vs (δ CH₂), 1379.1 vs, 1313.6 vs, 1259.8 vs, 1104.0 s, 827.8 vs, 783.5 s, 761.6 vs, 746.0 s, 654.7 m, 640.3 w, 614.9 m, 598.7 m, 520.9 m, 507.7 m, 420.6 m.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2037.1 vs (v CO), 2020.8 vs (v CO), 1932.5 s (v CO), 1901.8 vs (v CO).-

MS (DEI) m/z (%): 828.0 (50) [M^+], 800.0 (11) [M^+-CO], 772.0 (34) [M^+-2CO], 744.0 (80) [M^+-3CO], 716.0 (9) [M^+-4CO], 688.0 (11) [M^+-5CO], 660.0 (58) [M^+-6CO], 415.0 (73) [$\text{M}/2^+$], 387.0 (100) [$\text{M}/2^+-\text{CO}$], 359.0 (74) [$\text{M}/2^+-2\text{CO}$], 331.0 (74) [$\text{M}/2^+-3\text{CO}$].-

UV/VIS (Aceton):	$\lambda[\text{nm}] = 428 \text{ nm.}$ -		
UV/VIS (CHCl_3):	$\lambda[\text{nm}] = 247 (A = 1.2393), 372 (A = 0.2413).$ -		
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}$	(828.79 g/mol)		
Ber. (%):	C 34.78	H 1.46	N 3.38
Gef. (%):	C 34.83	H 2.60	N 3.45.

3.8.3.2 *cis*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-4-acridinyloxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (73)

64.9 mg (0.191 mmol) **40** in 15 ml Octan und
35.1 mg (0.180 mmol) 4-Hydroxyacridin.

Ausbeute: 166.3 mg (86%), oranges Pulver.-

Schmelzbereich: $>250^\circ\text{C}$ (Zers.).-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.75$ (d, 2 H, $^3J = 8.02$ Hz, 3-Ar-H), 7.18 (dd, 2 H, $^3J = 8.34$ Hz, $^3J = 7.58$ Hz, 2-Ar-H), 7.47 (d, 2 H, $^3J = 7.47$ Hz, 1-Ar-H), 7.57 (dd, 2 H, $^3J = 7.47$ Hz, $^4J = 1.10$ Hz, 7-Ar-H), 7.68-7.72 (m, 4 H, 6-Ar-H, 8-Ar-H), 8.23 (s, 2 H, 9-Ar-H), 8.27 (d, 2 H, $^3J = 9.67$ Hz, 5-Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$): $\delta = 112.17$ (3-Ar-C), 112.71 (2-Ar-C), 115.05 (1-Ar-C), 115.47 (8a-Ar-C_q), 126.63 (7-Ar-C), 128.48 (8-Ar-C), 130.20 (6-Ar-C, 5-Ar-C), 130.70 (9a-Ar-C_q), 133.33 (4b-Ar-C_q), 141.78 (4a-Ar-C_q), 148.07 (9-Ar-C), 170.19 (4-Ar-C), 197.15 (C=O), 198.29 (C=O), 200.16 (C=O).-

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3063 w (ν Ar-H), 2030 vs (ν CO, a₁), 2013 vs (ν CO, a₁), 1938 vs (ν CO, e), 1905 vs (ν CO, e), 1624 m (ν C=N), 1613 m (ν C=C), 1520 s, 1462 vs (δ CH₂), 1266 m, 1147 s (ν C-O), 1075 m, 766 s (γ Ar), 741 s (γ Ar), 644 m, 580 m, 528 m, 352 w.-

IR (CH_2Cl_2) $[\text{cm}^{-1}]$: 2035 s (ν CO), 2020 s (ν CO), 1929 s (ν CO), 1907 vs (ν CO).-

MS (DEI) m/z (%): 928.2 (13) [M^+], 900.2 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 872.2 (4) [$\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$], 844.2 (1) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 816.2 (8) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 788.2 (3) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 758.2 (14) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO} - 2 \text{ H}$], 465.2 (100) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H}$], 437.2 (68) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H} - \text{CO}$], 409.2 (71) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H} - 2 \text{ CO}$], 381.2 (93) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H} - 3 \text{ CO}$].-

UV/VIS (Aceton):	λ [nm] = 520 (A = 0.2399).-		
UV/VIS (CHCl ₃):	λ [nm] = 246 (A = 0.9429), 296 (A = 1.0620), 512 (A = 0.1146).-		
C ₃₂ H ₁₆ N ₂ O ₈ Re ₂	(928.90 g/mol)		
Ber. (%):	C 41.38	H 1.74	N 3.02
Gef. (%):	C 41.36	H 1.48	N 2.83.

3.8.4 Unterschiedlich große Ringsysteme

3.8.4.1 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (74)

100.3 mg (0.296 mmol) **40** in 15 ml Octan und
16.9 μ l (0.280 mmol) 2-Aminoethanol.

Ausbeute: 76.2 mg (78%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: >255°C (Zers.).-

¹H-NMR (399.78 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 2.35 (br, 2 H, NH₂), 2.61 (br, 2 H, NH₂), 3.47-3.55 (m, 2 H, HCH-NH₂), 3.96-4.03 (m, 2 H, HCH-NH₂), 4.22-4.45 (m, 4 H, O-CH₂).-

¹³C{¹H}-NMR (100.54 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 55.48 (NH₂-CH₂), 77.82 (O-CH₂), 196.39 (CO), 196.68 (CO), 199.62 (CO).-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3350 m (v NH₂), 3286 w (v NH₂), 3134 w, 2870 w (v CH₂), 2007 vs (v CO, a₁), 1892 vs (v CO, e), 1874 vs (v CO, e), 1585 m (δ NH₂), 1466 w (δ CH₂), 1129 w, 1040 m, 650 w, 532 w, 499 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2010 vs (v CO, a₁), 1896 vs (v CO, e).-

MS (DEI) *m/z* (%): 739.9 (14) [M⁺ +2 ki], 711.9 (13) [M⁺ +2 ki -CO], 699.9 (46) [M⁺ +1 ki], 683.9 (11) [M⁺ +2 ki -2 CO], 671.9 (39) [M⁺ +1 ki -CO], 659.9 (44) [M⁺], 643.9 (21) [M⁺ +1 ki -2 CO], 631.9 (34) [M⁺-CO], 615.9 (10) [M⁺ +1 ki -3 CO], 603.9 (17) [M⁺-2 CO], 587.9 (57) [M⁺ +1 ki -4 CO], 575.9 (13) [M⁺-3 CO], 559.9 (20) [M⁺ +1 ki -5 CO], 548.0 (46) [M⁺-4 CO], 532.0 (11) [M⁺ +1 ki -6 CO], 520.0 (19) [M⁺-5 CO].-

$C_{10}H_{12}N_2O_8Re_2$:	(660.61 g/mol)		
Ber. (%):	C 18.18	H 1.83	N 4.24
Gef. (%):	C 24.06	H 3.21	N 5.30.

3.8.4.2 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(6)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclohexan] (75)

102.7 mg (0.303 mmol) **40** in 15 ml Octan und
23.0 μ l (0.303 mmol) 3-Amino-propan-1-ol.

Ausbeute: 101 mg (97%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers.>275°C

1H -NMR (270.17 MHz, $[D_6]$ -Aceton): δ = 1.76 (d, J = 15.44 Hz, 2 H, H_{NH}), 2.69-2.88 (m, 4 H, O-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 3.24-3.41 (m, 2 H, HCH-NH₂), 3.77-3.85 (m, 2 H, HCH-NH₂), 3.87-4.04 (m, 4 H, O-CH₂), 4.97 (d, J = 9.72 Hz, 2 H, H_{NH}).-

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.94 MHz, $[D_6]$ -Aceton): δ = 30.92 (O-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 45.88 (CH₂-NH₂), 77.98 (O-CH₂).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3343 vs (ν NH), 3285 m (ν NH), 2973 m (ν CH₂), 2943 m (ν CH₂), 2919 m (ν CH₂), 2892 m (ν CH₂), 2865 s (ν CH₂), 2001 vs (ν CO, a₁), 1857 vs (ν CO, e), 1586 s (δ NH), 1573 s (δ NH), 1471 s (CH₂), 1437 m, 1395 w, 1368 m, 1306 w, 1279 m, 1261 m, 1175 m, 1158 s, 1063 s, 1037 s, 937 m, 893 m, 810 w, 683 w, 654 m, 630 m, 558 s, 534 s, 521 s, 502 s, 493 s, 350 m, 310 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 2006 vs (ν CO, a₁), 1892 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 688.1 (100) [M^+], 660.2 (66) [M^+ -CO], 632.2 (65) [M^+ -2 CO], 604.2 (21) [M^+ -3 CO], 576.2 (67) [M^+ -4 CO], 548.2 (21) [M^+ -5 CO], 458.1 (16), 445.1 (13), 315.2 (17), 288.2 (7).-

$C_{12}H_{16}N_2O_8Re_2$	(688.66 g/mol)		
Ber. (%):	C 20.93	H 2.34	N 4.07
Gef. (%):	C 21.23	H 3.00	N 4.05.

3.8.4.3 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(7)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cycloheptan] (76)

125.4 mg (0.370 mmol) **40** in 15 ml Octan und

31.0 μ l (0.337 mmol) 4-Amino-butan-1-ol.

Ausbeute: 110.3 mg (91%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: Zers. >255°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.78-1.82 (m, 8H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 3.07-3.18 (m, 2H, CH₂-NH₂), 3.64-3.73 (m, 2H, CH₂-NH₂), 3.87-4.24 (m, 4H, O-CH₂).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 28.56 (O-CH₂-CH₂), 32.48 (CH₂-CH₂-NH₂), 47.57 (NH₂-CH₂), 81.01 (O-CH₂).-

IR (Nujol) $[\text{cm}^{-1}]$: 3329 s (ν NH), 3278 m (ν NH), 2000 vs (ν CO, a₁), 1869 vs (ν CO, e), 1580 m (δ NH), 1173 m, 1155 m, 1074 m, 1059 m, 1003 s, 950 w, 879 w, 722 w, 647 w, 615 w, 583 w, 552 m, 535 m, 504 w.-

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3330 vs (ν NH), 3279 s (ν NH), 2951 s (ν CH₂), 2872 s (ν CH₂), 2000 vs (ν CO, a₁), 1891 vs (ν CO, e), 1869 vs (ν CO, e), 1854 vs (ν CO, e), 1580 s (δ NH), 1463 s (δ CH₂), 1457 s (δ CH₂), 1437 s (δ CH₂), 1375 s, 1362 m, 1294 m, 1252 m, 1233 w, 1173 s, 1155 s, 1074 s, 1060 s, 1003 s, 950 w, 879 w, 647 m, 616 w, 582 m, 552 s, 535 s, 504 s, 486 m.-

IR (CH₂Cl₂) $[\text{cm}^{-1}]$: 2006 vs (ν CO, a₁), 1890 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 716.0 (93) $[\text{M}^+]$, 688.0 (100) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 660.0 (47) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 632.0 (37) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 604 (22) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 576.0 (15) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 358.0 (11) $[\text{M}^+ / 2]$, 329.1 (11) $[\text{M}^+ / 2 - \text{H} - \text{CO}]$, 301.1 (8) $[\text{M}^+ / 2 - \text{H} - 2 \text{CO}]$, 271.1 (6).-

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (716.74 g/mol)

Ber. (%): C 23.46 H 2.81 N 3.91

Gef. (%): C 23.79 H 2.62 N 3.95.

3.8.4.4 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(8)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclooctan] (77)

121.8 mg (0.359 mmol) **40** in 15 ml Octan und

37.1 μ l (0.359 mmol) 5-Amino-pentan-1-ol.

Ausbeute: 130 mg (97%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers.>250°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 1.23-1.46 (m, 8H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 1.49-1.62 (m, 4H, CH₂-CH₂-NH₂), 2.74 (br, 4H, CH₂-NH₂), 3.34-3.44 (m, 4H, O-CH₂), 3.76 (br, 2H, HNH), 4.01 (br, 2H, HNH).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.93 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 22.65, 22.84 (O-CH₂-CH₂-CH₂), 32.16 (O-CH₂-CH₂), 32.36 (CH₂-CH₂-NH₂), 41.26 (NH₂-CH₂), 60.46, 60.64 (O-CH₂).-

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3326 m (ν NH₂), 3274 w (ν NH₂), 2932 m (CH₂), 2857 m (CH₂), 2006 vs (ν CO, a₁), 1869 vs (ν CO, e), 1583 m (δ NH₂), 1467 m (δ CH₂), 1378 m, 1143 w, 1053 s, 889 w, 735 w, 650 w, 513 m.-

IR (CH₂Cl₂) $[\text{cm}^{-1}]$: 2004 vs (ν CO, a₁), 1852 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 744.3 (10) $[\text{M}^+]$, 716.3 (16) $[\text{M}^+-\text{CO}]$, 688.2 (7) $[\text{M}^+-2 \text{CO}]$, 660.2 (4) $[\text{M}^+-3 \text{CO}]$, 632.3 (3) $[\text{M}^+-4 \text{CO}]$, 613.2 (6), 604.2 (2) $[\text{M}^+-5 \text{CO}]$, 583.1 (5), 527.2 (4), 469.2 (4), 441.1 (2).-

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (744.79 g/mol)

Ber. (%): C 25.80 H 3.25 N 3.76

Gef. (%): C 26.90 H 3.24 N 3.97.

3.8.4.5 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-amino-phenoxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (78)

174.7 mg (0.515 mmol) **40** in 10 ml Octan und

56.2 mg (0.515 mmol) 2-Amino-phenol.

Ausbeute: 170 mg (87%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: >290°C (Zers.).-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.20$ (d, $^2J = 12.96$ Hz, 2 H, NH_2), 4.70 (d, $^2J = 13.18$ Hz, 2 H, NH_2), 6.83 (ddd, $^3J = 7.69$ Hz, $^3J = 7.58$ Hz, $^4J = 1.21$ Hz, 2 H, 5-Ar-H), 7.02 (dd, $^3J = 7.91$ Hz, $^4J = 1.21$ Hz, 2 H, 3-Ar-H), 7.09 (dd, $^3J = 8.24$ Hz, $^4J = 1.21$ Hz, 2 H, 6-Ar-H), 7.31 (ddd, $^3J = 8.57$ Hz, $^4J = 1.43$ Hz, 2 H, 4-Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 121.39$ (3-Ar-C), 121.41 (6-Ar-C), 126.04 (5-Ar-C), 129.27 (2-Ar-C), 130.55 (4-Ar-C), 161.66 (1-Ar-C).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3333.5 m (v NH_2), 3260.2 w (v NH_2), 2019.4 vs (v CO, a_1), 1903.2 vs (v CO, e), 1605.2 m (v C=C), 1567.1 m (v C=C), 1485.0 vs (v C=C), 1453.2 m (δ CH_2), 1281.0 s, 1264.1 s, 1241.0 s, 1120.9 s (v C-O), 1087.3 w, 1028.9 w, 932.3 w, 868.7 w, 759.0 s (γ Ar), 644.1 w, 622.3 w, 517.1 m, 437.9 w.-

IR (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]: 2023.8 vs (v CO, a_1), 1901.7 vs (v CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 756.6 (33) [M^+], 728.6 (12) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 700.5 (2) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 672.5 (21) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 647.5 (12) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$], 619.5 (13) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$], 586.5 (20), 380.4 (74) [$\text{M}^+ / 2 + \text{H}$], 351.4 (28) [$\text{M}^+ / 2 - \text{CO}$], 323.4 (27) [$\text{M}^+ / 2 - 2 \text{CO}$], 295.4 (27) [$\text{M}^+ / 2 - 3 \text{CO}$], 267.4 (10), 239.3 (4).-

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (756.72 g/mol)

Ber. (%): C 28.57 H 1.60 N 3.70

Gef. (%): C 29.90 H 1.83 N 3.99.

3.8.4.6 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-amino-phenylmethoxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (79)

134.8 mg (0.397 mmol) **40** in 10 ml Octan und

48.9 mg (0.397 mmol) 2-Amino-benzylalkohol.

Ausbeute: 127 mg (82%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: $>270^\circ\text{C}$.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): $\delta = 4.90$ (d, $^2J = 15.98$ Hz, 2 H, O-HCH), 5.34 (d, $^2J = 15.93$ Hz, 2 H, O-HCH), 7.12 (d, $^3J = 7.36$ Hz, 2 H, 6-Ar-H), 7.25 (dd, $^3J = 7.25$ Hz, 2 H, 4-Ar-H), 7.30 (dd, $^3J = 7.52$ Hz, 2 H, 5-Ar-H), 7.52 (dd, $^3J = 7.74$ Hz, $^4J = 0.93$ Hz, 2 H, 3-Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 80.84$ (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 127.27 (6-Ar- $\underline{\text{C}}$), 127.76 (4-Ar- $\underline{\text{C}}$), 127.96 (3-Ar- $\underline{\text{C}}$), 128.10 (5-Ar- $\underline{\text{C}}$), 137.47 (2-Ar- $\underline{\text{C}}_q$), 137.89 (1-Ar- $\underline{\text{C}}_q$), 196.16 (CO), 197.25 (CO), 197.57 (CO).-

IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3318.8 vs (ν NH_2), 3245.6 m (ν NH_2), 3077.1 w (ν Ar-H), 2908.7 w (ν CH_2), 2879.4 w (ν CH_2), 2835.4 m (ν CH_2), 2011.2 vs (ν CO, a_1), 1881.4 vs (ν CO, e), 1614.8 m (δ NH_2), 1594.1 m (ν C=C), 1565.0 s (ν C=C), 1500.2 s (ν C=C), 1450.2 (δ CH_2), 1367.8 m, 1312.3 w, 1282.9 w, 1195.0 m, 1093.9 s (ν C-O), 1075.1 s (ν C-O), 1041.0 s, 940.1 w, 855.5 w, 750.9 s (γ Ar), 617.8 m, 532.9 s, 506.7 s, 435.8 m.-

IR (CH_2Cl_2) $[\text{cm}^{-1}]$: 2013.3 vs (ν CO, a_1), 1899.8 vs (ν CO, e), 1867.3 vs (ν CO, e).-

MS (DEI) m/z (%): 783.9 (16) $[\text{M}^+]$, 755.9 (9) $[\text{M}^+-\text{CO}]$, 728.0 (2) $[\text{M}^+-2\text{CO}]$, 699.9 (2) $[\text{M}^+-3\text{CO}]$, 394.0 (2) $[\text{M}^+/2]$.-

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (784.77 g/mol)

Ber. (%): C 30.61 H 2.05 N 3.57

Gef. (%): C 31.38 H 2.08 N 3.52.

3.8.5 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-amino-thiophenoxy}\}$ tricarbonylrhenium(I)] (80)

192.8 mg (0.568 mmol) **40** in 10 ml Octan

163.0 mg (1.302 mmol) 2-Aminothiophenol.

Ausbeute: 109 mg (24%), farbloses Pulver.-

Schmelzpunkt: Zers. $>285^\circ\text{C}$.-

^1H -NMR (270.17 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 4.47$ (br, 2 H, $\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}_2$), 4.51 (br, 2 H, $\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}_2$), 7.05 (d, $^3J = 3.71$ Hz, 2 H, 3-Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.18 (ddd, $^3J = 7.42$ Hz, $^4J = 1.89$ Hz, 2 H, 5-Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.29-7.44 (m, 2 H, 4-Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.65 (dd, $^3J = 7.12$ Hz, $^4J = 2.00$ Hz, 2 H, 6-Ar- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 126.24$ (1-Ar- $\underline{\text{C}}$), 126.74 (3-Ar- $\underline{\text{C}}$), 128.05 (5-Ar- $\underline{\text{C}}$), 128.62 (4-Ar- $\underline{\text{C}}$), 131.52 (2-Ar- $\underline{\text{C}}$), 133.34 (6-Ar- $\underline{\text{C}}$).-

IR (KBr):	ν [cm^{-1}] = 3304.2 m (ν NH ₂), 3252.9 w (ν NH ₂), 3165.0 w (ν Ar-H), 3128.4 w (ν Ar-H), 3099.1 w (ν Ar-H), 2011.9 vs (ν CO, a ₁), 1904.6 vs (ν CO, e), 1884.4 vs (ν CO, e), 1617.1 w (ν C=C), 1596.7 s (δ NH ₂), 1561.9 s (ν C=C), 1472.0 s (δ CH ₂), 1442.0 w, 1298.0 w, 1271.9 w, 1139.5 w, 1121.7 m (ν C-O), 1057.7 w, 1036.7 w, 945.3 w, 868.7 w, 753.0 s (γ Ar), 654.7 w, 628.7 m, 513.8 m, 477.8 m, 438.4 m.-			
IR (CH ₂ Cl ₂):	ν [cm^{-1}] = 2024.8 vs (ν CO), 1916.4 sh (ν CO), 1908.1 vs (ν CO), 1871.3 vs (ν CO).-			
MS (DEI) m/z (%):	788.0 (27) [M ⁺], 760.0 (34) [M ⁺ -CO], 732.0 (15) [M ⁺ -2 CO], 704.0 (22) [M ⁺ -3 CO], 676.0 (35) [M ⁺ -4 CO], 648.0 (31) [M ⁺ -5 CO], 620.0 (62) [M ⁺ -6 CO].-			
C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ Re ₂ S ₂	(788.86 g/mol)			
Ber. (%):	C 27.41	H 1.53	N 3.55	S 8.13
Gef. (%):	C 27.45	H 1.49	N 3.48	S 8.22.

3.8.6 Folgereaktionen am koordinierten Liganden: Ketiminbildung

Da die Ketimin-Komplexe nahezu unlöslich in gängigen Solventien sind und sich nur wenig von den NH₂-funktionellen Edukten unterscheiden, wurde zum Teil auf eine vollständige spektroskopische Charakterisierung verzichtet. Die Verbindungen sind meist durch Einkristallstrukturanalysen eindeutig charakterisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8:

Der NH₂-funktionelle tricyclische Rhenium-Zweikern-Komplex (**70**, **74**, **78** bzw. **79**) wird in wenig Keton gelöst und mehrere Tage bei RT gerührt. Das metallorganische Ketimin scheidet sich langsam aus der Lösung ab, wird abgetrennt, mit wenig Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet.

3.8.6.1 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (81)

52.8 mg (0.077 mmol) **70** in 2 ml Aceton.

Schmelzpunkt: >250°C.

C₁₈H₂₄N₂O₈Re₂ (768.81 g/mol)

3.8.6.2 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylpropyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (82)

74.2 mg (0.108 mmol) **70** in 3 ml 2-Butanon.

Schmelzpunkt: >250°C.-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2981.9 m (v CH₂), 2923.3 w (v CH₂), 2879.4 w (v CH₂), 2004.7 vs (v CO, a₁), 1882.6 vs (v CO, e), 1443.0 s (δ CH₂), 1372.9 s (δ CH₃), 1318.4 w, 1138.3 s, 1121.8 m, 1077.5 s (v C-O), 1014.6 m, 982.9 w, 924.4 w, 853.2 m, 750.1 w, 645.7 m, 598.5 s, 538.8 m, 511.6 m, 382.2 m.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2005.3 vs (v CO, a₁), 1890.1 vs (v CO, e).-

MS (DEI) *m/z* (%): 796.1 (40) [M⁺], 768.1 (47) [M⁺-CO], 740.1 (38) [M⁺-2 CO], 710.1 (24) [M⁺-3 CO], 684.1 (41) [M⁺-4 CO], 656.1 (16) [M⁺-5 CO], 628.1 (8) [M⁺-6 CO], 398.1 (5) [M⁺/2], 369.1 (53) [M⁺/2-CO-H].-

C₂₀H₂₈N₂O₈Re₂ (796.87 g/mol)

3.8.6.3 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-(1-ethylpropyliden)-3-methyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (83)

157.7 mg (0.229 mmol) **70** in 5 ml 3-Pentanon.

Schmelzpunkt: >250°C.-

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2981.9 m (v CH₂), 2938.0 w (v CH₂), 2879.4 w (v CH₂), 2006.4 vs (v CO, a₁), 1884.9 vs (v CO, e), 1458.9 s (δ CH₂), 1377.2 s (δ CH₃), 1175.0 m, 1124.9 s, 1078.0 s, 1052.8 m, 1012.2 s, 922.3 m, 853.9 w, 647.4 s, 600.1 s, 528.4 s, 510.9 s, 479.6 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2037.0 w, 2020.7 m, 2005.6 vs (v CO, a₁), 1891.3 vs (v CO, e).-

MS (DEI) *m/z* (%): 824.1 (5) [M⁺], 796.0 (9) [M⁺-CO], 768.1 (9) [M⁺-2 CO], 756.0 (23) [M₁⁺], 740.1 (8) [M⁺-3 CO], 728.0 (46) [M₁⁺-CO], 712.1 (10) [M⁺-4 CO], 700.0 (34) [M₁⁺-2 CO], 687.9 (54) [E⁺], 684.0 (9) [M⁺-5 CO], 672.0 (25) [M₁⁺-3 CO], 660.0 (69) [E⁺-CO], 644.1 (42) [M₁⁺-4 CO], 632.0 (31) [E⁺-2 CO], 616.0 (40) [M₁⁺-5 CO], 604.0 (52) [E⁺-3 CO], 576.0 (51) [E⁺-4 CO], 548.0 (26) [E⁺-5 CO].-

C₂₂H₃₂N₂O₈Re₂ (824.92 g/mol)

3.8.6.4 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (86)

88.5 mg (0.134 mmol) **74** in 2 ml Aceton.

Schmelzpunkt: >270°C.-

MS (DEI) *m/z* (%): 739.9 (63) [M⁺], 711.9 (57) [M⁺-CO], 683.8 (48) [M⁺-2 CO], 655.8 (10) [M⁺-3 CO], 627.9 (77) [M⁺-4 CO], 599.9 (31) [M⁺-5 CO], 571.9 (19) [M⁺-6 CO].-

C₁₆H₂₀N₂O₈Re₂ (740.76 g/mol)

3.8.6.5 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-(1-methylethylidenamino)phenoxy}\}$ tricarbonylrhenium(I)] (87)

132.7 mg (0.175 mmol) **78** in 4 ml Aceton.

Schmelzpunkt: >270°C.-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3069.8 w (v Ar-H), 3025.9 w (v Ar-H), 2967.3 w (v CH₂), 2930.7 w (v CH₂), 2864.7 w (v CH₂), 2527.8 w, 2410.6 w, 2019.4 vs (v CO, a₁), 1893.1 vs (v CO, e), 1621.1 s (v C=N), 1586.4 s (v C=C), 1580.1 s (v C=C), 1473.1 s (δ CH₂), 1454.4 m (δ CH₂), 1369.9 s (v CH₃), 1300.2 w, 1275.9 w, 1251.4 s, 1231.6 s, 1153.3 m (v C-O), 1111.6 m, 1077.6 m, 1031.6 m, 937.3 w, 871.5 m, 821.3 m, 762.8 s (γ Ar), 740.2 m, 646.9 m, 591.6 m, 522.4 s, 426.2 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 2019 vs (v CO, a₁), 1909 vs (v CO, e), 1605 s (v C=N).-

RAMAN [cm^{-1}]: 3070 (v Ar-H), 3028 (v Ar-H), 2983 (v CH₂), 2927 (v CH₂), 2023 (v CO, a₁), 1894, 1880, (v CO, e), 1621 (v C=C), 1586 (v C=C), 1473 (δ CH₂), 1425, 1377 (v CH₃), 1238, 1181, 1154, 1032, 865, 829, 762, 741, 644, 549, 521, 492, 365, 341, 241, 143, 129, 116, 102.-

MS (DEI) *m/z* (%): 836.8 (100) [M⁺], 808.7 (53) [M⁺-CO], 780.7 (3) [M⁺-2 CO], 752.8 (47) [M⁺-3 CO], 724.8 (31) [M⁺-4 CO], 696.7 (9) [M⁺-5 CO], 668.7 (16) [M⁺-6 CO], 419.5 (45) [M⁺/2+H], 391.5 (35) [M⁺/2+H-CO].-

C₂₄H₂₀N₂O₈Re₂ (836.85 g/mol)

Ber. (%): C 34.45 H 2.41 N 3.35

Gef. (%): C 35.03 H 2.55 N 3.36.

3.8.6.6 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-(1-methylethylidenamino)phenylmethoxy}\}$ tricarboxyl-rhenium(I)] (88)

154.2 mg (0.196 mmol) **79** in 10 ml Aceton.

Schmelzpunkt: >270°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (864.90 g/mol)

3.8.7 Deprotonierung von **78** zum Dianion *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-amino-phenoxy}\}$ tricarboxyl-rhenium(I)]²⁻ 2 DBUH⁺ (**89**)

In einem Schlenkrohr löst man 50.7 mg (0.067 mmol) **78** in 15 ml CH_2Cl_2 , kühlt auf -78°C ab und versetzt mit 20.2 μl (0.134 mmol) DBU. Man lässt über Nacht auf RT erwärmen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und rührt zur Reinigung in Pentan. Die Pentanphase wird abgetrennt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50.7 mg (72%), farbloses Pulver.-

Schmelzbereich: 100-104°C.-

$^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.64 (br, 4 H, 4-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 1.69 (br, 12 H, 5,6,9-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 1.90 (br, 4 H, 3-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 2.52 (br, 4 H, 10-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 3.12 (br, 4 H, 2-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 3.36 (br, 4 H, 11-DBU- $\underline{\text{CH}_2}$), 4.68 (br, 2 H, N- $\underline{\text{H}}$), 6.50 (m, 2 H, 5-Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.60 (m, 2 H, 3-Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.95 (m, 2 H, 4-Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.06 (m, 2 H, 6-Ar- $\underline{\text{H}}$).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.05 (5-DBU- $\underline{\text{C}}$), 24.41 (4-DBU- $\underline{\text{C}}$), 27.11 (3-DBU- $\underline{\text{C}}$), 29.26 (6-DBU- $\underline{\text{C}}$), 32.98 (10-DBU- $\underline{\text{C}}$), 38.87 (9-DBU- $\underline{\text{C}}$), 48.79 (2-DBU- $\underline{\text{C}}$), 54.35 (11-DBU- $\underline{\text{C}}$), 114.51 (3-Ar- $\underline{\text{C}}$), 119.08 (6-Ar- $\underline{\text{C}}$), 123.77 (5-Ar- $\underline{\text{C}}$), 127.45 (2-Ar- $\underline{\text{C}}_q$), 128.36 (4-Ar- $\underline{\text{C}}$), 165.88 (7-DBU- $\underline{\text{C}}_q$).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3122 s (v NH), 3033 w (v Ar-H), 2936 m (v CH_2), 2859 w (v CH_2), 1995 s (v CO, a_1), 1976 s (v CO, a_1), 1854 vs (v CO, e), 1644 s (v C=N), 1602 m (v C=C), 1583 w (v C=C), 1485 s (δ CH_2), 1449 m,

1401 m, 1363 w, 1322 m, 1283 m, 1257 m, 1204 m, 1107 w, 1028 w, 982 w, 913 w, 870 w, 834 w, 748 m (γ Ar), 691 w, 657 w, 644 w, 615 w, 522 w, 504 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm⁻¹]: 2004.5 s (v CO, a₁), 1980.1 s (v CO, a₁), 1875.2 vs (v CO, e), 1644.5 s (v C=N).-

MS (FAB⁻) *m/z* (%): 754.8 (2) [M⁻], 698.0 (1) [M⁻-2CO], 545.0 (2).-

C₃₆H₄₄N₆O₈Re₂ (1061.19 g/mol)

Ber. (%): C 40.75 H 4.18 N 7.92

Gef. (%): C 40.79 H 4.16 N 9.26.

3.8.8 Umsetzung von **78** mit 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin zu μ_2 -(η^2 -NO)-4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin-bis[μ -chloro-tricarbonyl-rhenium(I)] (**90**)

Man löst 388.2 mg (0.513 mmol) **78** in 100 ml Toluol, versetzt mit 118.2 mg (0.787 mmol) *N,N*-Dimethyl-4-nitroso-anilin und 30.5 mg (0.229 mmol) Aluminiumchlorid und erhitzt zum Sieden. Bereits nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung tiefblau. Toluol wird i. Vak. entfernt, der fast schwarze Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule aufgetragen. Man trennt säulenchromatographisch mit Dichlormethan als mobile Phase. Das gewünschte Produkt lässt sich als erste Phase aus der Säule spülen; Dichlormethan wird i. Vak. entfernt. Man erhält einen golden schimmernden Feststoff von **90**. Durch Eindiffundieren von Pentan in eine Chloroformlösung von **90** erhält man golden schimmernde dichroitische Kristalle.

Ausbeute: 129 mg (33%), blau-rote dichroitische Kristalle.-

Schmelzbereich: 189 - 191°C (Zers.)

¹H-NMR (270.17 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.44 (s, 6 H, N-(CH₃)₂), 6.98 (dd, 1 H, ³*J* = 9.95 Hz, ⁴*J* = 3.04 Hz, *o*-Ar-H), 7.06 (dd, 1 H, ³*J* = 9.87 Hz, ⁴*J* = 2.45 Hz, *o*-Ar-H), 8.04 (dd, 1 H, ³*J* = 10.09 Hz, ⁴*J* = 2.60 Hz, *m*-Ar-H), 8.61 (dd, 1 H, ³*J* = 9.95 Hz, ⁴*J* = 2.67 Hz, *m*-Ar-H).-

¹H-NMR (399.78 MHz, [D₈]-THF): δ = 3.54 (s, 3 H, N-(CH₃)₂), 3.55 (s, 3 H, N-(CH₃)₂), 7.24 (dd, 1 H, ³*J* = 10.16 Hz, ⁴*J* = 2.64 Hz, *o*-Ar-H), 7.41 (dd, 1 H, ³*J* =

10.27 Hz, $^4J = 2.75$ Hz, *o*-Ar-H), 8.02 (dd, 1 H, $^3J = 10.22$ Hz, $^4J = 2.64$ Hz, *m*-Ar-H), 8.51 (dd, 1 H, $^3J = 10.22$ Hz, $^4J = 2.64$ Hz, *m*-Ar-H).-

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): $\delta = 30.62$ (CH₃-N-CH₃), 43.08 (CH₃-N-CH₃), 117.98 (*o*-Ar-C), 119.23 (*o*-Ar-C), 128.22 (*m*-Ar-C), 139.44 (*m*-Ar-C), 160.90 (Me₂N-Ar-C_q), 161.60 (ON-Ar-C_q), 191.84 (CO), 192.01 (CO), 195.26 (CO), 198.40 (CO).-

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3099.1 w (v Ar-H), 2938.0 w (v CH₂), 2857.4 w (v CH₂), 2732.9 w, 2039.8 vs (v CO, a₁), 2021.4 vs (v CO, a₁), 1904.3 vs (v CO, e), 1604.4 s (v NO), 1393.5 s (δ CH₃), 1331.1 s, 1170.7 vs, 1129.8 m, 930.9 w, 879.3 w, 833.7 m (γ Ar), 741.3 s, 644.3 w, 565.7 w, 518.2 w, 493.5 w, 465.8 w, 398.5 w.-

IR (CH₂Cl₂) [cm^{-1}]: 2041.4 s (v CO, a₁), 2024.0 vs (v CO, a₁), 1946.0 m (v CO, e), 1916.9 s (v CO, e), 1605.1 m (v NO).-

UV/VIS (CHCl₃): λ [nm] = 265 (A = 0.3234), 364 (A = 0.1048), 617 (A = 0.9901).-

MS (DEI) *m/z* (%): 762.5 (56) [M^+], 678.4 (9) [$\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$], 650.4 (62) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 622.4 (35) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 594.4 (29) [$\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$].-

C₁₄H₁₀Cl₂N₂O₇Re₂ (761.56 g/mol)

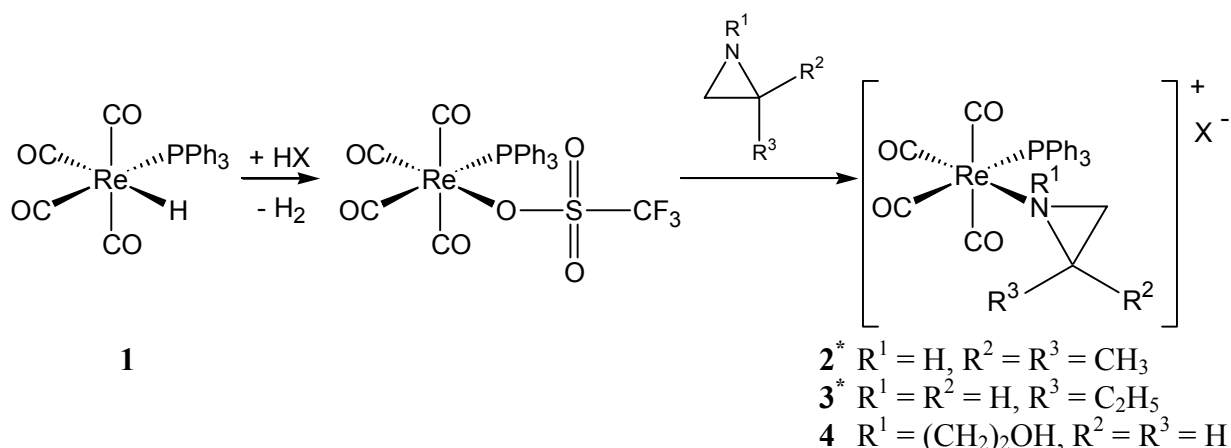
Ber. (%): C 22.08 H 1.32 N 3.68

Gef. (%): C 22.85 H 1.49 N 3.63.

4 Zusammenfassung

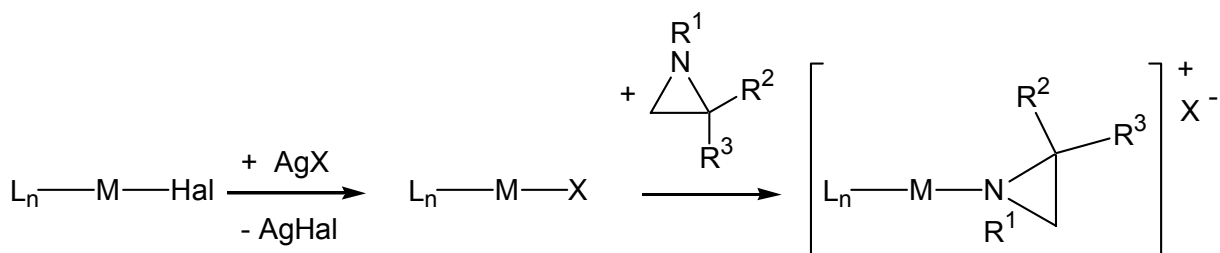
Aziridine repräsentieren als ringförmige *N*-Donoren sehr interessante Liganden in der metallorganischen Chemie. Ihre Reaktivität wird zum einen durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff und zum anderen durch die Ringspannung geprägt. So sind Komplexierungsreaktionen von intakten Aziridinen an Metallzentren über den Stickstoff sowie Ringöffnungsreaktionen möglich, die zu neuen cyclischen Ligandensystemen führen. Im Rahmen dieser Arbeit werden neue *Mono*- und *Bis*-Aziridin-Komplexe, aber auch Komplexe mit zweizähligen β -Aminoacyl- und cyclischen Heterocarben-Liganden hergestellt und zum Teil durch Einkristallstrukturanalysen (Verbindung mit * versehen) belegt.

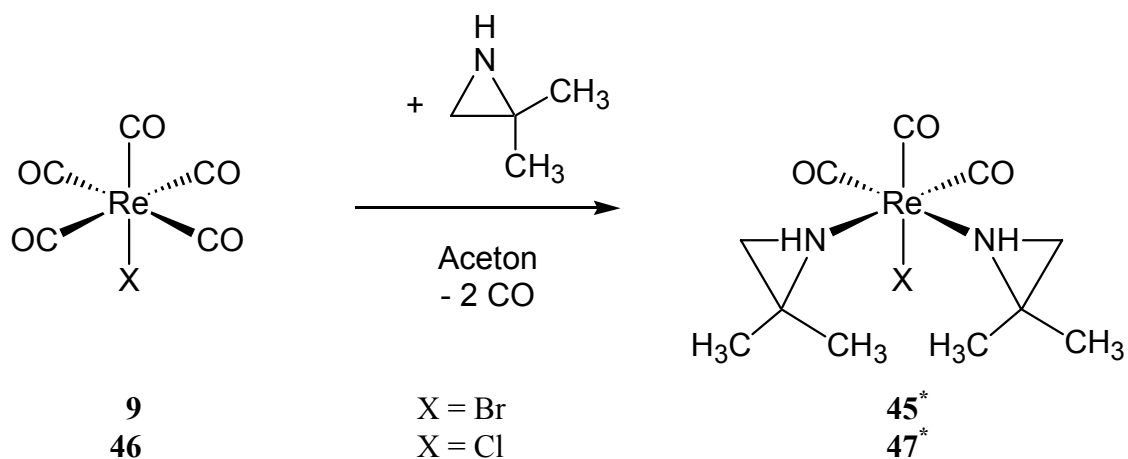
Der Zugang zu *Mono*-Aziridin-Komplexen erfolgt nach Protonierung von Hydrido-Komplexen mit schwach koordinierenden Säuren wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder HBF_4 ; dabei entsteht unter Wasserstoff-Abspaltung eine Lewis-saure Zwischenstufe, die Aziridine sofort addiert (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von *Mono*-Aziridin-Komplexen durch Deprotonierung

Analoge Lewis-Säuren lassen sich auch durch Dehalogenieren der Halogeno-Komplexe **5**, **9**, **11**, **16**, **21** und **25** mit Silbersalzen ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, BF_4^-) erzeugen, die ebenfalls Aziridine addieren (Schema 2).





Schema 7: Darstellung der Bis-Aziridin-Komplexe $\mathbf{45}^*$ und $\mathbf{47}^*$ aus $\text{XRe}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

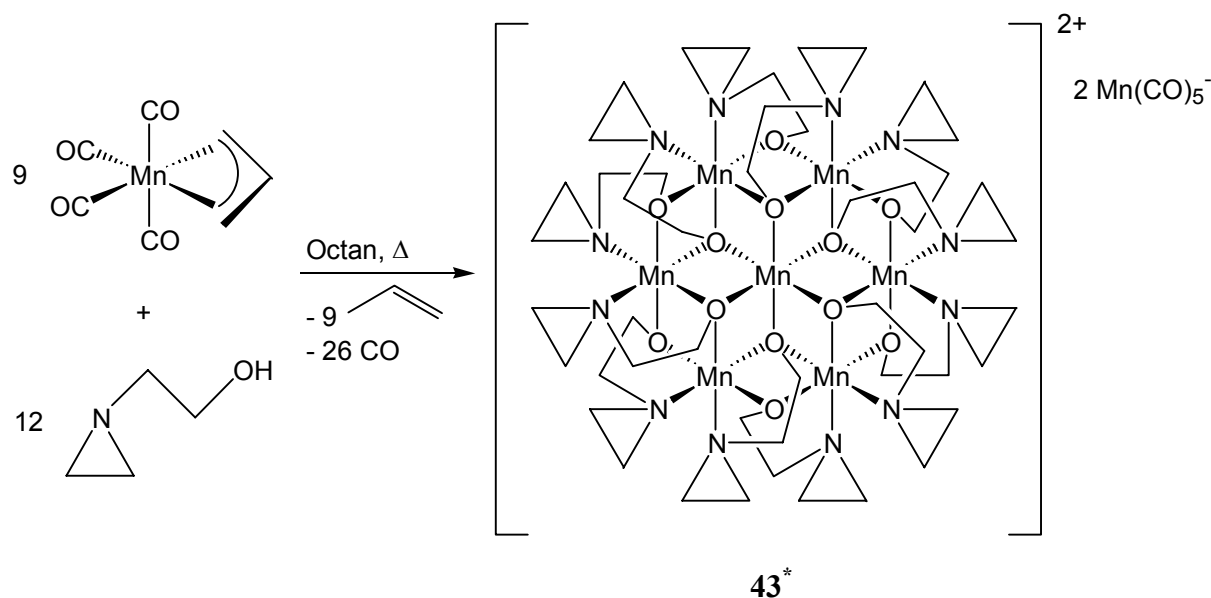
Durch die thermisch induzierte Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_4$ mit *N*-Hydroxyethylaziridin entsteht die ungewöhnliche 7-kernige Mangan-Verbindung $\mathbf{43}^*$ (Schema 8). Wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt sind an den sechs äußeren Mn-Atomen jeweils zwei Moleküle *N*-Hydroxyethylaziridin koordiniert. Die sechs Mangan-Ionen sind an das zentrale Mn(II) über μ_3 -*O*-Brücken koordiniert. Auffällig ist, dass *N*-Hydroxyethylaziridin hier als zweizähliger Ligand fungiert und über Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig drei Mangan-Zentren verknüpft.

Kupfer(II)- oder Silber(I)-salze lassen sich in einfacher Weise mit Aziridinen zur Reaktion bringen. Es bilden sich die Tetraaziridin- bzw. Diaziridin-Komplexe dieser Übergangsmetallionen (Schema 9).

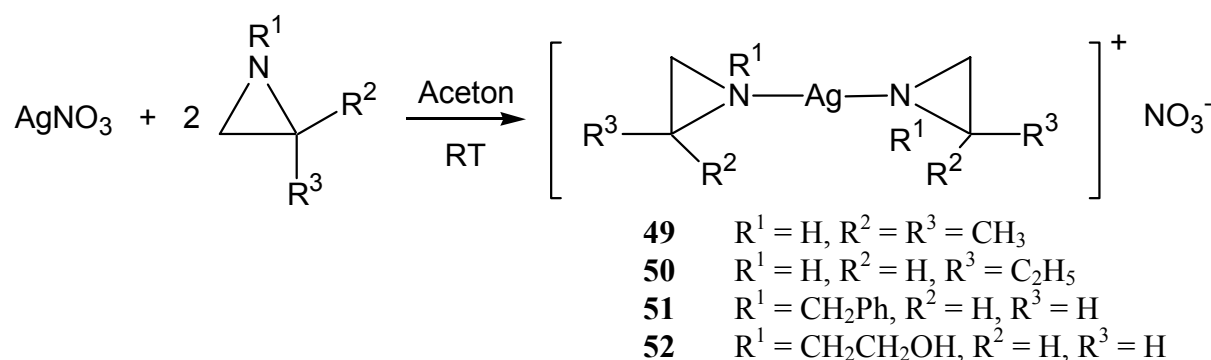
Auch die Ringspannung von Aziridinen lässt sich für komplexchemische Reaktionen ausnutzen. Durch Ringöffnung und anschließende „CO-Insertion“ entstehen nach Beck *et al.* β -Aminoacyl-Komplexe (M-C-Addition) bzw. cyclische Aminooxycarben-Komplexe (C-O-Addition).

Durch Reaktion der Hydrido-Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit Aziridinen gelangt man nach „CO-Insertion“ und Knüpfung einer neuen C-C-Bindung zu den β -Aminoacyl-Komplexen $\mathbf{54}$ - $\mathbf{56}$ sowie $\mathbf{58}$ und $\mathbf{59}$. Die einzelnen Teilschritte der Gesamtreaktion – Protonierung des Aziridins, nucleophile Substitution, „CO-Insertion“ unter Retention am wandernden C-Atom – könnten nach Schema 10 ablaufen. Die Reaktion wird durch Aziridine, die am *N*-Atom einen elektronenziehenden Rest tragen oder als Aziridinium-Ion vorliegen, begünstigt.

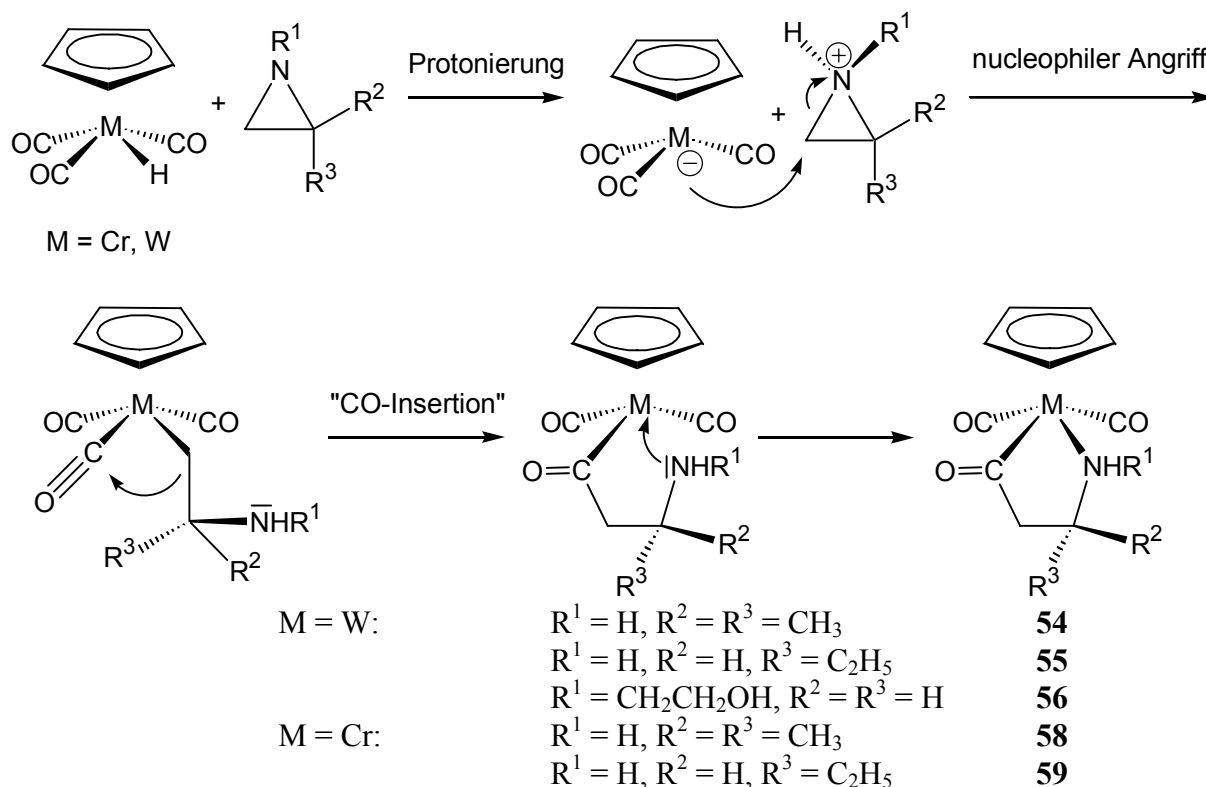
Dagegen liefert $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ bei geeigneten Reaktionsbedingungen eine interessante Variante der „CO-Insertion“; nach Ringöffnung erfolgt Addition an einen CO-Liganden, wobei die fünfgliedrigen cyclischen Aminooxycarbon-Komplexe **60**^{*} und **61**^{*} entstehen (Schema 11). Auch die Bildung der cyclischen Carben-Komplexe konnte mit Hilfe von zwei Einkristallstrukturanalysen eindeutig nachgewiesen werden.



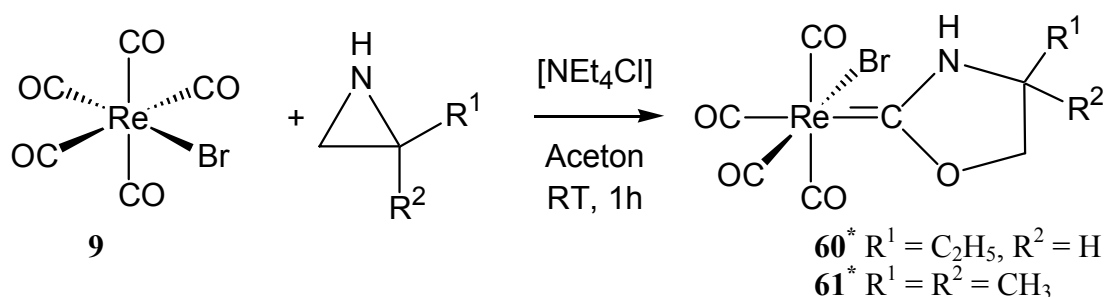
Schema 8: Darstellung des 7-kernigen Mangan(II)-Salzes **43**^{*} mit 2-Aziridinyl-ethoxy-Liganden



Schema 9: Darstellung der homoleptischen Diaziridin-Komplexe (**49** - **52**) von Ag(I)



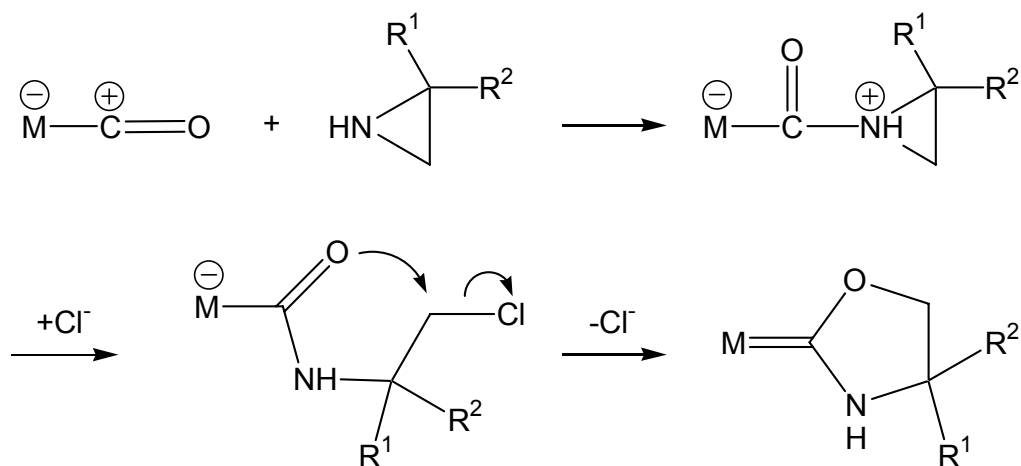
Schema 10: Darstellung von β -Aminoacyl-Komplexen (M-C-Addition) mit möglichem Reaktionsmechanismus



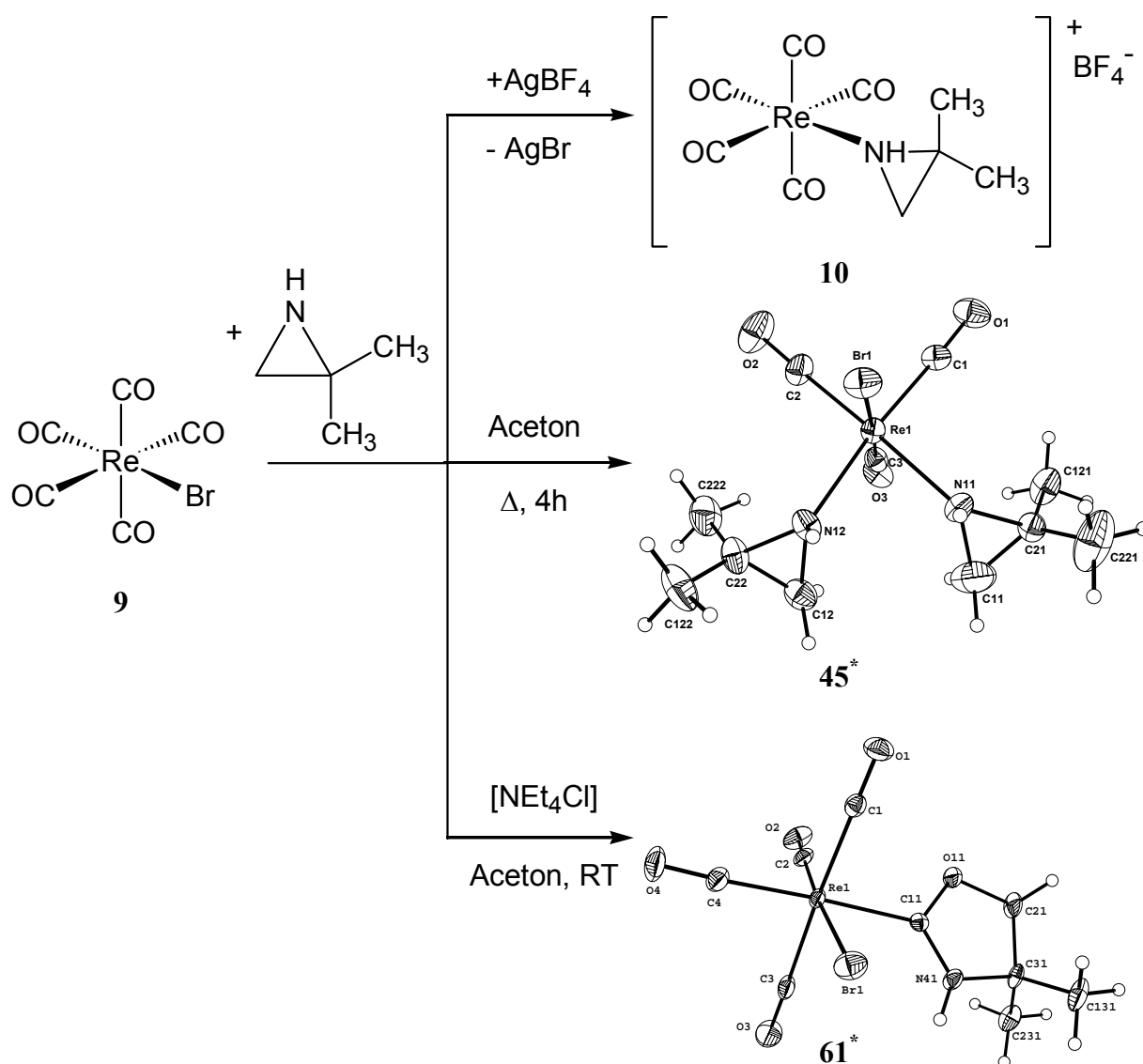
Schema 11: Darstellung von cyclischen Aminooxycarben-Komplexen (C-O-Addition)

Der Reaktionsmechanismus zur Bildung der cyclischen Carben-Komplexe könnte gemäß Schema 12 ablaufen.

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ist insofern ein interessantes Edukt in der Aziridin-Chemie, als es je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte liefert (Schema 13).

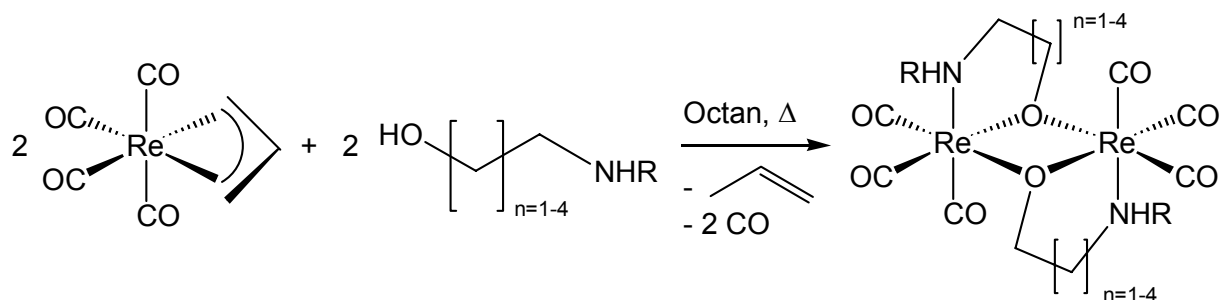


Schema 12: Möglicher Mechanismus zur Bildung der cyclischen Carben-Komplexe **60*** und **61*** (C-O-Addition)



Schema 13: Produkt-Variationen von **9** mit 2,2-Dimethylaziridin

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Reaktionen von Aminoalkoholen mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ zu tricyclischen, zweikernigen Rhenium-Komplexen sowie Folgereaktionen dieser Verbindungen beschrieben. Dabei werden der Einfluss der Substituenten am Stickstoff und die Variation der Ringgröße der gleichzeitig *chelatisierenden* und *verbrückenden* Liganden untersucht (Schema 14).



$n = 1$: R = H (**74**), Me (**64***), Et (**65***), ^tBu (**66***), Ph (**67***), Bz (**68***), Az (**69***)

$n = 2$: R = H (**75**)

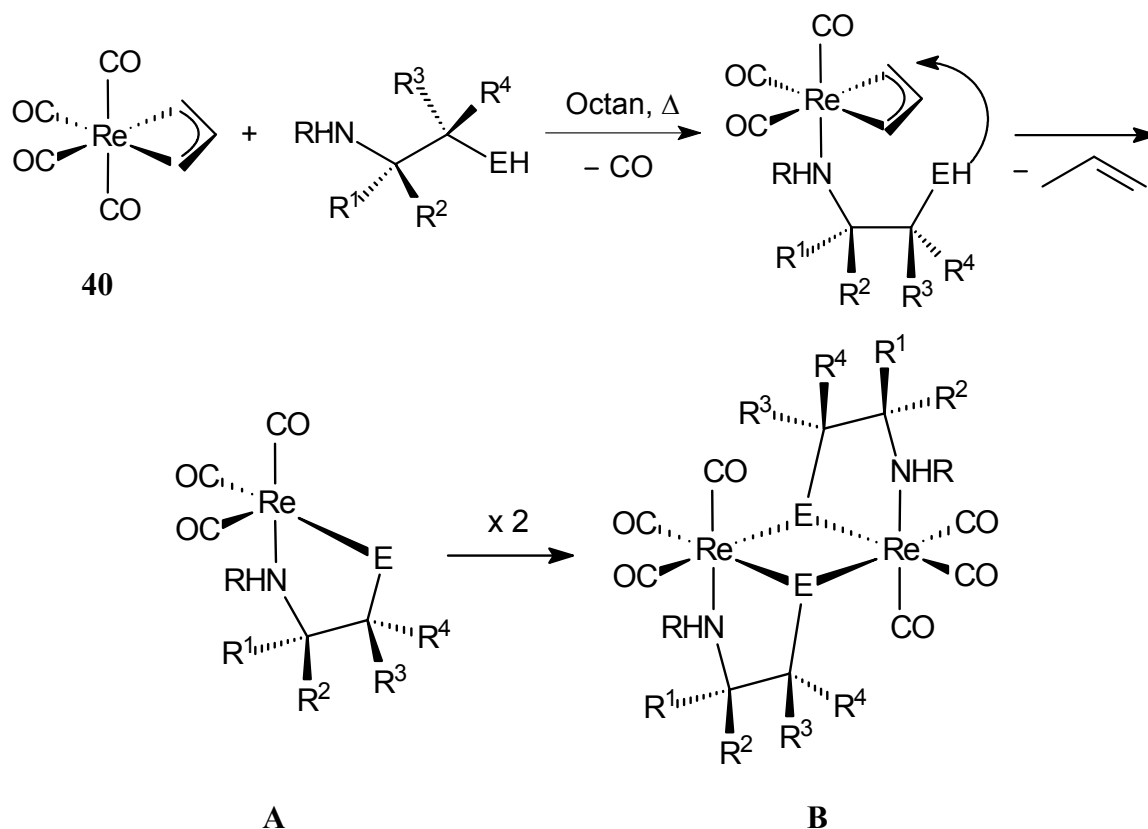
$n = 3$: R = H (**76***)

$n = 4$: R = H (**77**)

Schema 14: Darstellung tricyclischer Zweikern-Komplexe von Rhenium(I) mit Aminoalkoxy-Liganden

Den Reaktionsmechanismus kann man sich wie folgt vorstellen (Schema 15): Durch Umsetzung von β -Amino(thio)alkoholen ($E = \text{O}, \text{S}$) mit η^3 -Allyl-tetracarbonyl-rhenium(I) (**40**) gelangt man nach CO-Substitution, Protonierung und Abspaltung der Allylgruppe und Dimerisierung der instabilen 16 VE-Zwischenstufe (**A**) zu den tricyclischen Zweikern-Komplexen von Rhenium (**B**).

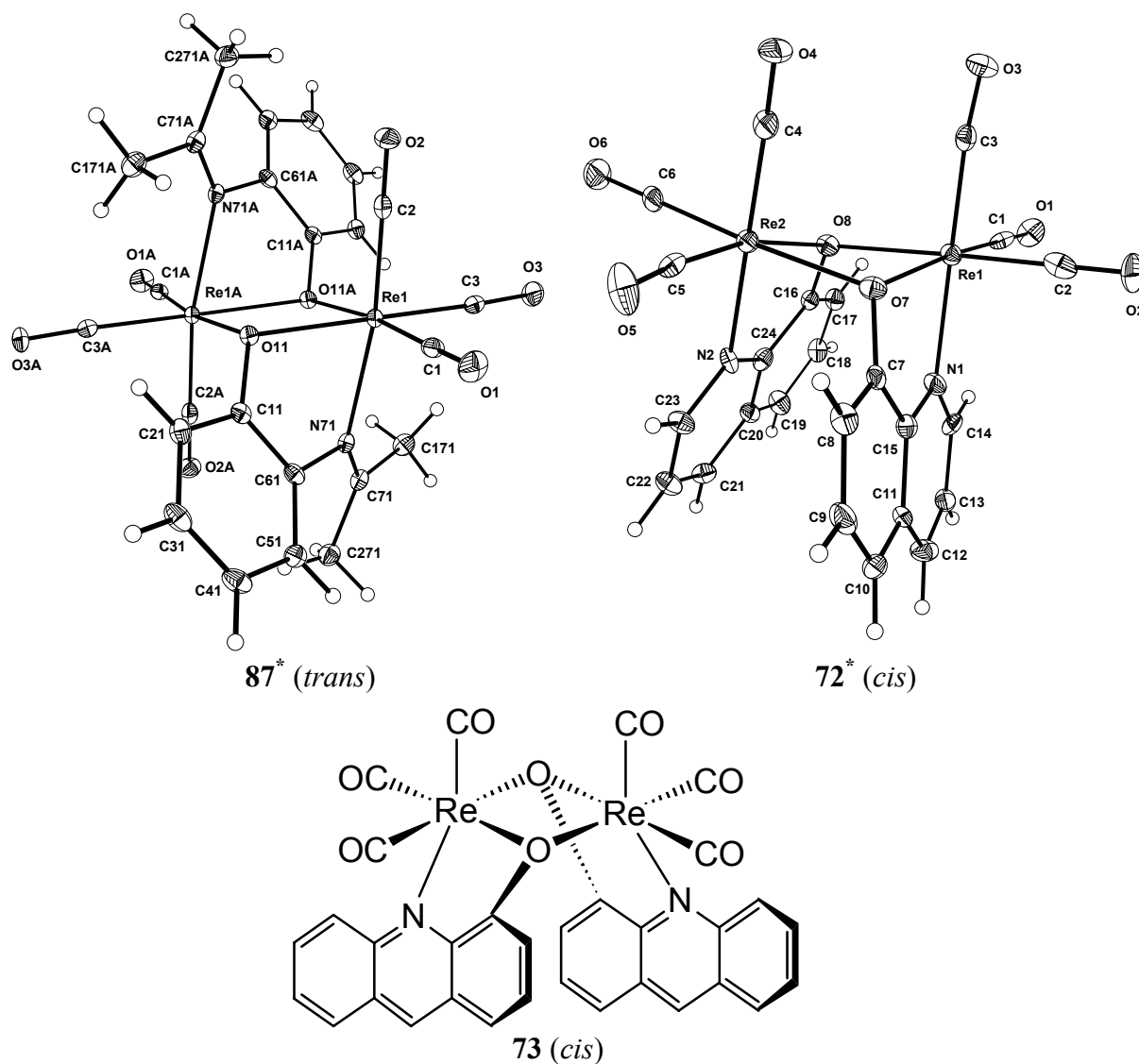
Die Liganden ordnen sich dabei meist *trans* zueinander an, d. h. die Zweikern-Komplexe besitzen ein Inversionszentrum. Koordiniert man jedoch einen Liganden mit einem größeren aromatischen System wie z. B. das 8-Hydroxychinolin, so kommt es aufgrund der π -Stapelungstendenz der Aromaten zu einer *cisoiden* Anordnung der Liganden im Komplex wie z.B. in **72**. Beim noch größeren π -System 4-Hydroxyacridin konnte die *cisoiden* Anordnung zwar nicht durch eine Einkristallstrukturanalyse bewiesen werden, jedoch sprechen die analytischen Daten und die IR-Spektren von **73** ebenfalls für die „*cisoiden*“ Anordnung.



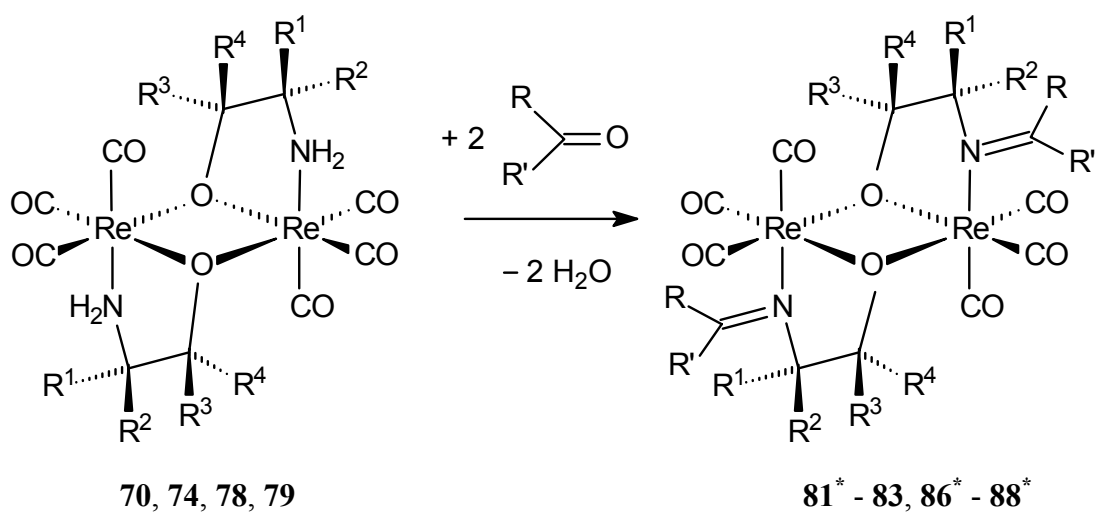
Schema 15: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung der tricyclischen Zweikern-Komplexe von Rhenium(I) mit β -Amino(thio)alkoholen

Die NH_2 -funktionellen Verbindungen **70**, **74**, **78** und **79** mit 5- und 6-gliedrigen Ringliganden gehen bereitwillig Kondensationsreaktionen mit Ketonen unter Ketiminbildung ein (Schema 17). Auch diese Reaktion und ihre Produktpalette wird mit zahlreichen Einkristallstrukturanalysen belegt.

In analoger Weise sollten auch Nitroso-Verbindungen reagieren; leider konnte die Azokupplung am Komplex nicht eindeutig bewiesen werden, obwohl die Bildung intensiv gefärbter Lösungen beobachtet wurde. Bisher ließ sich lediglich der ebenfalls ungewöhnliche Komplex **90** isolieren, der die μ_2 -(η^2 -NO)-Bindungssituation des 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin-Liganden aufweist und sich durch blau-roten Dichroismus auszeichnet (Schema 18).



Schema 16: *transoide* (**87***) und *cisoide* (**72***, **73**) Zweikern-Komplexe von Rhenium(I)



Schema 17: Folgereaktionen am koordinierten Liganden: Ketiminbildung

5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

5.1 Technische Daten der Röntgenstrukturanalysen

Alle Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 0.71073 nm (Mo/K α) mit einem Graphit-monochromator durchgeführt.

	2	3	6
Formel	C ₂₇ H ₂₄ F ₃ NO ₇ PrE _S	C ₂₇ H ₂₄ F ₃ NO ₇ PrE _S	C ₉ H ₁₄ BCrF ₄ N ₃ O ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	780.70	780.70	335.04
Kristallgröße [mm]	0.10 × 0.10 × 0.10	0.50 × 0.45 × 0.30	0.20 × 0.10 × 0.10
Farbe, Habitus	farblose Nadel	farbloses Prisma	grünes Prisma
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Cc	P2 ₁ /c
a [Å]	9.7519(6)	21.906(3)	9.9992(10)
b [Å]	10.7190(7)	9.3779(9)	9.4879(9)
c [Å]	28.1231(16)	15.6544(19)	14.6881(14)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.7740(10)	109.559(15)	91.817(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2924.8(3)	3030.3(6)	1392.8(2)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.773	1.711	1.598
μ [mm ⁻¹]	4.345	4.194	0.870
F(000)	1528	1528	680
Index-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -36 ≤ l ≤ 26	-26 ≤ h ≤ 26 -11 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 10 -16 ≤ l ≤ 16
θ - Bereich [°]	1.46 - 29.43	1.97 - 25.84	2.04 - 24.71
Refl. gemessen	16754	10334	6814
Refl. unabhängig	5431	5095	2294
Refl. beobachtet (>2 σ (I))	4449	4457	1408
Parameter / Restraints	376 / 0	371 / 8	184 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0440 / 0.0755	0.0559 / 0.1220	0.0878 / 0.1440
R1 / wR2 (beob. (>2 σ (I)))	0.0297 / 0.0707	0.0497 / 0.1191	0.0502 / 0.1282
GOOF	1.041	0.997	1.009
min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.052 / 0.633	-1.008 / 2.173	-0.367 / 0.601
Messtemperatur [K]	193	298	193
Diffraktometer	Siemens SMART Area-Detector	Stoe IPDS	Siemens SMART Area-Detector
Messtechnik	Hemisphere	area detection	Hemisphere
Lösung	SHELXS-97	SIR97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	7	12	15
Formel	C ₁₀ H ₁₄ CrF ₃ N ₃ O ₅ S	C ₂₃ H ₂₄ AuF ₃ NO ₃ PS	C ₂₃ H ₂₄ AuF ₃ NO ₄ PS
Molmasse [g mol ⁻¹]	397.30	679.43	695.43
Kristallgröße [mm]	0.40 × 0.30 × 0.10	0.20 × 0.20 × 0.05	0.55 × 0.44 × 0.40
Farbe, Habitus	dunkelgrünes Prisma	farbloses Plättchen	farbloses Prisma
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
a [Å]	14.150(3)	9.667(7)	10.06790(10)
b [Å]	8.6333(18)	9.949(7)	9.48250(10)
c [Å]	14.655(3)	15.245(11)	25.9465(2)
α [°]	90	99.807(14)	90
β [°]	116.047(3)	106.514(9)	91.1160(5)
γ [°]	90	103.370(11)	90
V [Å ³]	1608.5(6)	1323.1(16)	2476.61(4)
Z	4	2	4
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.641	1.705	1.865
μ [mm ⁻¹]	0.898	5.743	6.142
F(000)	808	660	1352
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 19 -10 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -7 ≤ k ≤ 7 -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 10 -29 ≤ l ≤ 29
θ - Bereich [°]	2.85 - 29.17	1.44 - 27.15	1.57 - 24.00
Refl. gemessen	4503	6980	24884
Refl. unabhängig	2670	3545	3895
Refl. beobachtet (>2σ(I))	2542	3084	3168
Parameter / Restraints	213 / 2	304 / 0	311 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0350 / 0.0852	0.0480 / 0.0976	0.0380 / 0.1105
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0329 / 0.0836	0.0405 / 0.0943	0.0280 / 0.0960
GOOF	1.030	1.050	1.147
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-0.320 / 0.298	-2.515 / 1.066	-2.325 / 0.933
Messtemperatur [K]	193	193	200 (2)
Diffraktometer	Siemens SMART Area-Detector	Siemens SMART Area-Detector	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	Hemisphere	Hemisphere	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	26	27	33
Formel	$C_{41}H_{39}ClF_3NO_3P_2PtS$	$C_{41}H_{39}ClF_3NO_3P_2PtS$	$C_{11}H_{14}MnNO_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	975.27	975.29	247.17
Kristallgröße [mm]	0.08 × 0.06 × 0.04	0.20 × 0.18 × 0.04	0.10 × 0.06 × 0.04
Farbe, Habitus	farbloses Prisma	farbloses Plättchen	oranges Prisma
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	11.22830(10)	19.1857(3)	7.91180(10)
b [Å]	19.1415(2)	21.7360(3)	12.5051(2)
c [Å]	18.2656(7)	9.62130(10)	11.7822(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.2811(4)	90	105.1103(6)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3919.33(7)	4012.28(9)	1125.40(3)
Z	4	1	4
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	1.653		1.459
μ [mm ⁻¹]	3.837	3.748	1.152
F(000)	1936	484	512
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 22 -22 ≤ l ≤ 22	-22 ≤ h ≤ 22 -25 ≤ k ≤ 25 -10 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 16 -15 ≤ l ≤ 15
θ - Bereich [°]	4.16 - 26.38	3.14 - 25.02	2.42 - 27.47
Refl. gemessen	33439	69170	19565
Refl. unabhängig	7761	6957	2581
Refl. beobachtet (>2σ(I))	7181	5607	2011
Parameter / Restraints	480 / 2	478 / 1	192 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0366 / 0.0691	0.0551 / 0.0786	0.0616 / 0.1172
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0314 / 0.0669	0.0360 / 0.0716	0.0338 / 0.0845
GOOF	1.052	1.021	1.138
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.018 / 1.993	-0.922 / 0.665	-0.805 / 0.577
Messtemperatur [K]	200	200	200
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SIR97	SHELXS-97	SIR97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	45	47	43
Formel	C ₁₁ H ₁₈ BrN ₂ O ₃ Re	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₂ O ₃ Re	C ₆₂ H ₁₀₂ Mn ₉ N ₁₂ O ₂₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	492.38	447.92	1866.01
Kristallgröße [mm]	0.26 × 0.20 × 0.16	0.10 × 0.08 × 0.04	0.16 × 0.03 × 0.02
Farbe, Habitus	farbloses Prisma	farbloses Prisma	gelbe Nadel
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
a [Å]	14.8003(5)	7.5135(2)	24.9538(5)
b [Å]	17.5131(5)	10.6396(3)	15.7189(4)
c [Å]	12.4209(3)	11.1154(3)	20.8320(5)
α [°]	90	65.9962(11)	90
β [°]	90	74.8836(11)	97.6111(10)
γ [°]	90	89.5376(12)	90
V [Å ³]	3219.49(16)	778.79(4)	8099.3(3)
Z	8	2	4
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.032	1.910	1.530
μ [mm ⁻¹]	10.033	7.975	1.429
F(000)	1856	428	3844
Index-Bereich	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 14	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12	-26 ≤ h ≤ 26 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22
θ - Bereich [°]	3.41 - 24.00	3.54 - 22.99	3.43 - 22.49
Refl. gemessen	16024	10412	52714
Refl. unabhängig	2515	2159	5270
Refl. beobachtet (>2σ(I))	1782	2069	3238
Parameter / Restraints	167 / 0	183 / 0	461 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0710 / 0.1082	0.0214 / 0.0467	0.1298 / 0.1450
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0457 / 0.1004	0.0200 / 0.0461	0.0680 / 0.1262
GOOF	1.045	1.091	1.036
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.188 / 1.226	-1.120 / 0.948	-0.385 / 0.367
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SIR97	SHELXS-97	SIR97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	60	61	64
Formel	C ₉ H ₉ BrNO ₅ Re	C ₉ H ₉ BrNO ₅ Re	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₈ Re ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	477.28	477.28	688.67
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.17 × 0.13	0.44 × 0.20 × 0.08	0.22 × 0.20 × 0.10
Farbe, Habitus	farbloses Prisma	farbloses Plättchen	farbloses Prisma
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
a [Å]	5.9518(8)	6.76790(10)	7.91690(10)
b [Å]	10.5585(15)	9.34830(10)	12.10470(10)
c [Å]	11.1653(16)	11.0831(2)	8.87520(10)
α [°]	105.798(16)	76.2639(7)	90
β [°]	97.548(17)	81.1139(6)	93.5172(5)
γ [°]	95.412(17)	80.7379(7)	90
V [Å ³]	663.05(16)	667.314(17)	848.923(16)
Z	2	2	2
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.391	2.375	2.694
μ [mm ⁻¹]	12.184	12.106	14.288
F(000)	440	440	632
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ k ≤ 15 -11 ≤ l ≤ 11
θ - Bereich [°]	1.92 - 25.80	3.41 - 24.00	2.85 - 27.47
Refl. gemessen	4646	9672	16715
Refl. unabhängig	2388	2096	1942
Refl. beobachtet (>2σ(I))	2142	2000	1798
Parameter / Restraints	128 / 0	160 / 1	110 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0325 / 0.0724	0.0378 / 0.0985	0.0310 / 0.0713
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0281 / 0.0712	0.0363 / 0.0975	0.0287 / 0.0698
GOOF	1.025	1.101	1.271
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.480 / 0.953	-2.601 / 0.900	-2.952 / 0.911
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SIR97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	65	66	67
Formel	$C_{14}H_{20}N_2O_8Re_2$	$C_{18}H_{28}N_2O_8Re_2$	$C_{22}H_{20}N_2O_8Re_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	716.72	772.82	812.80
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.12 × 0.07	0.41 × 0.29 × 0.17	0.25 × 0.20 × 0.15
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblores Prisma	farblores Prisma
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	R $\bar{3}$
a [Å]	19.0324(16)	8.3633(9)	24.3994(2)
b [Å]	7.1218(4)	11.0490(8)	24.3994(2)
c [Å]	13.7330(12)	12.7436(14)	10.0548(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.994(10)	104.529 (13)	90
γ [°]	90	90	120
V [Å ³]	1856.9(2)	1139.93(2)	5183.97(12)
Z	4	2	9
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.564	2.252	2.343
μ [mm ⁻¹]	13.070	10.654	10.549
F(000)	1328	728	3420
Index-Bereich	-24 ≤ h ≤ 24 -9 ≤ k ≤ 8 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16	-27 ≤ h ≤ 34 -34 ≤ k ≤ 34 -14 ≤ l ≤ 14
θ - Bereich [°]	2.15 - 27.97	2.47 - 27.92	1.67 - 30.03
Refl. gemessen	7724	8718	28163
Refl. unabhängig	2219	2708	3341
Refl. beobachtet (>2σ(I))	1920	2294	3221
Parameter / Restraints	158 / 0	139 / 0	154 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0236 / 0.0377	0.0383 / 0.0794	0.0255 / 0.0840
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0179 / 0.0370	0.0317 / 0.0774	0.0206 / 0.0643
GOOF	1.016	1.061	1.421
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.260 / 0.518	-3.253 / 0.949	-2.755 / 0.976
Messtemperatur [K]	200(2)	298(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SIR97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	68	69	72
Formel	$C_{24}H_{24}N_2O_8Re_2$	$C_{14}H_{16}N_2O_8Re_2$	$C_{24}H_{12}N_2O_8Re_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	840.87	712.69	828.775
Kristallgröße [mm]	0.31 × 0.055 × 0.05	0.15 × 0.10 × 0.06	0.08 × 0.04 × 0.03
Farbe, Habitus	farbloses Prisma	farbloses Prisma	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
a [Å]	11.01170(20)	6.88180(10)	9.7760(2)
b [Å]	6.42940(10)	9.52910(10)	14.2898(2)
c [Å]	18.43990(29)	13.76730(10)	16.4506(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.3726(7)	99.4670(10)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1284.184(37)	890.527(17)	2298.10(7)
Z	2	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2.17464(6)	2.658	2.39543(7)
μ [mm ⁻¹]	9.468	13.626	10.580
F(000)	792	656	1536
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -8 ≤ k ≤ 8 -23 ≤ l ≤ 23	-7 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
θ - Bereich [°]	2.66 - 27.48	2.61 - 24.00	1.89 - 24.00
Refl. gemessen	20653	12686	33526
Refl. unabhängig	2938	1402	3601
Refl. beobachtet (>2 σ (I))	2783	1297	3274
Parameter / Restraints	211 / 0	118 / 0	327 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0282 / 0.0566	0.0226 / 0.0412	0.0508 / 0.1117
R1 / wR2 (beob. (>2 σ (I)))	0.0244 / 0.0557	0.0177 / 0.0392	0.0369 / 0.0828
GOOF	1.263	1.123	1.243
min. / max. ρ_e [e Å ³]	-1.592 / 0.917	-1.529 / 1.003	-2.693 / 2.821
Messtemperatur [K]	200	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SIR97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	76	80	81
Formel	$C_{14}H_{20}N_2O_8Re_2$	$C_{24}H_{30}N_2O_{11}Re_2S_2$	$C_{18}H_{24}N_2O_8Re_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	716.72	959.048	768.806
Kristallgröße [mm]	0.08 × 0.06 × 0.04	0.13 × 0.03 × 0.03	0.08 × 0.075 × 0.07
Farbe, Habitus	farbloses Prisma	oranges Stäbchen	farbloses Prisma
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	15.62660(10)	14.0886(4)	13.50830(20)
b [Å]	9.98850(10)	5.6668(2)	10.89370(20)
c [Å]	12.94680(10)	18.6122(6)	16.29430(29)
α [°]	90	90	90
β [°]	117.9261(5)	94.4190(1)	108.9872(12)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1785.50(3)	1481.53(8)	2267.333(69)
Z	4	2	4
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.666	2.14988(12)	2.25225(7)
μ [mm ⁻¹]	13.592	8.364	10.712
F(000)	1328	916	1440
Index-Bereich	-19 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 13 -7 ≤ k ≤ 7 -22 ≤ l ≤ 23	-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21
θ - Bereich [°]	4.08 - 26.37	1.75 - 27.48	2.29 - 27.45
Refl. gemessen	15184	10498	38440
Refl. unabhängig	1833	3373	5175
Refl. beobachtet (>2σ(I))	1693	1986	4460
Parameter / Restraints	158 / 0	191 / 0	271 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0175 / 0.0325	0.1066 / 0.1652	0.0510 / 0.0974
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0148 / 0.0317	0.0532 / 0.1178	0.0399 / 0.0930
GOOF	1.093	1.061	1.184
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-0.771 / 1.088	-2.505 / 3.083	-2.969 / 1.427
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	86	87	88
Formel	$C_{16}H_{20}N_2O_8Re_2$	$C_{24}H_{20}N_2O_8Re_2$	$C_{26}H_{24}N_2O_8Re_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	740.74	836.82	864.87
Kristallgröße [mm]	0.10 × 0.09 × 0.02	0.16 × 0.10 × 0.10	0.25 × 0.08 × 0.04
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloses Prisma	farbloses Stäbchen
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pbcn$
a [Å]	7.9911(2)	8.5817(2)	19.7836(2)
b [Å]	8.25780(10)	12.8058(2)	8.06350(10)
c [Å]	9.2625(2)	11.0392(3)	16.25380(10)
α [°]	65.9580(7)	90	90
β [°]	69.4989(7)	96.3425(7)	90
γ [°]	68.0864(9)	90	90
V [Å ³]	503.500(18)	1205.73(5)	2592.89(4)
Z	1	2	4
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.44303(9)	2.305	2.21561(3)
μ [mm ⁻¹]	12.055	10.083	9.382
F(000)	344	784	1632
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -10 ≤ l ≤ 10	-9 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -12 ≤ l ≤ 12	-22 ≤ h ≤ 22 -9 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 18
θ - Bereich [°]	2.80 - 24.00	2.44 - 24.00	2.06 - 23.99
Refl. gemessen	6946	11187	34639
Refl. unabhängig	1585	1900	2047
Refl. beobachtet (>2σ(I))	1530	1662	1860
Parameter / Restraints	129 / 0	165 / 0	174 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0269 / 0.0939	0.0318 / 0.0584	0.0337 / 0.0924
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0182 / 0.0517	0.0223 / 0.0531	0.0248 / 0.0694
GOOF	1.429	1.169	1.340
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-2.808 / 1.454	-2.990 / 1.776	-2.024 / 1.625
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection	area detection	area detection
Lösung	SHELXS-97	SHELXS-97	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97

	90
Formel	$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_7Re_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	761.54
Kristallgröße [mm]	0.10 × 0.05 × 0.004
Farbe, Habitus	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	6.4246(2)
b [Å]	9.5409(3)
c [Å]	16.6048(4)
α [°]	83.7500(13)
β [°]	83.0888(13)
γ [°]	70.9047(12)
V [Å ³]	952.20(5)
Z	2
ρ _{ber.} [g cm ⁻³]	2.65620(14)
μ [mm ⁻¹]	13.020
F(000)	696
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7 -11 ≤ k ≤ 11 -19 ≤ l ≤ 19
θ - Bereich [°]	3.41 - 25.00
Refl. gemessen	14429
Refl. unabhängig	3364
Refl. beobachtet (>2σ(I))	2737
Parameter / Restraints	246 / 0
R1 / wR2 (alle)	0.0471 / 0.0731
R1 / wR2 (beob. (>2σ(I)))	0.0331 / 0.0694
GOOF	1.112
min. / max. ρ _e [e Å ³]	-1.125 / 1.321
Messtemperatur [K]	200(2)
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Messtechnik	area detection
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97

5.2 Atomkoordinaten

Für die Molekülstrukturen sind im Folgenden die Atomkoordinaten (x, y und z) sowie die isotropen Temperaturfaktoren (U(eq)) aufgelistet.

5.2.1 [Tetracarbonyl-2,2-dimethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)] trifluormethansulfonat (2)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	6153.5(1)	1544.3(1)	1869.3(1)	22.5(1)
S(1)	10000.2(13)	-1302.2(11)	1227.2(5)	34.7(3)
P(1)	5458.6(11)	2847.6(10)	1149.8(5)	23.3(3)
F(1)	9958(5)	-3379(3)	1699.8(16)	75.2(13)
F(2)	8628(4)	-1968(4)	1939.5(15)	75.4(12)
F(3)	8047(4)	-2947(4)	1286.0(15)	74.7(12)
O(1)	7099(4)	-321(4)	2680.0(14)	45.9(10)
O(2)	5754(4)	-814(3)	1207.3(14)	42.3(9)
O(3)	3159(4)	1349(3)	2119.7(15)	44.1(10)
O(4)	6073(4)	3713(3)	2603.8(14)	41.1(9)
O(5)	10363(4)	-1984(4)	819.3(14)	49.4(10)
O(6)	11127(4)	-922(4)	1562.5(16)	55.6(11)
O(7)	8945(4)	-363(3)	1117.5(13)	43.6(9)
N(1)	8356(4)	1687(4)	1739.4(17)	25.7(9)
C(1)	9553(5)	1489(4)	2101(2)	35.3(12)
C(2)	9492(5)	2636(4)	1817.7(19)	30.5(11)
C(3)	10410(5)	2755(6)	1425(2)	47.5(15)
C(4)	9146(5)	3836(5)	2056(3)	53.6(18)
C(5)	6759(5)	397(5)	2400.0(19)	31.8(11)
C(6)	5948(5)	49(4)	1431.2(19)	30.6(12)
C(7)	4267(5)	1404(4)	2009.3(18)	26.6(10)
C(8)	6186(5)	2965(5)	2324.2(19)	30.3(11)
C(9)	4689(4)	4360(4)	1263.7(18)	25.3(10)
C(10)	5424(5)	5202(4)	1561.7(18)	29.6(11)
C(11)	4908(5)	6389(4)	1633.5(19)	33.0(12)
C(12)	3635(6)	6722(5)	1411(2)	41.6(14)
C(13)	2881(6)	5879(5)	1124(2)	46.0(15)
C(14)	3406(5)	4705(5)	1047.7(18)	33.4(11)
C(15)	4198(5)	2113(4)	704.3(17)	26.1(10)
C(16)	3261(5)	1251(5)	828(2)	39.8(13)
C(17)	2298(6)	735(6)	487(2)	48.8(15)
C(18)	2259(6)	1110(6)	22(2)	49.5(16)
C(19)	3193(6)	1977(6)	-110(2)	48.9(15)
C(20)	4158(6)	2476(5)	228(2)	39.8(13)
C(21)	6847(5)	3194(4)	785.1(18)	27.4(11)
C(22)	7496(5)	2201(5)	580.9(19)	34.9(12)
C(23)	8451(5)	2402(5)	264(2)	42.1(13)
C(24)	8793(6)	3610(5)	144(2)	50.7(16)
C(25)	8184(6)	4603(6)	351(2)	53.8(17)
C(26)	7211(5)	4408(5)	669(2)	40.0(13)
C(27)	9126(6)	-2452(5)	1553(2)	44.2(14)

5.2.2 [Tetracarbonyl-2-ethylaziridin-triphenylphosphan-rhenium(I)]tri- fluormethansulfonat (3)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	0.6(1)	8236.5(4)	7498.9(1)	46.6(1)
N(1A)	-170(5)	10504(12)	7622(6)	55(2)
C(1A)	192(11)	11474(19)	8354(13)	93(6)
C(2A)	-467(10)	11150(02)	8267(11)	97(6)
C(21A)	-1024(17)	12120(04)	7940(02)	158(15)
C(22A)	-1602(19)	11450(06)	7530(03)	300(04)
C(1)	272(9)	8093(19)	8829(14)	66(6)
O(1)	431(11)	8010(02)	9572(11)	119(8)
C(2)	182(6)	6281(19)	7524(11)	66(4)
O(2)	253(8)	5067(18)	7507(13)	133(6)
C(3)	-882(6)	7750(02)	7420(10)	78(4)
O(3)	-1409(6)	7460(03)	7294(10)	143(6)
C(4)	-350(11)	8424(19)	6122(16)	64(5)
O(4)	-535(11)	8442(18)	5354(13)	97(6)
P	1123.7(14)	8672(3)	7520.1(17)	40.1(6)
C(11)	1380(5)	10521(12)	7484(7)	42(2)
C(21)	973(7)	11385(14)	6826(9)	49(3)
C(31)	1183(8)	12769(15)	6695(9)	63(3)
C(41)	1776(9)	13230(15)	7224(12)	76(4)
C(51)	2176(7)	12376(19)	7892(10)	75(4)
C(61)	1986(6)	11040(16)	8031(9)	60(3)
C(12)	1735(5)	7883(14)	8528(8)	54(3)
C(22)	1820(6)	8472(16)	9363(9)	65(4)
C(32)	2244(9)	7850(03)	10123(13)	85(6)
C(42)	2565(11)	6660(02)	10023(15)	83(6)
C(52)	2497(9)	6070(02)	9227(13)	93(5)
C(62)	2078(7)	6717(15)	8455(11)	73(4)
C(13)	1324(5)	7922(12)	6569(7)	47(3)
C(23)	1832(7)	8466(16)	6337(10)	72(4)
C(33)	1985(10)	7890(02)	5622(14)	88(5)
C(43)	1632(12)	6790(02)	5126(14)	101(7)
C(53)	1137(11)	6270(02)	5323(12)	84(5)
C(63)	968(8)	6821(15)	6057(11)	71(4)
S(1B)	-1088.3(15)	12283(4)	5098(2)	60.4(8)
O(1B)	-562(6)	11908(14)	5882(9)	96(4)
O(2B)	-1033(8)	11833(16)	4264(9)	108(5)
O(3B)	-1721(6)	12057(18)	5132(11)	111(5)
C(1B)	-1041(10)	14180(02)	5050(02)	118(9)
F(11B)	-1473(8)	14757(17)	4363(14)	197(9)
F(21B)	-1107(11)	14754(19)	5795(16)	227(12)
F(31B)	-463(8)	14600(02)	5075(18)	214(10)

5.2.3 [η^5 -Cyclopentadienyl-2,2-dimethylaziridin-dinitrosyl- chrom(II)]tetrafluoroborat (6)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
F(1)	6945(4)	1904(3)	5819(2)	88.4(11)
Cr(1)	3032.0(6)	3161.7(7)	5615.3(5)	40.2(3)
F(2)	7863(5)	-173(4)	6200(3)	130.0(17)
F(3)	8672(4)	1747(4)	6874(3)	107.3(13)
F(4)	6671(3)	995(4)	7203(2)	98.7(12)
O(1)	4904(4)	3320(4)	4174(3)	76.9(11)
O(2)	5020(4)	3733(4)	7022(3)	81.0(12)
N(1)	4167(4)	3146(4)	4773(3)	49.6(10)
N(2)	4215(4)	3406(4)	6478(3)	54.0(11)
N(3)	2785(3)	1019(4)	5687(2)	39.5(9)
B(1)	7556(6)	1134(7)	6512(4)	57.5(16)
C(1)	799(4)	3209(5)	5610(4)	50.3(12)
C(2)	1246(4)	3738(5)	4772(3)	49.6(12)
C(3)	2003(4)	4960(5)	4970(3)	50.9(12)
C(4)	2056(5)	5174(5)	5912(4)	54.2(13)
C(5)	1300(4)	4094(5)	6315(3)	50.6(13)
C(6)	3766(5)	-26(5)	6108(3)	53.0(13)
C(7)	2389(4)	84(5)	6454(3)	49.1(12)
C(8)	1372(5)	-1042(5)	6189(4)	64.0(14)
C(9)	2173(5)	751(6)	7364(3)	64.3(15)

5.2.4 [η^5 -Cyclopentadienyl-2-ethylaziridin-dinitrosyl-chrom(II)]trifluor-methansulfonat (7)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Cr(1)	4182.1(4)	9343.1(5)	1981.5(3)	33.9(1)
S(1)	6500.0(8)	4822.6(9)	3539.0(6)	41.6(2)
F(1)	4953(4)	4735(5)	4051(4)	111.3(14)
F(2)	6439(3)	4045(4)	5236(2)	100.9(13)
F(3)	5584(3)	2512(3)	4011(2)	79.6(9)
O(1)	4820(3)	8134(4)	3993.9(19)	63.7(8)
O(2)	3115(3)	11920(4)	2367(3)	77.8(10)
O(3)	6783(2)	6359(3)	3964.5(19)	52.3(7)
O(4)	7358(3)	3793(4)	3762(2)	66.0(9)
O(5)	5705(3)	4778(3)	2506.0(19)	61.7(9)
N(1)	4510(3)	8543(3)	3157(2)	43.1(7)
N(2)	3474(3)	10826(4)	2181(3)	49.6(9)
N(3)	2959(2)	7917(3)	1145(2)	37.2(7)
C(1)	5344(4)	8354(6)	1523(4)	65.8(13)
C(2)	5821(4)	9499(10)	2273(4)	96(3)
C(3)	5311(6)	10919(7)	1859(5)	87(2)
C(4)	4561(4)	10595(5)	878(4)	61.0(12)
C(5)	4614(4)	9062(5)	696(3)	54.4(10)
C(6)	2200(4)	7340(6)	1506(3)	60.5(12)
C(7)	2896(4)	6248(4)	1343(3)	54.9(11)
C(8)	2503(4)	5134(5)	460(3)	59.8(13)
C(9)	3288(5)	4849(6)	32(4)	72.4(16)
C(10)	5838(4)	3994(5)	4244(3)	57.1(11)

5.2.5 [2,2-Dimethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethan-sulfonat (12)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Au(1)	958.1(3)	8165.7(4)	1219.7(1)	35.2(1)
S(1)	-1874(2)	2141(3)	1744.6(13)	42.5(6)
P(1)	2523.4(19)	8903(2)	2753.7(11)	30.4(6)
F(1)	-3922(8)	3569(9)	1526(6)	96(2)
F(2)	-4899(7)	1259(10)	1115(6)	108(3)
F(3)	-3906(8)	2343(9)	210(4)	102(3)
O(1)	-821(6)	3390(7)	1643(4)	51.8(18)
O(2)	-1888(7)	2209(8)	2708(4)	58.3(19)
O(3)	-1874(8)	772(8)	1221(5)	68(2)
N(1)	-536(6)	7435(8)	-197(4)	43(2)
C(1)	-1827(10)	8069(13)	-582(6)	50(3)
C(2)	-2155(8)	6528(13)	-466(5)	42(3)
C(3)	-2673(10)	5296(11)	-1352(6)	63(3)
C(4)	-2665(10)	6245(13)	356(6)	66(3)
C(5)	3054(8)	10853(9)	3217(4)	33(2)
C(6)	1878(9)	11515(10)	3200(5)	43(3)
C(7)	2230(11)	13001(12)	3515(6)	60(3)
C(8)	3744(12)	13869(11)	3833(6)	55(3)
C(9)	4898(11)	13232(12)	3822(7)	62(3)
C(10)	4583(9)	11734(10)	3526(6)	44(3)
C(11)	4318(9)	8419(9)	2927(5)	36(2)
C(12)	5091(9)	8694(10)	2276(5)	45(2)
C(13)	6507(11)	8447(12)	2419(7)	56(3)
C(14)	7138(10)	7876(12)	3165(7)	55(3)
C(15)	6355(9)	7594(10)	3799(6)	48(3)
C(16)	4949(9)	7896(10)	3677(5)	40(2)
C(17)	1626(8)	8105(10)	3536(5)	33(2)
C(18)	698(8)	6659(9)	3206(5)	32(2)
C(19)	53(9)	5987(10)	3813(6)	40(2)
C(20)	331(11)	6793(12)	4730(6)	50(3)
C(21)	1243(10)	8229(11)	5066(6)	48(3)
C(22)	1888(9)	8855(11)	4476(5)	48(3)
C(23)	-3741(11)	2334(14)	1113(7)	64(3)

5.2.6 [*N*-Hydroxyethylaziridin-triphenylphosphan-gold(I)]trifluormethan-sulfonat (15)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Au	2756.4(1)	-10.8(1)	1956.2(1)	23.0(1)
N	3583(6)	43(3)	2701(2)	23.4(12)
C(1)	4305(6)	1303(6)	2899(2)	35.4(13)
C(2)	2967(5)	1008(5)	3084.2(16)	36.0(12)
C(3)	4076(6)	-1299(6)	2919.8(19)	30.3(12)
C(4)	5264(5)	-1844(6)	2651.3(18)	40.9(13)
O(4)	4957(4)	-2222(4)	2133.0(13)	47.8(10)
P	1777.7(18)	-62.2(10)	1176.9(7)	21.8(4)
C(11)	1402(5)	1678(5)	920.3(15)	24.4(10)
C(21)	122(5)	2107(5)	790.1(17)	29.8(12)
C(31)	-100(5)	3456(5)	609.8(17)	38.5(12)
C(41)	949(6)	4386(5)	553.5(18)	39.0(13)
C(51)	2224(5)	3964(5)	681.1(17)	36.3(12)
C(61)	2455(5)	2626(5)	870.5(15)	32.5(11)
C(12)	2759(4)	-900(5)	687.8(15)	26.6(10)
C(22)	3626(5)	-1985(5)	818.5(17)	31.8(11)
C(32)	4321(5)	-2689(5)	438.6(18)	38.9(12)
C(42)	4179(5)	-2294(6)	-69.5(19)	44.1(13)
C(52)	3353(5)	-1177(6)	-201.9(18)	46.0(14)
C(62)	2617(5)	-488(6)	170.9(19)	36.8(12)
C(13)	190(4)	-971(5)	1179.4(15)	26.3(10)
C(23)	-616(5)	-797(5)	1608.4(17)	34.0(11)
C(33)	-1865(5)	-1395(6)	1612(2)	43.4(13)
C(43)	-2316(5)	-2202(7)	1204(2)	50.8(16)
C(53)	-1519(5)	-2385(6)	780(2)	48.0(14)
C(63)	-275(5)	-1770(6)	769.1(19)	35.0(13)
C(1A)	6362(5)	2588(6)	1680.0(18)	40.6(12)
F(11A)	5678(3)	1581(4)	1424.2(13)	63.1(9)
F(21A)	7474(3)	2784(4)	1422.4(12)	65.3(10)
F(31A)	6711(3)	2051(3)	2135.8(11)	51.6(8)
S(1A)	5380.5(13)	4179.9(14)	1732.4(5)	39.3(3)
O(11A)	5184(5)	4608(5)	1206.9(18)	64.3(13)
O(21A)	6239(6)	5095(3)	2037(2)	59.6(15)
O(31A)	4219(4)	3680(4)	1984.5(14)	56.7(11)

5.2.7 [Chloro(2,2-dimethylaziridin)bis(triphenylphosphan)platin(II)]tri- fluormethansulfonat (26)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Pt	4992.5(2)	8270.1(1)	6667.9(2)	24.4(1)
Cl	6620.5(12)	8850.0(7)	6182.2(9)	37.4(3)
P(1)	4661.7(11)	9283.7(7)	7292.7(7)	23.8(3)
C(111)	5839(5)	9472(3)	7985(3)	27.9(11)
C(211)	6924(5)	9108(3)	8015(3)	34.9(13)
C(311)	7849(6)	9287(4)	8518(4)	44.5(15)
C(411)	7693(6)	9834(4)	9000(4)	49.3(17)
C(511)	6628(6)	10185(4)	9000(4)	46.7(16)
C(611)	5707(5)	10002(3)	8499(3)	35.6(13)
C(121)	3313(5)	9394(3)	7797(3)	29.4(12)
C(221)	3241(5)	9104(3)	8493(3)	34.0(13)
C(321)	2203(6)	9174(4)	8866(4)	45.6(16)
C(421)	1241(5)	9539(4)	8563(4)	50.4(18)
C(521)	1295(5)	9824(3)	7875(4)	46.5(16)
C(621)	2332(5)	9757(3)	7489(3)	33.4(13)
C(131)	4574(5)	10031(3)	6665(3)	29.2(12)
C(231)	4699(6)	10706(3)	6919(4)	43.4(15)
C(331)	4557(6)	11273(3)	6438(5)	52.3(18)
C(431)	4311(7)	11152(4)	5708(5)	60(2)
C(531)	4197(7)	10465(4)	5437(4)	53.2(18)
C(631)	4330(5)	9917(3)	5922(3)	37.7(14)
P(2)	3411.8(12)	7691.2(7)	7085.6(8)	27.7(3)
C(122)	2028(5)	8158(3)	6856(3)	31.5(13)
C(222)	987(6)	8095(3)	7236(4)	43.8(16)
C(322)	-54(7)	8424(5)	6968(5)	58(2)
C(422)	-74(6)	8812(5)	6341(5)	57(2)
C(522)	949(6)	8888(4)	5953(4)	51.7(17)
C(622)	1994(5)	8557(3)	6210(4)	38.2(14)
C(112)	3620(6)	7477(3)	8062(3)	37.1(14)
C(212)	4736(6)	7603(3)	8411(3)	40.2(14)
C(312)	4928(9)	7417(4)	9150(4)	59(2)
C(412)	4033(10)	7143(4)	9535(4)	66(2)
C(512)	2955(9)	7004(4)	9191(4)	62(2)
C(612)	2735(7)	7161(3)	8445(4)	46.0(16)
C(132)	3079(6)	6857(3)	6644(3)	32.4(14)
C(232)	2713(6)	6853(3)	5897(4)	42.2(15)
C(332)	2399(6)	6242(3)	5536(4)	48.0(16)
C(432)	2424(7)	5618(3)	5918(4)	51.5(18)
C(532)	2794(6)	5602(3)	6642(4)	45.6(16)
C(632)	3130(6)	6221(3)	7015(4)	39.8(14)
N(1)	5459(4)	7410(2)	6017(3)	34.6(11)
C(2)	6700(6)	7271(3)	5786(5)	53(2)
C(3)	6105(6)	6748(3)	6224(4)	39.4(15)
C(13)	6460(8)	6677(4)	7021(5)	57(2)
C(23)	5634(7)	6094(3)	5824(4)	53.9(19)
C(11)	8284(9)	6480(5)	9111(5)	73(2)
F(111)	9050(9)	6075(4)	9514(4)	151(3)
F(211)	7397(8)	6594(4)	9540(6)	154(4)
F(311)	7934(7)	6102(3)	8562(4)	114(2)
S(1)	8976(2)	7257.1(13)	8868.5(13)	75.3(7)
O(11)	9412(10)	7598(5)	9500(4)	129(4)

O(21)	8003(10)	7595(4)	8440(6)	168(5)
O(31)	9907(9)	6967(6)	8436(6)	163(5)

5.2.8 [Chloro(2-ethylaziridin)*bis*(triphenylphosphan)platin(II)]trifluor- methansulfonat (27)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Pt	2771.2(1)	3280.2(1)	1984.5(4)	32.2(1)
P(1)	2254.0(10)	4176.3(8)	2651(2)	33.3(4)
C(11)	2777(4)	4852(3)	2202(13)	42(2)
C(21)	3291(4)	4811(4)	1207(9)	58(2)
C(31)	3662(5)	5330(5)	835(13)	82(3)
C(41)	3528(6)	5887(5)	1451(16)	98(5)
C(51)	3035(6)	5932(4)	2455(15)	91(5)
C(61)	2636(4)	5419(4)	2827(11)	60(2)
C(12)	1411(3)	4256(3)	1799(10)	38.5(19)
C(22)	1074(4)	4820(4)	1725(13)	65(3)
C(32)	415(5)	4852(5)	1136(12)	79(3)
C(42)	99(5)	4354(5)	599(12)	81(4)
C(52)	430(5)	3796(5)	646(12)	75(3)
C(62)	1090(4)	3748(4)	1246(9)	54(2)
C(13)	2017(4)	4309(3)	4469(8)	40.8(18)
C(23)	1354(4)	4140(4)	4949(9)	51(2)
C(33)	1184(6)	4220(5)	6336(11)	73(3)
C(43)	1639(6)	4448(5)	7266(13)	75(4)
C(53)	2293(5)	4622(4)	6805(12)	67(3)
C(63)	2489(5)	4551(4)	5430(9)	54(2)
P(2)	2947.1(9)	2934.1(8)	4167.1(19)	29.4(4)
C(14)	3342(4)	2167(4)	4221(10)	34(2)
C(24)	2951(4)	1632(3)	4346(9)	42.9(19)
C(34)	3257(5)	1064(4)	4224(10)	62(2)
C(44)	3962(6)	1018(4)	3950(10)	69(3)
C(54)	4354(5)	1544(4)	3791(11)	68(3)
C(64)	4058(4)	2121(4)	3938(9)	51(2)
C(15)	2134(3)	2823(3)	5089(7)	28.4(15)
C(25)	2054(4)	2882(3)	6518(8)	40.0(19)
C(35)	1425(4)	2720(4)	7147(13)	52(2)
C(45)	884(4)	2498(4)	6361(9)	53(2)
C(55)	951(4)	2456(4)	4934(9)	46(2)
C(65)	1578(3)	2611(3)	4304(8)	39.2(17)
C(16)	3571(3)	3407(3)	5095(7)	31.5(16)
C(26)	3725(4)	3313(4)	6493(8)	50(2)
C(36)	4208(4)	3690(4)	7153(14)	67(3)
C(46)	4547(4)	4146(4)	6444(10)	62(3)
C(56)	4427(4)	4214(4)	5051(10)	60(2)
C(66)	3944(4)	3851(3)	4363(8)	43.2(19)
Cl	2594.8(11)	3591.5(10)	-322.6(19)	50.8(5)
N	3278(4)	2516(3)	1175(6)	52.2(18)
C(1)	3260(6)	2250(5)	-225(11)	49(3)
C(2)	2985(7)	1883(5)	977(12)	85(3)
C(3)	3916(6)	2055(5)	-905(12)	77(3)
C(4)	3852(6)	1593(5)	-2041(10)	76(3)

S	491.8(16)	1924.5(11)	809(3)	65.6(7)
O(1)	-40(5)	2139(4)	1737(11)	134(4)
O(2)	318(4)	1933(4)	-625(7)	100(3)
O(3)	1176(5)	2144(4)	1059(10)	117(3)
C(5)	589(10)	1131(7)	1200(02)	110(5)
F(1)	739(9)	1045(6)	2534(13)	212(8)
F(2)	1041(6)	844(4)	479(12)	187(5)
F(3)	-27(6)	847(4)	1022(16)	205(6)

5.2.9 Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-(2,2-dimethylaziridin)mangan(I) (33)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Mn	674.1(5)	1997.5(3)	959.9(3)	26.3(1)
C(1A)	-1529(4)	1794(2)	-496(3)	41.7(7)
C(2A)	-2075(4)	1812(2)	548(3)	39.1(6)
C(3A)	-1662(3)	2827(2)	1094(2)	37.0(6)
C(4A)	-870(3)	3427(2)	358(2)	37.3(6)
C(5A)	-778(4)	2810(2)	-611(3)	40.9(7)
C(1)	912(3)	976.1(19)	2024(2)	33.9(6)
O(1)	948(3)	248.9(15)	2652.8(18)	53.5(6)
C(2)	2050(4)	1300(2)	262(2)	38.7(6)
O(2)	2869(3)	823.6(17)	-267(2)	64.8(7)
N(11)	2552(3)	2991.3(15)	1957(2)	31.6(5)
C(21)	4463(4)	2766(3)	2379(3)	43.1(7)
C(31)	3871(3)	3713.1(19)	1631(2)	34.3(6)
C(131)	3899(4)	3709(3)	366(3)	42.8(7)
C(231)	4095(5)	4803(2)	2185(3)	50.2(8)

5.2.10 Bromo-tricarboxyl-bis(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (45)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	4619.3(3)	5409.1(2)	2553.2(3)	40.5(1)
Br	5879.1(7)	4913.6(6)	1231.6(10)	57.4(3)
C(1)	5417(7)	6099(6)	3249(10)	50(3)
O(1)	5925(5)	6500(5)	3679(8)	79(3)
C(2)	4966(9)	4670(6)	3559(10)	60(3)
O(2)	5193(7)	4222(5)	4201(8)	100(3)
C(3)	3691(7)	5734(6)	3507(10)	50(3)
O(3)	3143(5)	5932(4)	4090(7)	71(2)
N(11)	4270(5)	6182(4)	1218(7)	48(2)
C(11)	3321(10)	6498(8)	1013(16)	117(6)
C(21)	4045(7)	7033(5)	1149(10)	54(3)
C(121)	4097(10)	7461(6)	2169(11)	82(4)
C(221)	4476(14)	7344(9)	160(14)	139(8)
N(12)	3733(5)	4696(4)	1549(8)	54(2)
C(12)	2725(7)	4742(6)	1420(11)	69(3)
C(22)	3128(7)	4028(6)	1731(11)	62(3)
C(122)	3202(8)	3429(7)	883(14)	97(5)
C(222)	3027(9)	3773(8)	2863(14)	96(5)

5.2.11 Tricarbonyl-chloro-*bis*(2,2-dimethylaziridin)rhenium(I) (47)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	5428.3(2)	2703.7(1)	7280.3(1)	33.1(1)
C(1A)	4249(7)	4243(5)	7432(6)	44.5(13)
O(1A)	3540(6)	5181(5)	7526(5)	73.2(13)
C(2A)	3951(7)	2638(5)	6148(5)	41.8(12)
O(2A)	3044(5)	2580(4)	5476(4)	60.5(11)
C(3A)	7238(7)	3901(5)	5686(6)	44.9(13)
O(3A)	8341(5)	4617(4)	4675(4)	66.9(12)
Cl	3136.7(15)	1018.3(13)	9406.0(13)	43.1(3)
N(11)	7121(5)	2487(5)	8690(4)	38.9(10)
C(11)	9219(7)	2734(6)	8278(6)	50.9(14)
C(21)	8112(7)	3448(6)	9043(6)	50.0(14)
C(121)	8035(11)	2934(8)	10541(7)	84(2)
C(221)	7935(12)	4964(7)	8286(10)	75(2)
N(12)	6759(6)	824(5)	7369(5)	41.4(10)
C(12)	8823(8)	746(7)	6847(7)	64.9(17)
C(22)	7481(7)	188(6)	6381(6)	51.1(14)
C(122)	7053(11)	-1352(7)	6962(8)	83(2)
C(222)	7350(11)	1001(7)	4954(6)	78(2)

5.2.12 [Mn{(μ₃-OCH₂CH₂ $\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$)₂Mn}₆][Mn(CO)₅]₂ (43)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Mn(1)	-3082.4(6)	4639.7(11)	2625.4(7)	68.6(5)
C(11)	-3349(6)	3614(9)	2673(5)	105(5)
O(11)	-3506(5)	2908(7)	2683(4)	149(4)
C(21)	-3592(5)	4878(9)	2002(7)	119(5)
O(21)	-3946(5)	5016(7)	1578(6)	178(5)
C(31)	-2800(4)	5719(8)	2608(5)	74(3)
O(31)	-2621(3)	6399(6)	2601(4)	96(3)
C(41)	-3160(4)	4760(7)	3446(5)	74(3)
O(41)	-3215(3)	4863(5)	3998(4)	97(3)
C(51)	-2488(5)	4209(8)	2403(6)	89(4)
O(51)	-2082(4)	3931(6)	2249(4)	115(3)
Mn(2)	-856.8(5)	6533.2(8)	5250.5(6)	39.3(4)
Mn(3)	457.5(5)	6959.8(8)	5204.6(6)	40.5(4)
Mn(4)	0	5000	5000	33.1(4)
Mn(5)	1136.0(5)	5507.6(8)	4431.3(6)	38.9(4)
O(12)	-1493(2)	5662(4)	5247(3)	50.4(16)
C(12)	-2056(3)	5676(6)	5092(4)	59(3)
N(22)	-2086(3)	4304(5)	5602(3)	54(2)
C(22)	-2317(4)	5154(7)	5573(5)	71(3)
C(122)	-2403(4)	3693(7)	5919(5)	75(3)
C(222)	-2395(4)	3640(7)	5214(5)	81(3)
O(13)	-202(2)	7311(4)	5670(3)	50.7(16)
C(13)	-326(4)	7943(7)	6096(5)	76(3)
C(23)	-872(4)	8318(7)	5896(6)	80(3)

N(23)	-1267(3)	7611(5)	5817(4)	58(2)
C(123)	-1827(4)	7894(7)	5804(5)	74(3)
C(223)	-1560(4)	7473(8)	6381(5)	88(4)
O(14)	-232(2)	6261(3)	4628(2)	41.8(14)
C(14)	-378(3)	6488(6)	3969(4)	50(2)
C(24)	-689(3)	7328(6)	3924(4)	53(2)
N(24)	-1170(3)	7204(5)	4270(3)	57(2)
C(124)	-1661(4)	6998(9)	3848(6)	87(4)
C(224)	-1595(5)	7869(9)	4117(5)	96(4)
O(15)	454(2)	4623(3)	4225(2)	40.6(14)
C(15)	253(3)	4511(6)	3566(4)	44(2)
C(25)	711(3)	4568(6)	3161(4)	48(2)
N(25)	998(3)	5386(5)	3302(3)	48.6(19)
C(125)	803(4)	6073(7)	2857(4)	63(3)
C(225)	1317(4)	5654(7)	2800(4)	64(3)
O(16)	980(2)	6808(4)	4485(3)	55.0(17)
C(16)	1158(5)	7555(7)	4212(5)	88(4)
C(26A)	777(6)	8181(11)	4101(8)	55(6)
C(26B)	1081(12)	8285(19)	4595(15)	79(12)
N(26)	581(3)	8341(6)	4799(5)	83(3)
C(126)	704(6)	9133(8)	5149(7)	124(5)
C(226)	211(4)	9053(6)	4704(5)	69(3)
O(17)	741.5(19)	5635(4)	5352(2)	40.9(14)
C(17)	1101(3)	5494(6)	5930(4)	49(2)
C(27)	1461(3)	6265(6)	6081(4)	55(3)
N(27)	1115(3)	7014(5)	6117(3)	57(2)
C(127)	1389(5)	7725(7)	6495(5)	87(4)
C(227)	1002(4)	7197(6)	6780(4)	70(3)
O(1A)	4728(4)	4979(6)	1698(4)	163(8)
C(1A)	4969(4)	4845(6)	2229(4)	151(13)
C(11A)	5000(4)	3887(6)	2500(4)	169(10)
C(21A)	5136(4)	5579(6)	2589(4)	199(15)

5.2.13 Bromo-tetracarbonyl-(4-ethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)rhenium(I)

(60)

Atom	x	y	z	U(eq) ($\times 10^4$)
Re	6521.5(3)	2320.6(2)	3141.5(2)	33.3(1)
Br	3103.2(11)	1011.1(10)	1387.1(7)	59.1(2)
C(11)	7965(9)	492(6)	2796(6)	35.2(15)
O(21)	9511(7)	264(5)	3656(4)	43.0(12)
C(31)	10258(13)	-1026(8)	3174(7)	51.6(19)
C(41)	8908(13)	-1585(8)	1831(8)	55(2)
C(411)	7360(03)	-2875(10)	1591(14)	125(6)
C(41A)	8550(04)	-3920(03)	1520(03)	142(11)
C(41B)	6082(3)	-3787(2)	601(2)	126(15)
N(51)	7594(3)	-521(2)	1793(2)	52.3(17)
C(1)	8030(3)	2748(2)	1777(2)	58(2)
O(1)	8879(3)	3028(2)	1020(2)	103(3)
C(2)	5047(3)	1801(2)	4471(2)	40.5(17)
O(2)	4315(3)	1511(2)	5261(2)	54.8(14)
C(3)	9143(3)	3198(2)	4402(2)	40.1(15)
O(3)	10671(3)	3680(2)	5152(2)	53.9(14)

C(4)	5005(3)	3952(2)	3359(2)	49.5(19)
O(4)	4135(3)	4872(2)	3458(2)	65.8(17)

5.2.14 Bromo-tetracarbonyl-(4,4-dimethyl-1-ox-3-az-olidin-2-carben)-rhenium(I) (61)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	5498.2(5)	7038.3(3)	6955.4(3)	25.8(1)
Br	6065(2)	7135.0(14)	9183.0(11)	54.3(3)
C(1)	8059(15)	7911(11)	6344(9)	33(2)
O(1)	9525(11)	8419(10)	6004(7)	52(2)
C(2)	5211(14)	6875(11)	5280(10)	38(2)
O(2)	5056(14)	6774(10)	4336(7)	58(2)
C(3)	2996(15)	6100(11)	7659(10)	39(2)
O(3)	1563(12)	5590(10)	8039(10)	68(3)
C(4)	3872(16)	8978(12)	6773(10)	40(2)
O(4)	2960(13)	10165(9)	6621(10)	68(2)
C(11)	7254(12)	4890(10)	7265(8)	25.7(18)
O(11)	8671(10)	4513(8)	6388(6)	42.9(17)
C(21)	9643(17)	2995(12)	6833(10)	48(3)
C(31)	8557(15)	2441(10)	8140(9)	35(2)
C(131)	9917(19)	2109(13)	9150(13)	58(3)
C(231)	7422(19)	1134(11)	8217(11)	48(3)
N(41)	7123(12)	3783(8)	8241(7)	34.1(17)

5.2.15 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-methyl-aza(5)-μ-oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (64)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	6423.7(2)	1062.9(1)	4791.9(1)	16.3(1)
C(1)	5917(6)	1481(4)	2743(6)	22.3(10)
O(1)	5622(6)	1785(4)	1521(4)	37.9(10)
C(2)	8755(8)	1128(4)	4345(7)	24.9(12)
O(2)	10154(6)	1161(3)	4060(6)	38.4(11)
C(3)	6586(6)	2607(4)	5236(6)	25.5(10)
O(3)	6698(5)	3540(3)	5459(5)	38.7(10)
O(4)	3933(4)	691(3)	5443(4)	18.3(7)
C(4)	3676(7)	1216(4)	6846(6)	25.4(11)
C(5)	5152(8)	995(4)	7987(7)	28.0(12)
N(6)	6716(5)	635(3)	7232(4)	21.4(8)
C(6)	8270(9)	1016(4)	8119(7)	32.7(14)

5.2.16 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-ethyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (65)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	1806.8(1)	2031.1(2)	706.6(1)	13.8(1)
O(1)	1018.1(16)	-1457(4)	1332(2)	31.4(7)
O(2)	635.0(16)	4247(5)	1603(2)	36.4(8)
O(3)	2533.3(18)	1779(5)	2761.6(19)	37.5(8)
O(4)	2393.4(12)	4259(4)	96.3(16)	14.7(5)
N	1336.6(17)	2522(5)	-795(2)	18.3(7)
C(1)	1313.7(19)	-152(6)	1080(2)	19.6(8)
C(2)	1082(2)	3432(6)	1268(3)	22.1(8)
C(3)	2274(2)	1878(6)	1980(3)	21.3(8)
C(4)	1913(2)	5576(6)	-352(3)	21.4(8)
C(5)	1333(2)	4585(7)	-981(3)	27.9(9)
C(6)	651(2)	1660(7)	-1156(3)	27.1(10)
C(7)	715(3)	-417(7)	-1284(4)	31.7(10)

5.2.17 *trans*-Bis[5-tert-butyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (66)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	4796.6(2)	3883.6(1)	5903.7(1)	22.3(1)
O(4)	6624(6)	3117(5)	8183(3)	46.5(12)
C(4)	5947(7)	3405(6)	7326(4)	30.9(11)
O(6)	2790(7)	1572(5)	5884(5)	54.2(13)
C(6)	3541(7)	2434(6)	5869(5)	33.0(12)
O(5)	2221(7)	4969(6)	6948(4)	57.7(15)
C(5)	3197(7)	4576(6)	6546(5)	34.7(13)
O(1)	6182(4)	5466(3)	5719(3)	23.5(7)
C(1)	7900(6)	5204(5)	6111(5)	30.2(12)
C(2)	8355(6)	3991(5)	5709(5)	32.1(12)
N(1)	6842(5)	3281(4)	5159(3)	23.6(8)
C(3)	7202(7)	1986(5)	4910(5)	31.5(12)
C(13)	7572(11)	1231(6)	5929(7)	51.2(19)
C(23)	8634(8)	1924(8)	4363(7)	52.1(19)
C(33)	5707(9)	1498(8)	4109(6)	49.5(17)

5.2.18 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-phenyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (67)

Atom	x	y	z	U(eq) ($\times 10^4$)
Re	5179.2(1)	176.8(1)	1661.9(1)	16.7(1)
C(1)	5378(2)	1040(2)	1805(4)	23.5(8)
O(1)	5505(2)	1560.3(18)	1941(4)	36.7(9)
C(2)	5908(2)	419(2)	2744(5)	22.8(8)
O(2)	6361.5(19)	585(2)	3362(4)	34.9(8)
C(3)	4686(2)	30(2)	3246(4)	22.4(8)
O(3)	4380.6(19)	-76(2)	4179(4)	36.1(8)
O(11)	4422.2(14)	-140.6(15)	225(3)	18.7(6)
C(21)	4085(2)	193(2)	78(5)	23.3(8)
C(31)	4475(2)	812(2)	-722(5)	23.7(8)
N(41)	5039.3(17)	818.2(17)	-1355(4)	18.0(6)
C(111)	5316(2)	1267(2)	-2442(4)	19.0(7)
C(211)	4995(2)	1178(2)	-3630(5)	26.8(9)
C(311)	5287(3)	1608(3)	-4663(5)	32.8(10)
C(411)	5888(3)	2117(3)	-4518(6)	36.7(12)
C(511)	6206(2)	2204(3)	-3325(6)	34.4(11)
C(611)	5925(2)	1782(2)	-2281(5)	23.8(9)

5.2.19 *trans*-Bis[5-benzyl-1,1,1-tricarbonyl-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (68)

Atom	x	y	z	U(eq) ($\times 10^4$)
Re	4396.2(1)	982.9(3)	4137.3(1)	24.6(1)
C(1)	2792(5)	1901(7)	4245(3)	32.4(10)
O(1)	1829(3)	2560(6)	4288(2)	49.4(10)
C(2)	3623(4)	-164(7)	3211(3)	29.6(10)
O(2)	3160(4)	-841(6)	2652(2)	47.6(10)
C(3)	4513(5)	3541(7)	3638(3)	31.9(10)
O(3)	4581(4)	5129(6)	3346(2)	52.2(11)
O(4)	5462(3)	1787(5)	5193.0(17)	25.2(6)
C(4)	6549(5)	2843(8)	5074(3)	31.2(10)
C(5)	7192(5)	1643(8)	4528(3)	34.3(11)
N	6328(4)	89(7)	4110(2)	31.2(9)
C(6)	6651(5)	-491(9)	3392(3)	37.4(11)
C(7)	7961(5)	-1306(8)	3452(3)	35.6(11)
C(8)	8788(6)	-261(11)	3120(4)	50.4(15)
C(9)	9977(6)	-985(13)	3147(4)	63.0(19)
C(10)	10340(6)	-2787(12)	3517(4)	57.2(18)
C(11)	9528(8)	-3837(12)	3863(4)	65(2)
C(12)	8326(7)	-3120(10)	3818(4)	55.7(16)

5.2.20 *trans*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-2-aziridinyloxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (69)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	9306.6(2)	1112.0(1)	9026.0(1)	17.6(1)
C(11)	10245(7)	1314(5)	7808(4)	25.6(11)
O(11)	10869(5)	1395(4)	7073(3)	35.1(9)
C(12)	7867(7)	2810(5)	8782(4)	24.0(11)
O(12)	6950(6)	3829(4)	8637(3)	36.3(9)
C(13)	6986(7)	258(5)	8328(4)	25.1(11)
O(13)	5495(5)	-142(4)	7892(3)	36.4(9)
O(1)	8935(4)	717(3)	10512(2)	20.0(7)
C(1)	9262(7)	1992(5)	11059(4)	25.3(11)
C(2)	11212(7)	2672(6)	10930(4)	29.7(12)
N(3)	11703(6)	2283(4)	9944(3)	23.3(9)
C(4)	12991(8)	3288(6)	9525(5)	39.2(14)
C(5)	13793(7)	1927(6)	9907(4)	35.4(13)

5.2.21 *cis*-Bis[$\{\mu_2\text{-O}(\eta^2\text{-N,O})\text{-8-chinolinylxy}\}$ tricarbonyl-rhenium(I)] (72)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	5170.3(6)	5221.3(4)	8302.1(3)	25.4(2)
Re(2)	2387.1(6)	6281.7(4)	7442.6(3)	25.7(2)
O(8)	4580(10)	6448(6)	7556(6)	29(2)
C(20)	5180(17)	6247(10)	5362(8)	30(4)
O(3)	4645(14)	6143(8)	9961(7)	44(3)
O(2)	5542(13)	3419(8)	9309(8)	46(3)
C(24)	4522(16)	6244(10)	6128(9)	29(4)
C(11)	4361(17)	3386(10)	6229(9)	27(4)
C(12)	5630(02)	3301(11)	5804(10)	40(5)
O(1)	8169(13)	5645(9)	8720(8)	45(3)
O(7)	3124(10)	4909(7)	7875(6)	29(2)
C(21)	4399(17)	5917(10)	4693(10)	33(4)
C(1)	7029(19)	5499(10)	8544(9)	30(4)
C(14)	6654(16)	4348(10)	6735(10)	30(3)
O(4)	1355(13)	6813(9)	9139(7)	47(3)
O(6)	1557(14)	8259(8)	6926(7)	48(3)
N(2)	3189(13)	5970(9)	6225(7)	29(3)
C(16)	5249(15)	6530(9)	6831(8)	22(3)
C(8)	1931(17)	3743(12)	7098(10)	33(4)
C(18)	7186(17)	6863(11)	5987(10)	34(4)
C(23)	2502(18)	5678(10)	5588(8)	31(3)
C(9)	1960(02)	3080(11)	6463(10)	40(5)
N(1)	5507(14)	4478(9)	7154(7)	30(3)
C(19)	6517(18)	6568(13)	5305(11)	40(4)
C(17)	6575(16)	6845(10)	6763(10)	31(4)
C(10)	3171(18)	2890(10)	6030(10)	33(4)
O(5)	-516(13)	5646(11)	7007(9)	60(4)
C(13)	6766(18)	3815(12)	6051(9)	35(4)

C(2)	5412(16)	4110(13)	8921(10)	36(4)
C(5)	551(18)	5911(10)	7198(10)	31(4)
C(7)	3109(17)	4213(11)	7300(8)	29(4)
C(22)	3088(18)	5625(11)	4802(9)	35(4)
C(3)	4806(16)	5830(10)	9314(9)	31(4)
C(15)	4346(16)	4021(10)	6893(8)	26(4)
C(4)	1761(17)	6610(12)	8510(10)	36(4)
C(6)	1892(16)	7513(13)	7120(10)	33(4)

5.2.22 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-aza(7)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cycloheptan] (76)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	1032.3(1)	9062.5(1)	866.6(1)	13.3(1)
C(1)	1521(2)	10075(3)	2276(3)	19.5(7)
O(1)	1816.4(19)	10666(2)	3151(2)	29.5(6)
C(2)	2320(3)	8969(3)	1047(3)	19.2(7)
O(2)	3085.5(17)	8881(2)	1135(2)	27.4(6)
C(3)	1367(2)	7520(3)	1840(3)	20.5(7)
O(3)	1589.4(18)	6609(2)	2463(2)	30.1(6)
O(11)	-472.9(16)	9291(2)	334.2(19)	16.4(5)
C(21)	-1057(3)	8373(3)	574(3)	21.4(7)
C(31)	-940(3)	6921(3)	315(3)	22.6(7)
C(41)	-1020(2)	6675(4)	-884(3)	24.9(8)
C(51)	-79(2)	6609(3)	-963(3)	21.6(7)
N(61)	412(2)	7930(3)	-815(2)	17.6(6)

5.2.23 *trans*-Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-amino-thiophenoxy}tricarbonyl- rhenium(I)] (80)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	756.5(3)	-61.8(7)	-805.7(2)	33.8(3)
S	635(2)	2280(5)	317.3(15)	34.6(7)
N	1690(7)	-2232(15)	-33(5)	40(2)
O(1)	-546(7)	3004(15)	-1800(4)	59(2)
O(2)	912(8)	-3230(17)	-2127(5)	77(3)
O(3)	2447(8)	2701(18)	-1290(6)	83(3)
C(1)	-63(9)	1910(02)	-1425(6)	44(3)
C(2)	869(9)	-2130(02)	-1624(6)	48(3)
C(3)	1828(10)	1690(02)	-1106(6)	49(3)
C(4)	1667(8)	1110(02)	828(6)	41(3)
C(5)	2084(8)	-1002(19)	618(6)	37(3)
C(6)	2857(9)	-1950(02)	1021(6)	51(3)
C(7)	3224(10)	-750(02)	1638(7)	61(4)
C(8)	2821(10)	1390(03)	1840(7)	64(4)
C(9)	2036(8)	2240(02)	1454(5)	45(3)
O(4)	3562(8)	6950(02)	-567(5)	97(4)
C(10)	3983(14)	6770(04)	-1090(10)	106(7)

C(11)	4890(02)	5230(07)	-1107(19)	340(04)
C(12)	3626(19)	7270(03)	-1794(11)	136(9)
O(5)	785(9)	-4976(16)	-807(6)	98(6)
O(6)	2306(14)	60(03)	-2433(11)	50(5)

5.2.24 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-3-methyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (81)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
O(7)	10337(4)	4930(5)	3346(3)	42.2(12)
N(1)	9193(5)	3452(7)	2185(4)	46.1(15)
C(7)	9812(8)	2809(8)	2989(6)	56(2)
C(8)	10487(9)	3685(9)	3658(6)	67(3)
C(9)	8953(6)	2901(9)	1461(6)	53(2)
C(10)	8347(8)	3586(11)	650(6)	73(3)
C(11)	9224(9)	1600(10)	1344(8)	80(3)
C(12)	10560(16)	3533(12)	4521(7)	141(8)
O(8)	9723(4)	5947(5)	1806(3)	42.1(12)
N(2)	10872(5)	7421(6)	2968(4)	44.0(15)
C(13)	10241(7)	8076(8)	2168(6)	55(2)
C(14)	9556(7)	7191(9)	1490(6)	57(2)
C(15)	11100(7)	7969(8)	3689(6)	51(2)
C(16)	11701(8)	7311(10)	4500(6)	64(2)
C(17)	10838(8)	9276(9)	3808(7)	69(3)
C(18)	9710(9)	7307(11)	626(6)	76(3)
Re(1)	8765.2(2)	5284.8(3)	2543.2(1)	38.2(1)
C(1)	7437(7)	5547(8)	1699(5)	46.7(19)
O(1)	6606(5)	5686(6)	1185(4)	58.7(16)
C(2)	8584(6)	6838(8)	3033(5)	44.3(17)
O(2)	8473(5)	7731(6)	3362(4)	58.4(15)
C(3)	8005(6)	4601(8)	3223(5)	45.9(18)
O(3)	7501(5)	4204(6)	3621(4)	62.8(17)
Re(2)	11288.5(2)	5595.8(3)	2604.0(1)	39.7(1)
C(4)	11443(6)	4107(8)	2068(5)	47.3(19)
O(4)	11542(5)	3215(6)	1687(4)	61.3(16)
C(5)	12603(7)	5307(8)	3454(5)	49(2)
O(5)	13414(5)	5117(7)	3975(4)	68.0(18)
C(6)	12072(6)	6275(8)	1951(5)	46.4(18)
O(6)	12587(5)	6658(7)	1549(4)	67.4(18)

5.2.25 *trans*-Bis[1,1,1-tricarbonyl-5-(1-methylethyliden)-aza(5)- μ -oxa(2)-rhena(1)-cyclopentan] (86)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	6078.2(3)	4739.1(3)	3137.7(3)	19.7(1)
O(1)	8400(9)	6839(9)	3(7)	41.0(15)
O(2)	9772(9)	2022(9)	3866(8)	36.9(16)
O(3)	6113(11)	2392(10)	1262(8)	47.9(17)
O(11)	5702(8)	6369(8)	4580(7)	20.1(13)
N(11)	3540(10)	7009(10)	2760(8)	23.8(15)
C(1)	7512(12)	6035(12)	1175(11)	26.5(19)
C(2)	8371(12)	3023(11)	3606(10)	25.2(18)
C(3)	6090(14)	3286(13)	1978(12)	33(2)
C(11)	5237(11)	8270(10)	3652(10)	27.1(17)
C(21)	3776(11)	8738(10)	2706(10)	28.6(16)
C(31)	2028(13)	7054(14)	2526(11)	29(2)
C(131)	520(12)	8782(13)	2114(12)	41(2)
C(231)	1670(13)	5312(13)	2709(12)	43(2)

5.2.26 *trans*-Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenoxy}-tricarbonyl-rhenium(I)] (87)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re	280.1(2)	4949.8(1)	3474.8(1)	17.3(1)
C(1)	2000(7)	4790(4)	2540(5)	25.5(12)
O(1)	3026(4)	4702(3)	1952(4)	39.6(9)
C(2)	436(5)	6417(4)	3180(4)	23.9(11)
O(2)	610(4)	7288(3)	3003(3)	34.7(9)
C(3)	-1021(7)	4882(3)	1974(6)	26.8(13)
O(3)	-1795(6)	4882(3)	1044(4)	43.5(11)
O(11)	1537(4)	4985.3(18)	5294(4)	18.4(8)
C(11)	2558(5)	4150(3)	5386(4)	19.9(10)
C(21)	4027(5)	4221(4)	6040(4)	25.2(11)
C(31)	5047(6)	3385(4)	6020(5)	31.7(12)
C(41)	4619(6)	2486(4)	5373(5)	32.3(12)
C(51)	3130(5)	2408(4)	4727(4)	25.3(11)
C(61)	2086(5)	3235(3)	4756(4)	21.5(10)
N(71)	536(4)	3303(3)	4092(3)	19.6(8)
C(71)	-441(5)	2542(3)	4036(4)	24.2(11)
C(171)	-2030(5)	2683(4)	3345(5)	31.5(12)
C(271)	-161(6)	1496(4)	4638(5)	30.9(12)

5.2.27 *trans*-Bis[$\{\mu_2$ -O(η^2 -N,O)-2-(1-methylethylidenamino)phenyl-methoxy}tricarboxyl-rhenium(I)] (88)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	473.7(1)	1382.2(3)	589.2(1)	21.4(1)
C(11)	1032(3)	3270(7)	378(3)	28.6(12)
O(11)	1398(2)	4355(5)	262(3)	39.7(9)
C(12)	-225(3)	2886(7)	924(3)	29.9(12)
O(12)	-620(2)	3854(5)	1148(3)	40.9(11)
C(13)	789(3)	1555(6)	1689(3)	27.9(12)
O(13)	978(3)	1726(5)	2359(3)	48.6(11)
O(1)	61(2)	913(5)	-611.3(17)	24.4(8)
C(1)	-114(3)	2215(6)	-1156(3)	32.6(13)
C(2)	-858(3)	2400(6)	-1342(3)	26.8(11)
C(3)	-1389(3)	1603(6)	-940(4)	28.0(12)
C(4)	-2052(3)	1765(7)	-1217(4)	34.2(13)
C(5)	-2201(3)	2803(8)	-1867(3)	44.2(15)
C(6)	-1688(3)	3682(7)	-2254(4)	42.0(16)
C(7)	-1027(3)	3453(6)	-1990(3)	33.5(14)
N(1)	-1255(2)	461(5)	-254(3)	24.1(9)
C(8)	-1570(3)	657(7)	427(3)	29.3(12)
C(18)	-1505(3)	-588(7)	1111(3)	34.1(13)
C(28)	-2017(3)	2099(8)	642(3)	36.3(14)

5.2.28 μ_2 -(η^2 -NO)-4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin-*bis*[μ -chloro-tricarboxyl-rhenium(I)] (90)

Atom	x	y	z	U(eq) (x 10 ⁴)
Re(1)	923.0(6)	7015.6(4)	1274.3(1)	33.2(1)
C(11)	370(02)	5352(13)	949(6)	60(3)
O(11)	99(19)	4249(10)	804(4)	90(3)
C(21)	3030(18)	6860(10)	365(5)	46(3)
O(21)	4308(13)	6800(8)	-199(4)	62(2)
C(31)	-1204(17)	8314(12)	588(6)	49(3)
O(31)	-2416(15)	9097(9)	171(5)	78(3)
Re(2)	1500.7(5)	6994.2(3)	3369.2(1)	25.1(1)
C(12)	1106(14)	5235(10)	3956(5)	29.4(19)
O(12)	962(11)	4143(7)	4280(4)	45.8(17)
C(22)	3973(15)	6719(9)	3951(5)	30(2)
O(22)	5459(10)	6533(7)	4339(4)	47.9(17)
C(32)	-289(14)	8195(9)	4186(5)	31(2)
O(32)	-1419(11)	8944(7)	4685(4)	41.5(16)
O(1)	1729(10)	8752(6)	1738(3)	33.6(14)
N(1)	2100(11)	8774(7)	2500(4)	30.0(16)
C(1)	3144(13)	9748(9)	2602(5)	29.0(19)
C(2)	3329(13)	10062(9)	3403(5)	29.3(19)
C(3)	4541(14)	10954(9)	3514(5)	32(2)

C(4)	5737(14)	11511(9)	2853(5)	32(2)
C(5)	5384(15)	11278(10)	2038(5)	39(2)
C(6)	4128(14)	10436(9)	1925(5)	33(2)
N(4)	7132(12)	12231(8)	2961(5)	40.5(19)
C(14)	7350(17)	12606(11)	3776(7)	54(3)
C(24)	8457(15)	12706(11)	2277(7)	53(3)
Cl(1)	-1624(3)	7246(2)	2548.7(12)	35.4(5)
Cl(2)	3585(4)	5441(2)	2240.8(13)	37.0(5)

5.3 Daten zum Pulverdiffraktogramm von [Pentacarbonyl-2,2-dimethyl-aziridin-rhenium(I)]tetrafluoroborat (10)

Diffraktometer: Transmission
 Monochromator: Curved Germanium (111)
 Wellenlänge: 1.540598 Cu
 Detektor: Linear PSD
 Scan Mode: Debye-Scherrer / Moving PSD / Fixed omega
 Scan Type: 2 θ

Peaklist [Range 1 : 2 θ = 5.000 89.990 0.010 I_{max} = 2289]

D	2 θ	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L
10.064852	8.7787	48.57	1097	0.00	0.1000	1	1	0
6.701713	13.2004	92.48	2089	0.00	0.0700	1	2	0
6.597636	13.4096	52.03	1175	0.00	0.0804	2	0	0
6.425641	13.7702	7.17	162	0.00	0.0804	0	1	1
6.223477	14.2198	47.56	1074	0.00	0.1000	1	0	1
6.076214	14.5663	20.24	457	0.00	0.0804	2	1	0
5.780479	15.3159	27.54	622	0.00	0.1300	1	1	1
5.227456	16.9475	100.00	2258	0.00	0.1100	0	2	1
4.860055	18.2392	8.99	203	0.00	0.0804	1	2	1
4.824632	18.3743	10.70	242	0.00	0.2600	2	0	1
4.603834	19.2637	17.12	387	0.00	0.1400	2	1	1
4.232882	20.9702	28.53	644	0.00	0.0700	3	1	0
4.181292	21.2319	7.01	158	0.00	0.0600	0	3	1
4.096432	21.6770	23.42	529	0.00	0.1900	2	2	1
4.079196	21.7697	17.82	402	0.00	0.0921	2	3	0
3.986199	22.2840	10.63	240	0.00	0.0804	1	3	1
3.890922	22.8369	31.75	717	0.00	0.1200	0	4	0
3.733841	23.8115	4.30	97	0.00	0.0921	3	0	1 M
3.630817	24.4974	22.72	513	0.00	0.1600	3	1	1
3.531525	25.1974	11.77	266	0.00	0.0800	2	3	1
3.439190	25.8854	5.30	120	0.00	0.0300	0	1	2
3.408331	26.1239	6.38	144	0.00	0.0804	0	4	1 M
3.355007	26.5467	22.48	508	0.00	0.1000	2	4	0 M
3.328540	26.7617	13.15	297	0.00	0.0804	1	1	2
3.301158	26.9878	13.11	296	0.00	0.0804	1	4	1 M
3.227895	27.6124	7.57	171	0.00	0.0804	4	1	0
3.123120	28.5580	13.08	295	0.00	0.2100	1	2	2
3.031755	29.4378	27.67	625	0.00	0.0800	3	3	1 M
2.989597	29.8625	4.87	110	0.00	0.0921	4	0	1
2.933574	30.4465	16.15	365	0.00	0.1200	4	1	1
2.889734	30.9198	11.96	270	0.00	0.0804	2	2	2

D	2 θ	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L
2.848324	31.3808	8.86	200	0.00	0.0804	1	3	2 M
2.785351	32.1092	14.83	335	0.00	0.0900	4	3	0 M
2.751460	32.5156	8.63	195	0.00	0.0804	3	0	2
2.707742	33.0556	6.51	147	0.00	0.0939	3	1	2
2.667338	33.5710	5.40	122	0.00	0.0921	2	3	2
2.616169	34.2477	16.28	368	0.00	0.1100	2	5	1 M
2.604255	34.4092	7.35	166	0.00	0.1002	5	1	0
2.591873	34.5788	7.62	172	0.00	0.0804	4	3	1
2.565121	34.9509	3.54	80	0.00	0.0921	1	4	2
2.544472	35.2438	14.87	336	0.00	0.1600	3	5	0
2.500667	35.8820	4.69	106	0.00	0.0804	5	2	0
2.471770	36.3160	4.12	93	0.00	0.0921	5	0	1
2.437599	36.8433	8.59	194	0.00	0.2300	0	6	1
2.392256	37.5675	5.70	129	0.00	0.0300	3	5	1
2.356660	38.1567	6.91	156	0.00	0.0804	5	2	1
2.299891	39.1364	7.61	172	0.00	0.1600	1	5	2
2.289118	39.3281	6.24	141	0.00	0.0921	1	1	3
2.247355	40.0900	4.96	112	0.00	0.1300	3	4	2
2.157933	41.8274	8.03	181	0.00	0.0400	4	5	1
2.109518	42.8341	5.31	120	0.00	0.0939	2	7	0
2.062598	43.8584	4.28	97	0.00	0.0900	3	5	2
2.027277	44.6633	6.69	151	0.00	0.0800	6	2	1
2.003304	45.2272	6.33	143	0.00	0.0939	3	2	3
1.924640	47.1852	5.37	121	0.00	0.0939	2	4	3 M
1.858674	48.9674	8.23	186	0.00	0.2000	1	8	1 M
1.832592	49.7112	4.69	106	0.00	0.0939	7	2	0
1.650655	55.6357	6.19	140	0.00	0.1700	2	8	2 M
1.631526	56.3458	5.88	133	0.00	0.0100	4	5	3 M

6 Abkürzungen

abs.	absolut	IR	Infrarotspektroskopie
A	Absorption (Extinktion)	i. Vak.	im Vakuum
Ar	Aryl	ki	Ketimin
Az	Aziridin	M	Molekülpeak
Ber.	berechnet	Me	Methyl
Bu	Butyl	<i>m</i> NBA	<i>meta</i> -Nitrobenzylalkohol
Bz	Benzyl	MS	Massenspektroskopie
bzw.	beziehungsweise	NMR	Kernresonanzspektroskopie
ca.	circa	o. g.	oben genannte
Cp	Cyclopentadienyl	Ph	Phenyl
d. h.	das heißt	RT	Raumtemperatur
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	s.	siehe
DEI	Direct Electron Ionisation	TFO	Trifluormethansulfonat
EI	Electron Ionisation	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethyl	THT	Tetrahydrothiophen
FAB	Fast Atom Bombardement	VE	Valenzelektronen
Fc	Ferrocen	vgl.	vergleiche
Gef.	gefunden	z. B.	zum Beispiel
h	Stunden	Zers.	Zersetzung

IR-Spektren:

v	Valenzschwingung	s	stark
δ	Deformationsschwingung	vs	sehr stark
γ	„out of plane“-Schwingung	br	breit
w	schwach	m	mittel

NMR-Spektren:

δ	chemische Verschiebung	m	Multiplett
s	Singulett	d	Dublett
t	Triplett	q	Quartett
br	breit		

7 Literaturverzeichnis

- ¹ G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Oxford **1995**.
- ² G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.), „Ligands“, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, 2, 1 - 1179.
- ³ A. F. Holleman – N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter Verlag, Berlin - New York, **1995**, 1209 - 1210.
- ⁴ Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1992**, 370 - 605.
- ⁵ S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, 21, 2664 - 2669.
- ⁶ S. Gabriel, C. F. v. Hirsch, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 2747 - 2751.
- ⁷ M. Marckwald, O. Frobenius, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 3544 - 3558.
- ⁸ S. Gabriel, H. Ohle, *Chem. Ber.* **1917**, 550, 804 - 818.
- ⁹ (a) 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;
(b) G. Sosnovsky, M. Konieczny, *Synthesis* **1978**, 583 - 585;
(c) D. F. V. Lewis, *Xenobiotika* **1989**, 19, 341 - 356.
- ¹⁰ J. A. Katzenellenbogen, K. E. Carlson, D. F. Heiman, D. W. Robertson, L. L. Wei, B. S. Katzenellenbogen, *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 3487 - 3495.
- ¹¹ A. V. Eremeev, I. B. Solodin, F. D. Polyak, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1980**, 1350; engl. 1023.
- ¹² M. Kasai, M. Kono, *Synlett* **1992**, 778 - 790.
- ¹³ (a) P. L. Fishbein, H. Kohn, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 1767 - 1773;
(b) G. Sosnovsky, N. U. M. Rao, M. Uma, S. W. Li, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 2225 - 2230.
- ¹⁴ L. Jia, E. Ding, W. R. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, 1436 - 1437.
- ¹⁵ W. Hieber, R. Wiesboeck, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1146 - 1155.
- ¹⁶ T. B. Jackson, J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 355 - 360.
- ¹⁷ T. B. Jackson, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 398 - 401.
- ¹⁸ H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 371, 229 - 236.
- ¹⁹ R. W. Kiser, T. W. Lapp, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 401 - 404.
- ²⁰ C. A. Root, J. W. Allison, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2791 - 2792.

- ²¹ J. Scherzer, P. K. Phillips, L. B. Clapp, J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 847 - 851.
- ²² R. Höfer, W. Beck, A. Engelmann, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2590 - 2600.
- ²³ W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87 - 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 77.
- ²⁴ W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemöller, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 167 - 179.
- ²⁵ W. Beck, W. Danzer, A. T. Liu, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 511 - 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 495 - 496.
- ²⁶ A. T. Liu, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 91 - 96.
- ²⁷ W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1566 - 1572.
- ²⁸ G. A. Jones, L. J. Guggenberger, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 900 - 902.
- ²⁹ R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 293 - 300.
- ³⁰ R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, F. Benetollo, G. Bombieri, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 327 - 337.
- ³¹ (a) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691 - 2698;
(b) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699 - 2705.
- ³² (a) L. Zanutto, R. Bertani, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3265 - 3268;
(b) R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, F. Benetollo, G. Bombieri, T. J. Castilho, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 175 - 187.
- ³³ R. Bertani, M. Mozzon, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809 - 2815.
- ³⁴ B. L. Lin, C. R. Clough, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2890 - 2891.
- ³⁵ H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26b*, 476 - 478.
- ³⁶ T. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 391 - 396.
- ³⁷ S. v. Beckerath, I.-P. Lorenz, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51B*, 959 - 962.
- ³⁸ R. B. Cheikh, R. Chaabouni, M. C. Bonnet, F. Dahan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 185 - 192.
- ³⁹ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner Verlag **1993**, 450 ff.
- ⁴⁰ (a) M. Öhm, A. Schulz, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2623 - 2629;
(b) K. Polborn, K. Severin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 759 - 764;
(c) K. Polborn, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1187 - 1192;
(d) K. Severin, S. Mihan, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 339 - 346.

- ⁴¹ A. C. da Silva, H. Piotrowski, P. Mayer, K. Polborn, K. Severin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2960 - 2963.
- ⁴² (a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573 - 2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416 - 2419;
(b) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758 - 2767.
- ⁴³ (a) G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17 - 33;
(b) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405 - 1421;
(c) St. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927 - 942.
- ⁴⁴ U. Hübschmann, E. Links, *Tabellen zur Chemie, 2. Auflage*, Handwerk und Technik Verlag, 62.
- ⁴⁵ D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold, London **1967**.
- ⁴⁶ (a) A. Grohmann, H. Schmidbaur, *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, J. L. Wardell), Pergamon Press, **1995**, *3*, 1 - 56;
(b) H. Schmidbaur, *Naturw. Rdsch.* **1995**, *48*, 443 - 451;
(c) D. Thompson, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 111 - 118.
- ⁴⁷ G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407 - 4409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4237 - 4239.
- ⁴⁸ L. Jaenicke, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 272 - 273.
- ⁴⁹ J. Schwank, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 2 - 10.
- ⁵⁰ A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382 - 2385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2285 - 2288.
- ⁵¹ A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553 - 11554.
- ⁵² W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* **1962**, *21*, 511 - 527.
- ⁵³ (a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405 - 6406;
(b) T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999 - 2012;
(c) A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649 - 1664;
(d) P. F. Hughes, S. H. Smith, J. T. Olson, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5799 - 5802.
- ⁵⁴ Y. Dohta, M. Kodaka, T. Okada, K. Okamoto, H. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 5 - 7.
- ⁵⁵ T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhar, M. L. Tobe, *Chem.-Biol. Interact.* **1972**, *5*, 415 - 424.

- ⁵⁶ J. C. Barnes, J. Iball, T. J. R. Weakley, *Acta. Cryst. Sect. B* **1975**, *31*, 1435 - 1437.
- ⁵⁷ W. Hernderson, A.G. Oliver, B.K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 84 - 89.
- ⁵⁸ R. Wilberger, *Diplomarbeit Universität München* **1999**.
- ⁵⁹ B. Aechter, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 43 - 54.
- ⁶⁰ A. Geißelmann, *Dissertation Universität Karlsruhe (TH)* **1998**.
- ⁶¹ B. Pilawa, M. T. Kelemen, S. Wanka, A. Geißelmann, A. L. Barra, *Europhys. Lett.* **1998**, *43*, 7 - 12.
- ⁶² M. A. Bolcar, S. M. J. Aubin, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, 1485 - 1486.
- ⁶³ J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andreas, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1667 - 1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1605 - 1610.
- ⁶⁴ S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746 - 7754.
- ⁶⁵ A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873 - 5874.
- ⁶⁶ I.-P. Lorenz, S. v. Beckerath, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 645 - 650.
- ⁶⁷ E. Lippert, H. Prigge, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1963**, *67*, 415.
- ⁶⁸ W. Danzer, *Dissertation Universität München* **1976**.
- ⁶⁹ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- ⁷⁰ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner Verlag **1993**, 253 ff.
- ⁷¹ (a) A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, *Chemie unserer Zeit*, **1998**, *32*, 6 - 14;
(b) D. Enders, K. Breuer, J. H. Teles, K. Ebel, *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 397 - 399;
(c) A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913 - 921;
(d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39 - 91.
- ⁷² (a) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 139 - 159;
(b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185 - 214;
(c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12 - 22;

- (d) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256 - 2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162 - 2187.
- (e) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791 - 794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725 - 728.
- ⁷³ M. M. Singh, R. J. Angelici, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 163; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 184 - 192.
- ⁷⁴ (a) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 57 - 63;
(b) S.-J. Wang, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 157 - 167.
- ⁷⁵ F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, *16*, 763 - 769.
- ⁷⁶ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie **1983**.
- ⁷⁷ U. Schubert, K. Ackermann, P. Rustenmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 323 - 334.
- ⁷⁸ M. J. Webb, M. J. Bennett, L. Y. Y. Chan, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5931 - 5932.
- ⁷⁹ W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 556 - 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 526 - 527.
- ⁸⁰ V. G. Albano, G. Ciani, M. Freni, P. Romiti, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 259 - 264.
- ⁸¹ P. M. N. Low, Y. L. Yong, Y. K. Yan, T. S. A. Hor, S.-L. Lam, K. K. Chan, C. Wu, S. C. F. Au-Yeung, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1369 - 1375.
- ⁸² B. Aechter, *Dissertation Universität München* **1998**.
- ⁸³ G. G. Aleksandrov, V. V. Derunov, A. A. Johansson, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 367 - 371.
- ⁸⁴ J. C. Barrick, M. Fredette, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 317 - 323.
- ⁸⁵ R. J. Shaver, D. P. Rillema, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4101 - 4107.
- ⁸⁶ G. Lente, X. Shan, I. A. Guzei, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3572 - 3576.
- ⁸⁷ B. R. Cameron, G. J. Bridger, K. P. Maresca, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3928 - 3930.
- ⁸⁸ C. Ochs, F. E. Hahn, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2193 - 2199.
- ⁸⁹ W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3875 - 3880.
- ⁹⁰ T. Bollwein, *Dissertation Universität München* **2001**.

- ⁹¹ F. Hintermaier, F. Kühlwein, C. Robl, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 829 - 836.
- ⁹² (a) D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 293;
(b) B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth, *Comprehensive Coordination Chemistry (Pergamon Press, Oxford)* **1987**, *2*, 99 - 118;
(c) P. Legzdins, *Can. Chem. News* **1990**, 19;
(d) J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339 - 406;
(e) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *14*, 317 - 355.
- ⁹³ (a) A. Trovati, P. Uguagliati, F. Zingales, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 851 - 853;
(b) D. Gusev, A. Llamazares, G. Artus, H. Jacobsen, H. Berke, *Organometallics*, **1999**, *18*, 75 - 89;
(c) M. Schweiger, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 203 - 210;
(d) D. Veghini, S. E. Nefedov, H. Schmalle, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 117 - 134.
- ⁹⁴ J. R. Norton, G. Dolcetti, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 485 - 487.
- ⁹⁵ J.-L. Liang, J.-S. Huang, Z.-Y. Zhou, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2306 - 2317.
- ⁹⁶ (a) P. Jaitner, K. Jäger, A. Dorfer, K.-E. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 173 - 176;
(b) P. Jaitner, K. Wurst, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 95 - 98;
(c) P. Jaitner, C. Rieker, K. Wurst, *Chem. Commun.* **1997**, 1245 - 1246;
(d) P. Jaitner, J. Veciana, C. Sporer, H. Kopacka, K. Wurst, D. Ruiz-Molina, *Organometallics* **2001**, *20*, 568 - 571.
(e) P. Jaitner, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 337 - 342;
(f) P. Jaitner, W. Huber, G. Huttner, O. Scheidsteger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C1 - C5.
- ⁹⁷ C. Romming, H. J. Talberg, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2246 - 2248.
- ⁹⁸ E. Bauer, *Skriptum zur Vorlesung 131 015 (Physik II) an der TU Wien* **2000**, 61 - 62.
- ⁹⁹ <http://www.eureca.de/german/ccdsensor/sony/color.html>
- ¹⁰⁰ „Trocknen im Labor“, Broschüre aus der Reihe „Reagenzien“ der Firma Merck, Darmstadt.

- ¹⁰¹ T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 871 - 872.
- ¹⁰² R. Appel, R. Kleinstück, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 5 - 12.
- ¹⁰³ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage **1981**, 1969 - 1970.
- ¹⁰⁴ W. Beck, W. Hieber, G. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *308*, 23 - 32.
- ¹⁰⁵ N. Flitcroft, J. M. Leach, F. J. Hopton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 137 - 143.
- ¹⁰⁶ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage **1981**, 1951 - 1952.
- ¹⁰⁷ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage **1981**, 1869 - 1870.
- ¹⁰⁸ M. Hudeček, Š. Toma, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 147 - 151.
- ¹⁰⁹ (a) C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730 - 1735;
(b) F. G. Mann, A. F. Wells, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1828 - 1836.
- ¹¹⁰ J. A. McCleverty, M. M. M. da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2571 - 2574.
- ¹¹¹ P. Legzdins, J. T. Malito, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1875 - 1878.
- ¹¹² G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Auflage **1981**, 1886 - 1887.
- ¹¹³ R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 927 - 932.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert als Posterbeitrag bei folgenden Tagungen:

R. Wilberger, I.-P. Lorenz, S. v. Beckerath, „*The Formation of Five-Membered Rings by Ring-Opening of Aziridines*”, Saarbrücken, 23.-28. Juli **2000**, The 9th International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS IX.).

R. Wilberger, I.-P. Lorenz, „*Tricyclische zweikernige Rhenium-Komplexe*”, Würzburg, 23.-29. September **2001**, GdCh Jahrestagung Chemie.

R. Wilberger, I.-P. Lorenz, „*Reactivity of Aziridines Towards Transition Metal Complexes*”, München, 7.-10. April **2002**, AGICHEM, 6th International Conference on Inorganic Chemistry.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Roland Wilberger
Geburtsdatum: 20.04.1970
Geburtsort: Traunstein / Oberbayern
Eltern: Wolfgang Wilberger
Waltraud Wilberger
Familienstand: geschieden seit 09.05.1996

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschole Traunstein
1980 - 1989 Chiemgau Gymnasium Traunstein
1989 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1989 - 1990 Gebirgsflugabwehrregiment 8 in Traunstein

Berufsausbildung

1990 - 1993 Ausbildung zum Chemielaboranten bei Wacker Chemie GmbH,
Burghausen

Hochschulstudium

WS 1993/94 Diplomstudiengang Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität
1996 Diplom-Vorprüfung
1998 Diplom-Hauptprüfung
Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. I.-P. Lorenz:
*Mono-, Bis- und Trisaziridin-Komplexe einiger
Übergangsmetalle*
Mai 1999 - Jan. 2002 Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. I.-P. Lorenz:
*Komplexchemische Umsetzungen mit N-Donoren:
Aziridine und Aminoalkohole*
April 2002 Promotionsprüfung

Berufliche Tätigkeit

Juli 1993 - Okt. 1993 Chemielaborant bei Wacker Chemie GmbH, Burghausen
WS 1998/99 Wissenschaftliche Hilfskraft
seit Mai 1999 Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Angestellter
im Department Chemie